

Survey polychlooralkanen (korte keten)

M. Hoek-van Nieuwenhuizen, T. Rusina, J.M. van Hesseligen

Rapport C110/08

Institute for Marine Resources and Ecosystem Studies

Wageningen **IMARES**

Vestiging IJmuiden

Opdrachtgever: Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit
Postbus 20401
2500 EK Den Haag

Publicatiedatum: April 2009

- Wageningen **IMARES** levert kennis die nodig is voor het duurzaam beschermen, oogsten en ruimte gebruik van zee- en zilte kustgebieden (Marine Living Resource Management).
- Wageningen **IMARES** is daarin de kennispartner voor overheden, bedrijfsleven en maatschappelijke organisaties voor wie marine living resources van belang zijn.
- Wageningen **IMARES** doet daarvoor strategisch en toegepast ecologisch onderzoek in perspectief van ecologische en economische ontwikkelingen.

© 2009 Wageningen **IMARES**

Wageningen is geregistreerd in het Handelsregister Amsterdam nr. 34135929, BTW nr. NL 811383696B04.

De Directie van Wageningen IMARES is niet aansprakelijk voor gevolgschade, noch voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van Wageningen IMARES; opdrachtgever vrijwaart Wageningen IMARES van aanspraken van derden in verband met deze toepassing.

Dit rapport is vervaardigd op verzoek van de opdrachtgever hierboven aangegeven en is zijn eigendom. Niets uit dit rapport mag weergegeven en/of gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier gebruikt worden zonder schriftelijke toestemming van de opdrachtgever.

A_4_3_1-V5

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	3
Samenvatting	4
1. Inleiding.....	5
1.1 Productie en gebruik	5
1.2 Bioaccumulatie	5
1.3 Toxiciteit	6
1.4 Normstelling.....	6
1.5 Historie van analysemethoden.....	6
1.6 Historische gehalten in vis	7
2. Door IMARES ontwikkelde methode	8
2.1 Werkwijze.....	8
2.2 Gebruikte apparatuur en instellingen.....	8
2.3 Kwaliteitsborging	8
3. Resultaten in biota met nieuwe IMARES methode	9
4. Conclusies.....	9
5. Aanbevelingen.....	10
Referenties	11
Verantwoording	13

Samenvatting

Chloorparaffines (polychlooralkanen, PCA's) zijn sterk accumulerend (vergelijkbaar en zelfs sterker dan de PCB's, afhankelijk van de ketenlengte) in biota. Gehalten in vis in historische buitenlandse studies (gegevens uit artikelen vanaf 1980 tot 2001) variëren van 82 (vis uit Atlantische Oceaan)-3700 (tarbotlever) $\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis.

Herhaalde blootstelling aan deze stoffen leidt bij proefdieren tot lever-, nier- en schildkliertoxiciteit waarbij de toxiciteit het grootst is bij de kortketenige, hoog gechloreerde verbindingen. Bij langdurige blootstelling resulteert dit in lever- en schildkliertumoren, maar de stoffen zijn niet genotoxisch. Door de WHO is daarom een TDI voor chronische blootstelling vastgesteld van 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lg/dag.

Vrij recent (september 2007) heeft de Europese Commissie een voorstel gedaan voor het afleiden en toepassen van normen voor biota, zwevend stof en sediment voor prioritaire en stroomgebiedsrelevante stoffen, waaronder PCA's (C_{10} - C_{13} , korte keten). De concept KRW-norm voor biota voor deze stof is vastgesteld op 16600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ versgewicht. Deze milieukwaliteitsnorm voor polychlooralkanen is afgeleid van de Factsheets van het Fraunhofer Instituut.

Het PCA mengsel (meer congenere en isomeren) is ingewikkelder dan b.v. het PCB mengsel, hetgeen nauwkeurige analyse moeilijk maakt vanwege moeilijke scheiding en kwantificatie. De middelen voor kwaliteitscontrole van de analyse zijn beperkt en ringonderzoeken of CRM's zijn niet structureel voorhanden. Data moeten daarom met voorzichtigheid geïnterpreteerd worden. Op basis van de beperkte hoeveelheid data en de toxiciteit van deze stoffen lijkt er voldoende marge te bestaan tussen blootstelling en de gehalten waarbij effecten optreden.

