

Afdeling Contaminanten 1981-08-21

VERSLAG 81.70 Pr.nr. 505.0400

Onderwerp: Literatuuronderzoek omtrent
polycyclische aromaten.

Voorgaande verslag: 81.60

cc. Van Doesburgh, sektorhoofd (3x), Mol (VKA), afd. Contaminanten
(4x), leesportefeuille (5x), Normalisatie, projektbeheer,
V.d. Meijs (VKA)

Project: Ontwikkeling van methoden voor het aantonen en bepalen van diverse organische contaminanten.

Onderwerp: Literatuuronderzoek omtrent polycyclische aromaten.

Voorgaande verslag: 81.60

Doel:

Dit verslag heeft tot doel een literatuuroverzicht te geven omtrent het voorkomen van polycyclische aromaten en methoden voor het aantonen en bepalen van deze in relevante produkten.

Samenvatting:

Polycyclische aromaten (PCA) zijn algemeen verspreid in het milieu en kunnen carcinogeen, syncarcinogeen of cocarcinogeen zijn. Zij ontstaan door de onvolledige verbranding van organisch materiaal en kunnen door bepaalde microorganismen worden gesynthetiseerd. Voedingsmiddelen kunnen door luchtstof of door "roken" met PCA verontreinigd worden. De door luchtstof verontreinigde grootbladerige groentesoorten, zoals groenekool bevatten in het algemeen grotere hoeveelheden aan PCA dan b.v. gerookte vis. In vergelijking met lucht en water bevat slib, uit zuiveringsinstallaties, enorm grote hoeveelheden aan PCA (mg/kg niveau). In Duitsland geldt voor gerookte vleesprodukten een tolerantie van 1 µg Benzo(a)pyreen per kg vlees en uit onderzoek is gebleken dat deze grens vele malen werd overschreden.

Reversed phase vloeistofchromatografie met fluorescentie- en U.V. detectie is de meest geschikte combinatie voor het bepalen van PCA. Voor de bevestiging kunnen dunnelaagchromatografie of capillaire gaschromatografie met een FID of een massaspectrometer gebruikt worden.

Conclusie:

Na het invoeren van een aantal beperkingen komen dertien PCA in aanmerking om te worden geanalyseerd in relevante produkten zoals: zuiveringsslib, gewassen geteeld op met zuiveringsslib bemeste landbouwgronden, grootbladerige groenten, gerookte levensmiddelen, visprodukten en compost.

De meest geschikte scheidingstechniek voor deze PCA is reversed phase vloeistofchromatografie met fluorescentie- en U.V. detectie.

Als bevestigingstechniek zal capillaire gaschromatografie met massaspectrometrische detectie of dunnelaagchromatografie gebruikt kunnen worden. Voor de meeste relevante produkten zijn opwerkingsmethoden beschreven welke, gecombineerd met de hiervoor genoemde scheidings- en detectietechnieken, het bepalen van deze PCA tot op het $\mu\text{g/kg}$ niveau mogelijk maken.

Verantwoordelijk: ir L.G.M.Th. Tuinstra

Medewerker/Samensteller: W. Haasnoot



Chemische en fysische eigenschappen

PCA kunnen ingedeeld worden in drie groepen:

1. Gesubstitueerde fenantreenverbindingen en kompakte ringsystemen (fig. 1),
2. Gesubstitueerde antraceenverbindingen (fig. 2),
3. Verbindingen met vijftringen (fig. 3).

Door hun hoge carcinogeniteit en hun UV-, temperatuur- en oxidatiegevoeligheid zijn tijdens de analyse strenge voorzorgsmaatregelen geboden. Het dragen van handschoenen, het verduisteren van de lokalen en het droogdampen onder stikstof bij niet te hoge temperaturen is dan ook noodzakelijk.

Hun gevoeligheid voor UV-stralen laat de detektie toe met ofwel een UV-spektrofotometer, ofwel een fluorimeter.

Vorming van PCA

PCA ontstaan door de onvolledige verbranding van organisch materiaal zoals hout, aardolie en derivaten, tabak, turf en gedroogde mest.

Door Bagder en med. (3) werden de volgende vormingsmechanismen voorgesteld:

1. Fragmentatie tot methyleenradicalen, dimerisatie tot butadien, polymerisatie en dehydrogenatie (fig. 4),
2. Direkte reactie tussen pyreen en butadien (fig. 4),
3. Vorming uit lange alifatische ketens,
4. Vorming uit sterolen.