Een beperkte inventariserende survey m.b.t. PCA's (C_{10} - C_{13} , korte keten) is in 2008 uitgevoerd met een door IMARES recent ontwikkelde methode. De uit deze survey verkregen resultaten van diverse onderzochte Nederlandse visserijproducten, variëren voor PCA's (C_{10} - C_{13} , korte keten) van <5 tot 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ versgewicht en van <173 tot 550 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis (zie tabel 2).

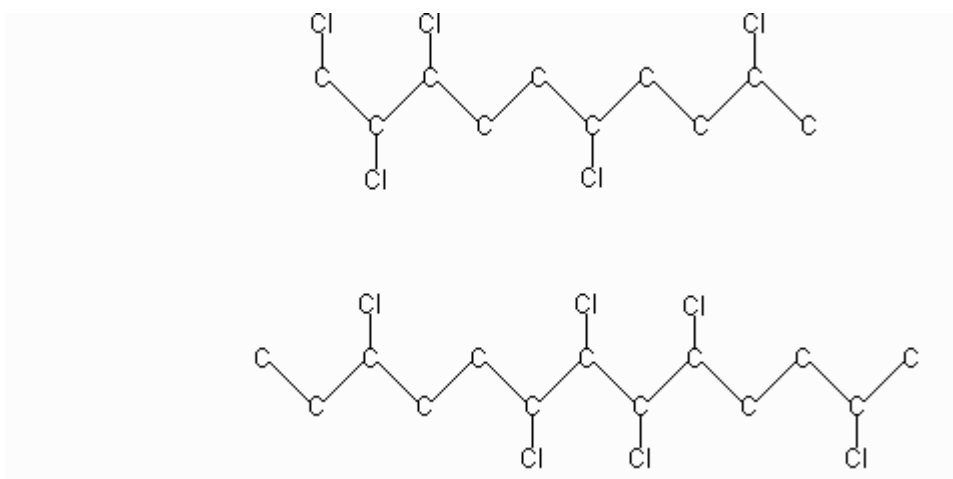
De gehalten in de onderzochte biota liggen daarmee ver onder de concept KRW-norm (ca. een factor 200).

1. Inleiding

Door Hoogenboom et al. is in 2003 een gezamenlijk RIKILT/toenmalig RIVO rapport uitgebracht waarin verschillende contaminanten in vis- en visproducten, o.a. de chloorparaffines, behandeld zijn. De tekst uit dit hoofdstuk is afkomstig uit dit rapport.

1.1 Productie en gebruik

Chloorparaffines (aangeduid met PCA's) zijn mengsels van polygechloreerde lineaire alkanen die geproduceerd worden door reactie van chloor met paraffinefracties uit petroleumdestillaten. De lengte van de alkylketen varieert bij commerciële producten van C10 tot C30 en het chloorgehalte varieert tussen 40 en 70%. Ook de plaats van de chlooratomen aan de keten varieert. Er zijn meer dan 200 chloorparaffines commercieel geproduceerd. Op grond van de chemische structuur wordt een onderverdeling gemaakt in zes subgroepen aan de hand van de ketenlengte (kort C10-13, middellang C14-17 en lang C18-30) en het chloorgehalte (30-70%). Gechloreerde paraffines worden toegepast bij de productie van polyvinylchloride (PVC)-plastics, bij de metaalbewerking, als hoge druk smeermiddel en als vlamvertragers en additieven in plastics, verven en coatings (WHO/IPCS, 1996; Serrone et al., 1987). In Nederland zijn voor zover bekend geen PCA's geproduceerd, maar de wereldproductie in 1985 is geschat op 300.000 ton (Slooff et al., 1992).