Ook bepaalde mikroorganismen kunnen PCA synthetiseren, bijvoorbeeld in kompost (Blumer, 4).

Toxicologische aspecten

PCA kunnen carcinogeen, syncarcinogeen (samenwerking met andere carcinogenen) of cocarcinogeen (hogere werkzaamheid in aanwezigheid van andere niet-carcinogene stoffen) zijn.

Volgens Mohler (2) neemt de mens per jaar gemiddeld 10 µg benzo(a)pyreen op. Deze gemiddelde waarde kan bij frekwent gebruik van gekontamineerde levensmiddelen sterk overschreden worden.

Voorkomen van PCA

Er zijn tot op heden ca. 100 PCA in het milieu gevonden, levensmiddelen inbegrepen (1).

Tabel 1 geeft een overzicht van een groot aantal van deze PCA, onder vermelding van hun carcinogene activiteit en produkten waarin zij gevonden zijn.

Lucht (5)

De gevonden concentraties van PCA in luchtmonsters, welke in een aantal steden werden genomen, zijn weergegeven in tabel 2.

Zij varieerden van 0,1 tot 46 ng/m³.

De gevonden gehalten aan benzo(a)pyreen, de meest onderzochte van alle PCA, zijn vermeld in tabel 3 en varieerden van <1 ng/m³ tot >1 µg/m³.

De concentraties aan benzo(a)pyreen zijn in de winter veel hoger dan in de zomer en in de steden hoger dan in de landelijke gebieden.

De concentraties aan benzo(a)pyreen in lucht zijn in vergelijking met vroeger gedaald, vermoedelijk t.g.v. het verminderde verbruik van steenkool als brandstof. In tabel 4 wordt een overzicht gegeven van de gevonden concentraties aan benzo(a)pyreen in bijzonder verontreinigde omgevingen waarbij de concentraties opliepen tot enkele milligrammen/-m³.

Bodem (5)

Over PCA gehalten in de bodem zijn niet veel gegevens bekend. De gevonden concentraties in Rusland liggen tussen 0,8 µg/kg en 200 mg/kg, waarbij de extreem hoge waarden werden gevonden in de buurt van raffinaderijen.

In Duitsland onderzochte zand- en bosgronden werden gehalten gevonden tussen 0,4 en 1 µg benzo(a)pyreen/kg en in IJsland werd in de buurt van de luchthaven concentraties aan b(a)p gevonden van 0,8 mg/kg.

Water

Onderzoek in water is meestal gericht naar zes PCA nl.: fluorantheen, benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, benzo(a)pyreen, benzo(g,h,i)peryleen en indeno(1,2,3,c,d)pyreen. Deze worden de zes PCA van Borneff genoemd. Voor deze PCA zijn door de GFR Drinking Water Ordinance en door de Commissie van de Europese Gemeenschappen toleranties vastgesteld in drinkwater van 200 ng/l voor deze zes PCA tezamen. De Environmental Protection Agency (EPA) heeft onderstaande lijst van PCA samengesteld welke in aanmerking komen om in water te worden bepaald (6).

Acenaphthene	Chrysene
Acenaphthylene	Dibenzo(a,h)anthracene
Anthracene	Fluoranthene
Benzo(a)anthracene	Fluorene
Benzo(a)pyreen	Indeno(1,2,3-cd)pyrene
Benzo(b)fluoranthene	Naphthalene
Benzo(g,h,i)perylene	Phenanthrene
Benzo(k)fluoranthene	Pyrene.

In Duitsland werd in leidingwater concentraties aan benzo(a)pyreen gevonden van 2,5 tot 9 ng/l en in grondwater tussen 1 en 10 ng/l (5). Het Rijksinstituut voor zuivering van afvalwater bepaalde in het jaar 1980 maandelijks de gehalten van de 6 PCA van Borneff in water uit de Lek en de Rijn.

De gevonden gehalten zijn vermeld in tabel 5 en 6 en varieerden van 80 tot 1420 ng/l voor de 6 PCA tezamen.