Figuur 1. Structuurformules van twee korte keten chloorparaffines ($C_{10}H_{17}Cl_5$ and $C_{13}H_{22}Cl_6$).

1.2 Bioaccumulatie

PCA's zijn erg persistent, maar een zekere mate van biodegradatie kan voorkomen (Muir et al., 2000; Poremski et al., 2001). PCA's zijn erg lipofiel, met log Kow's van 4,4-8,7, 5,5-9,0 en 7,9-12,7 voor de SCCA, MCCA en LCCAs, respectievelijk (Muir et al., 2000; Poremski et al., 2001). Bioconcentratiefactoren (BCF's) in marine mosselen bedragen 24.800-40.900, 2.100-2.900 en 200-1.200, respectievelijk (Poremski et al., 2001). In laboratoriumexperimenten is bioaccumulatie en biomagnificatie vastgesteld in regenboogforel (Fisk et al., 2000). In deze studie is eveneens vastgesteld dat enige biotransformatie plaatsvindt en dat verwijdering optreedt met halfwaardetijden van 26-91 dagen.

1.3 Toxiciteit

Bij proefdieren is de acute orale toxiciteit van chloorparaffines gering. Volgens beperkt onderzoek in proefdieren zijn bij herhaalde toediening de lever, nier en schildklier de belangrijkste doelwitorganen voor toxiciteit. De toxiciteit is het grootst bij de kortketenige, hoog gechlorideerde verbindingen. Reproductietoxiciteit (schade aan de nakomelingen) is alleen gerapporteerd voor deze groep chloorparaffines. Er zijn geen aanwijzingen voor genotoxiciteit (DNA schade). Er zijn geen gegevens over de toxiciteit bij de mens na orale blootstelling (WHO/IPCS, 1996).

Door het "National Toxicology Programme" (NTP) in de Verenigde Staten zijn in 1986 toxiciteitstudies bij ratten en muizen uitgevoerd met twee chloorparaffines, namelijk een C12-verbinding met 60% chloor (C12; 60%) en een C23-verbinding met 43% chloor (C23; 43%) (Bucher et al., 1987). Bij de C12; 60%-verbinding werd bij hoge doseringen lever- en niertoxiciteit gezien bij 13 weken blootstelling. In carcinogeniteitstudies met ratten en muizen resulteerde blootstelling aan de C12; 60%-verbinding in een verhoogd voorkomen van lever- en schildkliertumoren (NTP, 1986a). Bij de C23; 43%-verbinding werd in de 13-weken studies bij hoge doseringen alleen bij de vrouwelijke ratten (niet bij muizen) een granulomateuze leverontsteking gezien. In het carcinogeniteitsonderzoek met deze verbinding werd bij vrouwelijk ratten een geringe toename van feochromocytomen in het bijniermerg en bij mannelijke muizen een duidelijke toename van maligne lymfomen gezien (NTP, 1986b).

Op grond van deze bevindingen heeft de "International Agency for Research on Cancer" (IARC) van de Wereld Gezondheidsorganisatie (WHO) in 1990 gechlorideerde paraffines met een gemiddelde ketenlengte van C12 en een gemiddeld chloorgehalte van 60% geclassificeerd als mogelijk carcinogeen voor de mens. De gegevens waren ontoereikend om een conclusie te trekken ten aanzien van andere chloorparaffines (IARC, 1990).

In 1987 werd een serie toxiciteitstudies gepubliceerd met vier chloorparaffines, namelijk een kortketenige verbinding (C10-13; 58%), een middellange verbinding (C14-17; 52%) en twee langketenige verbindingen (C20-30; 43% en C22-26; 70%). Lever en nieren waren bij de rat de doelwitorganen voor toxiciteit. De kortketenige C10-13; 52% en de middellange C14-17; 52% verbindingen waren het meest toxisch. Deels wordt dit vermoedelijk veroorzaakt doordat de langketenige verbindingen minder goed via de darm worden opgenomen. Blootstelling gedurende 90 dagen aan de langketenige C20-30; 43% verbinding resulteerde alleen bij vrouwelijke ratten in multifocale granulomateuze hepatitis (Serrone et al., 1987). In een 13-wekenstudie bij de rat met een middellang chloorparaffine (C14-17; 52%) werd lever-, nier- en schildkliertoxiciteit gezien (Poon et al., 1995).

1.4 Normstelling

De WHO heeft voor kortketenige chloorparaffines een "Tolerable Daily Intake" (TDI) afgeleid van 100 µg/kg lg/dag op basis van een "No-Observed-Adverse-Effect-Level" (NOAEL) van 10 mg/kg lg/dag voor een toename van het relatief lever- en niergewicht en het voorkomen van lever- en schildklierhypertrofie in een 13-wekenstudie bij de rat en een veiligheidsfactor 100. Voor chronische blootstelling geeft de WHO een norm aan van 11 µg/kg lg/dag rekening houdend met de niet-genotoxisch carcinogene werking in proefdieren (WHO/IPCS, 1996). De WHO heeft voor middellange chloorparaffines eveneens een TDI afgeleid van 100 µg/kg lg/dag op basis van een NOAEL van 10 mg/kg lg/dag voor een toename van het relatief lever- en niergewicht bij de rat en een veiligheidsfactor 100 (WHO/IPCS, 1996). Ook voor langketenige chloorparaffines heeft de WHO een TDI afgeleid van 100 µg/kg lg/dag op basis van een "Low-Observed-Adverse-Effect-Level" (LOAEL) van 100 mg/kg lg/dag voor een toename van het relatief levergewicht en het voorkomen van multifocale granulomateuze hepatitis bij de rat en een veiligheidsfactor 1000 (WHO/IPCS, 1996).

Vrij recent (september 2007) heeft de Europese Commissie een voorstel gedaan voor het afleiden en toepassen van normen voor biota, zwevend stof en sediment voor prioritaire en stroomgebiedsrelevante stoffen, waaronder PCA (C10-C13, korte keten). De concept KRW-norm voor biota voor deze stof is vastgesteld op 16.600 µg/kg versgewicht.

1.5 Historie van analysemethoden

De analyse van PCA's is vergelijkbaar met de analyse van andere gehalogeneerde verontreinigingen. De analyse start met extractie van de lipidenfractie (met daarin de PCA's), gevolgd door verwijdering van lipiden met GPC of oxidatie met geconcentreerd zwavelzuur (Muir et al., 2000). Enkele auteurs, geciteerd in Muir et al. (2000),

benadrukken geen aluminiumoxide clean-up te gebruiken omdat dit dehydrochlorering van de PCAs tot gevolg kan hebben hetgeen leidt tot gedeeltelijk uiteenvallen van de PCA's en derhalve een fout in de analyse. Technische PCA mengsels bestaan uit 10.000en congenere en het scheiden van alle individuele congenere met een enkele GC kolom is onmogelijk, zelfs met multidimensionale GC. Daarom zijn er methodes ontwikkeld die de som van korte-, midden- en lange-keten PCA's bepalen, gebaseerd op vergelijking met een van de technische mengsels (Muir et al., 2000). Als technische mengsels worden gebruikt die niet overeenkomen met het patroon in het monster, dan reduceert dit de kwaliteit van de data (Coelhan et al., 2000) en daarom moeten data als semi-kwantitatief geïnterpreteerd worden. De kwaliteit van de gerapporteerde data vermindert eveneens door interferenties van andere componenten in het extract zoals toxafeen en organochloorpesticiden (OCPs) in combinatie met niet-selectieve detectie (Total Ion Current (TIC)-MS). Specifieke informatie over homologe groepen (b.v. C18 PCA's) kan worden verkregen door detectie met HRMS. (Muir et al., 2000).