Slib

In slib uit Duitse waterzuiveringsinstallaties (5) werden een aantal PCA bepaald en de gevonden gehalten, welke zijn weergegeven in tabel 7, varieerden van 0,1 tot 6,9 mg/kg gedroogd produkt. Slib wordt gebruikt voor de bemesting van landbouwgrond en grasland, waar volgens richtlijnen van de Unie van Waterschappen op landbouwgrond 2 ton slib (uitgedrukt in droge stof) per hectare per jaar en op grasland 1 ton slib gebruikt mag worden.

Door gebruik te maken van tabel 7 en alleen kijkend naar b.v. benzo(a)pyreen (gemiddelde waarde) komt er per jaar ca. 4 g benzo(a)pyreen op één hectare landbouwgrond bij bemesting met slib.

Plantaardige produkten

In Duitsland werden metingen verricht met groenekool welke uit verscheidene steden werd verkregen (5).

De gevonden gehalten varieerden van 0,4 tot 488 µg/kg (zie tabel 8). De hoogste concentraties aan PCA bevinden zich op de buitenste bladeren en het wassen van de groente zal de PCA niet of nauwelijks verwijderen.

Ook in plantaardige oliën, zoals zonnebloem-, soja-, lijnolie etc., werden PCA aangetroffen (1,2 tot 15,3 µg benzo(a)pyreen/kg olie).

Door de raffinage van dit soort olie verdwijnen de aanwezige PCA volledig, waardoor margarinen geen aanwijsbare concentraties bevatten. Op fruit is benzo(a)pyreen aangetoond in concentraties van 30 tot 60 µg/kg op de schil en 5 tot 6 µg/kg in de appel zelf.

In graanprodukten werden gehalten gevonden van 0,19 tot 3,52 µg/kg aan benzo(a)pyreen.

Bij metingen in land- en tuinbouwprodukten zag men duidelijk hogere concentraties aan PCA bij monsters uit industriegebieden t.o.v. monsters uit landelijke gebieden.

Gerookte levensmiddelen

De meeste PCA analyses in deze produkten beperken zich tot benzo(a)pyreen, waarvan in gerookte vis concentraties tussen 0,1 en 9,8 µg/kg werd gevonden (1).

Van Heddeghem (8) bepaalde meerdere PCA in gerookte levensmiddelen en vond gehalten variërend van <0,3 tot 19 µg/kg (zie tabel 9).

In Duitsland geldt een tolerantie voor benzo(a)pyreen in gerookte vleesprodukten van 1 µg/kg.

Binnemann (9) bepaalde in 386 monsters gerookt vlees en 18 monsters gegrild vlees het gehalte aan benzo(a)pyreen (zie tabel 10). Bij 50% van de gerookte vleesmonsters was het gehalte hoger dan de norm van 1 µg/kg. In de met hardhout gegrilde vleeswaren werd gemiddeld 28 µg/kg gevonden en in de met houtskool gegrilde vleeswaren werd minder dan 1 µg/kg gevonden.

Diverse produkten

Obana (10) bepaalde een aantal PCA in oesters en vond gehalten variërend van <0,06 tot 38 µg/kg (zie tabel 11). De keuringsdienst van Waren in Amsterdam (11) bepaalde b(a)p in een aantal produkten (zie tabel 12).

Opvallend was dat thee vrij hoge concentraties aan b(a)p bevatte (2,2 tot 110 µg/kg met een gemiddelde van 8,5 µg/kg).

Analysemethoden

In de literatuur worden een aantal technieken genoemd die in principe gebruikt kunnen worden voor de analyse van PCA.

Na de voorbereiding en de extractie van de PCA uit de produkten, meestal gevolgd door een zuiveringsstap, vindt de scheiding van de individuele PCA meestal plaats door chromatografische technieken.

a. Dunnelaagchromatografie:

Deze techniek is in de meeste gevallen toegepast voor de bepaling van benzo(a)pyreen (12, 13) en maakt gebruik van cellulose- of geacetyleerde cellulose dunnelaagplaten. De chemisch gebonden acetylgroepen stellen een apolaire stationaire fase voor en de elutie van de PCA wordt bij deze "reversed-phase" chromatografie d.m.v. een sterk polair loopmiddel bewerkstelligd.

Woidich (14) kon 14 PCA scheiden op 30% geacetyleerde celluloseplaten, door gebruik te maken van een juiste combinatie van loopvloeistoffen (zie tabel 13a en b).