Tomy et al. (1999b) hebben een ringtest voor de kwantificering van korte keten PCA's georganiseerd. De resultaten van de 7 deelnemende laboratoria toonden dat een theoretische waarde van een standaardoplossing tot 150% overschat werd. De RSD van een visextract was 27 en 47%, hetgeen redelijk goed is, gegeven het feit dat er geen betrouwbare standaarden verkrijgbaar zijn (Tomy et al., 1999b). Er zijn geen CRM's beschikbaar voor de analyse van PCA's. Het National Institute for Standards and Technology (NIST) heeft wel PCA's bepaald in Standard Reference Materials (SRM's) (Muir et al., 2000), maar deze hebben niet de status van een CRM en kunnen niet als zodanig gebruikt worden.

1.6 Historische gehalten in vis

De beschikbare historische data over PCA gehalten in vis zijn erg beperkt en betreft voornamelijk buitenlandse data van korte keten PCA's in vis (zie Tabel 1). Grofweg variëren gehalten van korte keten PCA's in visvlees van ca. 100 tot 1700 µg/kg op vetbasis. In de levers van tarbot uit Noorwegen zijn gehalten aangetroffen van 226 tot 3700 µg/kg op vetbasis.

Wegens de beperkte data kunnen geen conclusies worden getrokken over contaminatie in relatie tot vissoort, vetgehalten en de locaties waar de vis gevangen is. Daarnaast moeten historische data met grote voorzichtigheid behandeld worden vanwege het gebrek aan goede calibratiemogelijkheden en selectieve detectie.

Tabel 1. Historische gehalten PCAs in biota (µg/kg) uit het buitenland

Herkomst	Jaar	Soort	Conc.	basis	Klasse	Referentie
UK	onbekend	schol, steenbolk, snoek	<0.05-200	versgewicht		Campbell et al., 1980
		mossel	0.1-12000*		C10-C20	
		schol, steenbolk, snoek	<0.05-200		C20-C30	
		mossel	<0.1-100*			
Turkije, Zee van Marmara		blue fish	405	vetbasis	C10-C13	Coelhan et al., 2000
		koornaar vis	332			
Middellandse zee		sardien	903			
Atlantische oceaan		zeeduivel	206			
		kabeljauw	170			
		haai	417			
		tong	207			
Noordzee		haring	805			
Noorwegen	onbekend	forel, Arctische beekforel	108-1692	vetbasis	C10-C13	Borgen et al., 2001
		tarbotlever	226-3700			
USA, Detroit river/Erie meer		baars	82		C14-C17	Tomy et al., 1999a
		meerval	904			

* mossel dichtbij afwatering van PCA productiebedrijf

2. Door IMARES ontwikkelde methode

Door IMARES is recent een methode ontwikkeld voor de bepaling van de korte keten PCA's: (C_{10} - C_{13}).

Deze methode is wetenschappelijk zeer vernieuwend.

Hoewel de analyse van chlooralkanen langer beschikbaar is (ook bij andere laboratoria), kan die oude methode minder goed kwantificeren en zeker geen aparte congenere onderscheiden. De recent ontwikkelde methode kan onderscheid maken tussen aanwezige groepen congenere.

2.1 Werkwijze

De clean-up methode die wordt gebruikt is volgens Reth (2005). Een hoeveelheid vis met maximaal 5 gram vet wordt gehomogeniseerd en gedroogd met natriumsulfaat. De interne standaard voor recovery ^{13}C -trans chloordaan wordt toegevoegd en er wordt gesoxhlet met hexaan/DCM (1:1). Het vet wordt verwijderd met silica gel/zwavelzuur (44 %). Daarna wordt het extract gefractioneerd met florisil/1.5 % water voor verwijdering van storende componenten zoals PCB's en toxafenen.

De injectiestandaard CB 112 wordt toegevoegd aan het eindextract. Het extract wordt geïnjecteerd op een GC-NCI-MS met een 15 m DB-5 kolom. De som voor de korte-keten PCA's wordt gerapporteerd: (C_{10} - C_{13}).

2.2 Gebruikte apparatuur en instellingen

De metingen worden uitgevoerd met HP 6890 GC-ECNI-LRMS (Hewlett Packard, USA) apparatuur met een DB-5, crosslinked 5%-phenyl-95%-methylpolysiloxane (15 m, 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film) kolom en een Split/splitless (splitless time 1.5 min.) injector.

Als dragergas wordt helium gebruikt, bij constante flow van 0.9 ml/min. en voorkeurdruk van 10 kPa. Het injectievolume bedraagt 2 μ l bij een temp. van 275°C.

Het volgende temperatuurprogramma wordt gebruikt: 90°C, 2 min. op deze temp. houden, daarna de temp. verhogen met 10°C/min. tot 280°C, 20 min. op deze temp. houden.

De temperatuur van de transferline wordt hierbij gehouden op 280°C.

Er wordt gemeten in de ECNI mode, met 10% ammoniak (99.99% zuiverheid) als reagens gas (1.75 ml/min.).

De Cl gas druk in de ionisatiebron bedraagt $1.8 \cdot 10^{-4}$ Torr bij een temperatuur van de bron van 150°C.

Het electron energy niveau bedraagt 70 eV bij een stroomsterkte van 50 μ A.

De temperatuur van de Quadrupole wordt gehouden op 100°C.

De calibratie van de MS geschiedt bij de volgende massa's: m/z 185, 351, 449, gebruik makend van perfluoro-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxidodecane

De Dwell times worden ingesteld op 30 ms.

Voor de integratie wordt gebruik gemaakt van MS-chemstation software.

Voor iedere groep van PCA-congenere wordt het signaal van twee van de meest abundante isotopen van de $[M-Cl]^+$ ionen gemeten in selected ion monitoring mode.

2.3 Kwaliteitsborging

De oude methode die door laboratoria gehanteerd werd geeft fouten van meer dan 100%, aangezien niet goed gekwantificeerd kon worden. De methode die IMARES recent heeft ontwikkeld geeft kwantificeringsfouten die binnen de 30% vallen, afhankelijk van de correlatie van de relatieve totale responsfactor en de mate van chlorering. Deze nieuwe methode van kwantificeren, die compenseert voor verschillen in responsfactoren, levert dus een aanzienlijke verbetering op. De detectielimiet van deze methode is 1 ng/ μ l in de meetoplossing, hetgeen neerkomt op ca. 5-25 ng/g op productbasis bij resp. magere en vette vis, de lineariteit van de detector laat een correlatiecoëfficiënt zien van > 0.9 bij een bereik van 100 ng en recoveries liggen tussen de 70 en 90 %. Referentiemateriaal voor de analyse van PCA's bestaat niet, maar de reproduceerbaarheid van een intern referentiemateriaal (aal afkomstig van Maas Eijsden) bedraagt 10 %, evenals voor de spike.

3. Resultaten in biota met nieuwe IMARES methode

In tabel 2 zijn de resultaten weergegeven van gehalten aan PCA's (C₁₀-C₁₃, korte keten) in diverse Nederlandse visserijproducten, verkregen met de recent ontwikkelde methode bij IMARES (Rusina et. al., in press).

Tabel 2. Resultaten PCA survey IMARES

LIMSnr.	Vissoort	PCA's (C ₁₀ -C ₁₃ , korte keten) in µg/kg vers gewicht	Vet (%)	PCA's (C ₁₀ -C ₁₃ , korte keten) in µg/kg op vetbasis	Som TEQ [ub] in ng/kg vers gewicht
2007/1088	Aal, kweek Etten-Leur	80	32	250	1.93
2007/1065	Zalm, kweek Noorwegen	29	9.3	310	1.10
2007/0588	Tarbot, Bruine Bank	11	2.0	550	1.09
2007/1067	Zeeduivel	<5	0.54	<930	0.23
2007/1069	Tonijn, Azië	<10	0.87	<1200	0.23
2008/0343	Schol, Centrale Noordzee	<5	0.82	<610	0.46
2008/0345	Haring, Centrale Noordzee	<10	2.1	<470	0.95
2008/0347	Schelvis, Noordelijke Noordzee	<5	0.61	<820	0.25
2008/0349	Makreel, Westen Shetlands	48	10.9	440	5.30
2008/0402	Heek, Zuid-West Ierland	7	1.7	410	0.65
2008/0430	Kabeljauw, Zuidelijke Noordzee	<5	0.63	<800	0.38
2008/0540	Aal, Ketelmeer (achter de dijk)	<13	7.5	<180	4.80
2008/0564	Aal, IJsselmeer Lemmer	<12	14.1	<85	5.10
IRM aal (n=9)	Aal, Maas Eijsden	61.5 ± 13.5			