Volgens Stijve (12) kan, na het bestralen met een UV-lamp met een golflengte van 360 nm, visueel ca. 1 ng benzo(a)pyreen worden waargenomen als onderste detectiegrens.

Woidich echter kon met een densitometer ca. 10 pg waarnemen.

b. Vloeistofchromatografie:

Deze vorm van chromatografie wordt veel toegepast bij de scheiding van meerdere PCA.

De meest gebruikte kolom is gevuld met silicagel waaraan octadecylsilaangroepen chemisch worden gebonden (RP 18-kolom). Voor het scheiden van PCA gebruikt men als eluens meestal een mengsel van acetonitril en water in een verhouding van 80:20. Voor aromatische verbindingen met 6 tot 8 ringen wordt pure acetonitril gebruikt (15). Het gebruik van een gradient (16), quaternaire vloeistofmengsels (17), temperatuurprogrammering (15) en combinaties van deze, wordt meerdere malen beschreven.

De invloed van de temperatuur bij de scheiding is te zien in de figuren 5a en 5b.

Een speciale reversed-phase kolom voor het scheiden van PCA wordt geleverd door de fa. Perkin-Elmer (type CHC-ODS, bestelnummer 0258-0082).

Componenten die met een RP 18-kolom samenvallen, zoals benzo(a)anthraceen en chryseen, benzo(g,h,i)peryleen en indeno(1,2,3,-c,d)pyreen, kunnen met deze kolom worden gescheiden (zie figuur 6).

Bij de detectie van PCA, na scheiding met HPLC, wordt meestal gebruik gemaakt van een fluorescentie- of een UV-detector, terwijl combinaties van deze detectoren ook worden toegepast.

Het voordeel van een fluorescentiedetector is dat deze meer specifiek is dan de UV-detector.

De PCA fluoresceren en absorberen allen in het ultra violette gebied, maar de gebieden waarin zij dit doen verschillen per PCA (18).

Verscheidene publicaties geven een simultane meting aan, voor zowel fluorescentie als UV, bij meerdere golflengten, of veranderen tijdens de opname van het chromatogram de golflengte (zie figuur 6). Een tweede toepassing van het meten bij een aantal golflengten is die t.b.v. de bevestiging van aanwezige PCA, door de verhouding van standaard- en monsterpieken bij verschillende golflengten te berekenen (19), zie figuur 7. De detectiegrens voor benzo(a)pyreen, gemeten m.b.v. een fluorescentiedetector (λ_{ex} 368 en λ_{em} 410 nm), is ca. 10 pg (8, 20).

c. Gaschromatografie:

Voor de bepaling van een serie PCA is, in verband met de vereiste scheiding, vooral de capillaire gaschromatografie belangrijk.

De meest gebruikte kolom is gecoat met SE-52 als stationaire fase (20), waarvan de kolomlengte varieerde van 10 tot 70 meter. Temperatuurprogrammering wordt toegepast van 50°C, voor PCA met een klein molecuulgewicht, tot 300°C voor PCA met een groot molecuulgewicht.

De vlamionisatiedetector wordt het meest gebruikt en voor snel eluerende PCA kan hiermee een detectiegrens van ca. 0,5 ng worden verkregen (22), zie figuur 8b.

Een overzicht van de retentie indices van 70 PCA op een SE-52 kolom wordt gegeven in tabel 14, zie figuur 8a.

De combinatie gaschromatografie en massaspectrometrie is een uitstekende techniek om PCA te scheiden en te identificeren (23,24).

Benzo(a)pyreen kon m.b.v. deze combinatie in vlees worden aangetoond met een detectiegrens van 0,03 µg/kg (9).

Extractie

De wijze van extraheren hangt sterk af van het soort te onderzoeken monster (5).

Monstermateriaal welke volledig oplost in organische oplosmiddelen, zoals aceton en cyclohexaan, geven meestal geen problemen bij de extractie.

Lost het monstermateriaal niet volledig op in de extractievloeistof dan kunnen er een tweetal problemen aanwezig zijn:

- a. onvolledige extractie wegens insluiten van PCA
- b. onvolledige extractie wegens adsorptie van PCA aan vaste deeltjes.

Door verzepen van het monstermateriaal met alcoholische loog wordt het probleem van de onvolledige extractie grotendeels opgeheven.

Vanwege het verschil in oplosbaarheid en adsorptieeigenschappen van de verschillende monstermaterialen is het niet mogelijk om een algemene extractiewijze aan te geven.