Gehaltes op productbasis in vette vis waren duidelijk hoger dan die in magere vis (het hoogst in kweekaal). Dit betreft zowel vis uit zoetwater als zoutwater. Echter op vetbasis valt op dat gehalten in zeevis het hoogst zijn. Bij paling varieerden de gehalten nogal afhankelijk van de locatie. Er lijkt geen relatie te bestaan met TEQ-waarden, behalve dat de TEQ-waarden in vette vis ook hoger zijn dan in magere vis. De omvang van de studie is echter beperkt en laat geen harde conclusies toe.

4. Conclusies

De resultaten in diverse onderzochte Nederlandse visserijproducten (beperkte inventariserende survey), verkregen met een door IMARES recent ontwikkelde methode, variëren voor PCA's (C₁₀-C₁₃, korte keten) van <5 tot 80 µg/kg versgewicht en van <173 tot 550 µg/kg op vetbasis (zie tabel 2).

De gehalten in de onderzochte biota liggen alle ver onder de concept KRW-norm (ca. een factor 200).

5. Aanbevelingen

De omvang van de uitgevoerde survey in 2008 is beperkt geweest, maar omvat wel een gevarieerde keuze van in Nederland geconsumeerde vissoorten. Het verdient aanbeveling om in de toekomst meer monsters te analyseren op de aanwezigheid van PCA's, aangezien de productie van deze stoffen wereldwijd aanzienlijk is en zij zeer sterk accumulerend zijn. De normstelling in 2007 voor chloorparaffines door de Europese Commissie pleit er eveneens voor om PCA's te monitoren.

Voorgesteld wordt om de set, onderzocht in deze survey, uit te breiden met aalmonsters uit het beneden rivieren gebied, zodat verder onderzocht kan worden of en in hoeverre PCA's een relatie vertonen met dioxines of andere POP's.

Verder zijn in deze survey geen mosselen onderzocht. Bij IMARES zijn historische monsters van zowel aal als mosselen aanwezig, zodat een eventuele trend in de loop der jaren voor PCA's bekeken zal kunnen worden voor genoemde soorten.

Ook een mogelijkheid is om de analyse van PCA's vast op te nemen in het monitoringsprogramma voor Nederlandse visserijproducten. Aldus zal ook een trend voor deze stoffen zichtbaar worden in de loop der jaren voor verschillende vissoorten.

Verder zou onderzocht kunnen worden of er bepaalde hotspots te traceren zijn (PCA-productiebedrijven, verhoogde concentraties in sediment) waarbij verwacht wordt dat er verhoogde gehalten aan PCA's in vis aangetroffen zouden kunnen worden. Monsters afkomstig van dergelijke hotspots zouden ook geanalyseerd kunnen worden op PCA's.