Per produktgroep worden hieronder extractiemogelijkheden beschreven.

a. Olien en vetten:

Plantaardige- en dierlijke vetten, zoals b.v. margarine, boter, minerale olieprodukten enz., zijn goed oplosbaar in cyclohexaan en andere alifatische oplosmiddelen.

Het te gebruiken oplosmiddel moet niet mengbaar zijn met PCA selectieve oplosmiddelen als dimethylformamide, dimethylsulfoxide, nitromethaan enz.

b. Water:

Watermonsters worden doorgaans uitgeschud met organische vloeistoffen als cyclohexaan, heptaan, benzeen, ether, chloroform enz.

c. Vleesprodukten:

Eiwitrijke produkten als vlees, vis en dierlijk weefsel worden opgelost door 2 tot 4 uur te verzepen met 2 N. methanolische KOH (methanol/water als 9/1).

Vervolgens worden de PCA met cyclohexaan uitgeschud.

d. Groenten en fruit:

De koolhydraatrijke produkten zijn in de meeste gevallen niet op te lossen door alkalische verzeping. De extractie van PCA wordt meestal uitgevoerd door een mechanische verkleining van het monster m.b.v. roterende messen en aceton als oplosmiddel.

e. Produkten met anorganische bestanddelen:

Voor de extractie van slib, grond en luchtstofmonsters wordt veelal aceton of dimethylformamide gebruikt.

Zuivering

Voor de zuivering van extractie vloeistoffen worden een aantal mogelijkheden beschreven (5):

1) vloeistof-vloeistofverdeling:

a. polair/apolair:

Een voorbeeld hiervan is de extractie van watermonsters met niet mengbare organische oplosmiddelen zoals b.v. cyclohexaan. Op dezelfde wijze zijn de PCA extraheerbaar uit aceton- en methanolextracten; na verdunnen met water. De met methanolische kaliloog verzepte monsters kunnen geëxtraheerd worden met cyclohexaan.

b. alifatisch/aromatisch:

Aromatische verbindingen kunnen gescheiden worden van niet aromatische apolaire verbindingen d.m.v. een ternair mengsel van cyclohexaan + dimethylformamide + water en ook met binaire mengsels van iso-octraan + dimethylsulfoxide en cyclohexaan + nitromethaan. De verdelingscoëfficiënten van PCA over deze fasen zijn vermeld in tabel 15.

c. complexvorming:

Gertz (25) beschrijft een vloeistof-vloeistofextractie van petroleumether met mierenzuur waarbij de PCA in de petroleum-etherfase achterblijven en vervolgens een extractie van de petroleumetherfase met 15% cafeïne in mierenzuur, waarbij de PCA met cafeïne een complex vormen. Na toevoegen van een waterige zoutoplossing worden de PCA geëxtraheerd met petroleum-ether.

2) Chromatografische methoden:

a. Op de polaire kieselgel en aluminiumoxide kolommen kunnen met apolaire elutievloeistoffen de PCA gescheiden worden van polaire stoffen. Tabel 16 geeft de elutievolumina van enkele PCA op deze kolommen met cyclohexaan als elutievloeistof.

b. Sephadex LH 20 of 60 wordt eveneens toegepast voor de clean-up van PCA uit extractievloeistoffen.

Niet aromatische apolaire verbindingen, zoals triglyceriden, worden met alcohol direkt achter het oplosmiddelfront geelueerd, terwijl de PCA, naarmate het molgewicht toeneemt, meer worden vertraagd.

Tabel 17 geeft de elutievolumina van enkele PCA op een Sephadex LH 20 kolom met isopropanol als elutievloeistof (5).

- c. Apolaire kolommen, zoals Sep-pack C18, worden eveneens gebruikt bij het scheiden van PCA uit polaire vloeistoffen.

Samenvatting

PCA ontstaan door de onvolledige verbranding van organisch materiaal zoals hout, kolen, aardolie en derivaten, tabak, turf en gedroogde mest, terwijl ook bepaalde microorganismen PCA kunnen synthetiseren b.v. in kompost.

PCA kunnen carcinogeen, syncarcinogeen of cocarcinogeen zijn. Tot op heden zijn er ca. 100 PCA in het milieu gevonden. De GFR Drinking Water Ordinance en de Commissie van de Europese gemeenschappen heeft in drinkwater een tolerantie gesteld van 200 ng/l voor de 6 PCA van Borneff.