Referenties

- Borgen, A. R., M. Schlabach, R. Kallenborn en E. Fjeld (2001). Polychlorinated alkanes in freshwater fish. *Organohalogen Comp.* 52, 75.
- Bucher, J.R., Alison, R.H., Montgomery, C.A., Huff, J., Haseman, J.K., Farnell, D., Thompson, R., Prejean, J.D. (1987). *Fund. Appl. Toxicol.*, 9, 454-468.
- Campbell, I. en G. McConnell (1980). Chlorinated paraffins and the environment. 1. Environmental occurrence. *Environmental Science & Technology* 14(10), 1209-1214.
- Coelhan, M., M. Saraci en H. Parlar (2000). A comparative study of chlorinated alkanes as standards for the determination of C10-C13 polychlorinated paraffines in fish samples. *Chemosphere* 40, 685-689.
- Fisk, A. T., G. T. Tomy, C. D. Cymbalisky en D. C. G. Muir (2000). Dietary accumulation and quantitative structure-activity relationships for depuration and biotransformation of short (C10), medium (C14) and long (C18) carbon-chain polychlorinated alkanes by juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental toxicology and chemistry* 19(6), 1508-1516.
- Hoogenboom, L.A.P., T.H.F. Bovee, D. Kloet, E. de Waal, G. Kleter, S.P.J. van Leeuwen, H. Pieters en J. de Boer (2003). Contaminanten in vis- en visproducten. Mogelijke risico's voor de consument en adviezen voor monitoring. RIKILT/RIVO Rapport 2003.015.
- IARC (1990). Chlorinated paraffins (group 2B). IARC Monographs vol. 48, 55. International Agency for Research on Cancer. Lyon.
- Muir, D. C. G., G. A. Stern en G. T. Tomy (2000). Chlorinated paraffins. New types of persistent halogenated compounds. *J. Paasvirta. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.* 3, part K: 204-236.
- NTP (1986a). TR-308. Toxicology and carcinogenesis studies of chlorinated paraffins (C12, 60% chlorine) (CAS no. 108171-26-2) in F344/N rats and B63F1 mice (gavage studies). <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/LT-studies/TR308.html>
- NTP (1986b). TR-305. Toxicology and carcinogenesis studies of chlorinated paraffins (C23, 43% chlorine) (CAS no. 108171-27-3) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/LT-studies/TR305.html>
- Poon, R., Lecavalier, P., Chan, P., Viau, C., Hakansson, H., Chu, I., Valli, V.E. (1995). Subchronic toxicity of a medium chain chlorinated paraffin in the rat. *J. Appl. Toxicol.*, 15 (6), 455-463.
- Poremski, H.-J., S. Wiandt en T. Knacker (2001). Chlorinated paraffins - a further pop to consider? *Organohalogen Compounds* 52, 397-400.
- Reth, M., Z. Zencak, M. Oehme (2005). *Chemosphere* 58 (2005) 847.
- Rusina, T., Korytar, P., de Boer, J.. Comparison of Quantification Methods for the Analysis of Polychlorinated Paraffins using Electron Capture Negative Ionization Mass Spectrometry. In press.
- Slooff, W., P. F. H. Bont, J. A. Janus en J. A. Annema (1992). Exploratory report chlorinated paraffins. Bilthoven, RIVM, The Netherlands, 46.
- Tomy, G. T. en G. A. Stern (1999a). Analysis of C14-C17 polychloro-n-alkanes in environmental matrices by accelerated solvent extraction - high resolution gas chromatography/electron capture negative ion high resolution mass spectrometry. *Analytical chemistry* 71(21), 4860-4865.

Tomy, G. T., J. B. Westmore, G. A. Stern, D. C. G. Muir en A. T. Fisk (1999b). Interlaboratory study on quantitative methods of analysis of C10-C13 polychloro-n-alkanes. *Analytical chemistry* 71, 446-451.

WHO/PCS (1996). Chlorinated paraffins. *Env. Health Criteria* 181.

Verantwoording

Rapport C110/08
Projectnummer: 439.53000.14

Verantwoording

Dit rapport is met grote zorgvuldigheid tot stand gekomen. De wetenschappelijke kwaliteit is intern getoetst door een collega-onderzoeker en het betreffende afdelingshoofd van Wageningen IMARES.

Akkoord: Drs. J.H.M. Schobben
Hoofd afdeling Milieu

Handtekening:



Datum: April 2009

Aantal exemplaren:	12
Aantal pagina's:	13
Aantal tabellen:	2
Aantal figuren:	1