In vergelijking met lucht en water bevat slib, uit zuiveringsinstallaties en ook rivierslib, enorm grote hoeveelheden aan PCA (mg/kg niveau). Voedingsmiddelen kunnen door luchtstof en ook door drogen of roken met PCA verontreinigd worden. Verrassend is daarbij dat door luchtstof verontreinigde grootbladerige groenten, zoals groenekool, in het algemeen grotere hoeveelheden aan PCA bezitten dan b.v. gerookte vis. In Duitsland geldt voor gerookte vleesprodukten een tolerantie voor benzo(a)pyreen van 1 µg/kg en in een onderzoek werd 50% van de 386 onderzochte monsters gerookte ham boven deze norm bevonden.

Reversed-phase vloeistofchromatografie met fluorescentiedetectie is de meest geschikte techniek voor het bepalen van PCA. Hiermee is de detectiegrens van benzo(a)pyreen ca. 10 pg. Dunnelaagchromatografie met geacetylerde celluloseplaten kan eveneens gebruikt worden om een aantal PCA te scheiden en m.b.v. een densitometer kan de detectiegrens, verkregen d.m.v. HPLC, hiermede benaderd worden.

De capillaire gaschromatografie kan gebruikt worden om een groot aantal PCA te scheiden.

De detectiegrens met een vlamionisatie detector is echter aanzienlijk hoger dan bij vloeistofchromatografie. Indien men als detector een massaspectrometer gebruikt kan een detectiegrens worden verkregen die lager is dan bij de hiervoor beschreven methoden.

Op grond van de mate van carcinogeniteit (tabel 1) komen ca. 20 PCA in aanmerking om te worden geanalyseerd.

Conclusie

Bij de analyse van PCA zal men zich om praktische redenen moeten beperken tot een redelijk aantal, waarbij b.v. de keus gemaakt kan worden door de volgende beperkingen in te voeren:

- a. alleen die PCA welke reeds eerder in levensmiddelen zijn aangetoond
- b. alleen die PCA welke carcinogene eigenschappen bezitten, aangevuld met niet-carcinogene PCA welke tijdens de analyse kunnen interfereren
- c. alleen die PCA welke commercieel verkrijgbaar zijn.

Bovenstaande in ogenschouw nemend werd onderstaande lijst van PCA verkregen welke in aanmerking komen om te worden geanalyseerd:

fluorantheen

benzo(b)fluorantheen

benzo(k)fluorantheen

benzo(j)fluorantheen

benzo(a)pyreen

benzo(e)pyreen

benzo(g,h,i)peryleen

indeno(1,2,3,-c,d)pyreen

benz(a)anthraceen

9,10-dimethyl-1,2-benzanthraceen

dibenz(a,h)anthraceen

dibenz(a,c)anthraceen

chryseen.

Vloeistofchromatografie, op een octadecyl reversed phase kolom, is een goede techniek om een aantal PCA te scheiden.

De fluorescentie detector is voor het merendeel van de hier bovenstaande PCA het meest specifiek en gevoelig bij een excitatiegolf lengte van 360 nm en een emissiegolf lengte >400 nm.

Indien men na de fluorescentiedetector een UV-detector plaatst met een golflengte van 280 nm kunnen de meeste vloeistofchromatografisch niet gescheiden PCA wel afzonderlijk worden gedetecteerd.

De PCA welke niet gescheiden zijn op een RP 18 kolom zijn wel te scheiden met de CHC-ODS kolom van Perkin-Elmer. Deze kolom heeft echter een hoge aanschafprijs (f 1700,--).

Een ideale detector, voor zowel fluorescentie als UV, is die waarbij tijdens de opname van het chromatogram de golflengte kan veranderen, zodat voor elke component een optimaal signaal verkregen kan worden. Gaschromatografie, op een SE-52 of overeenkomstige kolom, en een FID detector kan gebruikt worden als bevestigingstechniek op hoger niveau (sub-ppm niveau) terwijl met een massaspectrometer tot op het sub-ppb niveau PCA kunnen worden aangetoond.

Dunnelaagchromatografie, op geacetylerde celluloseplaten, is een techniek welke gebruikt kan worden voor de bevestiging op het ppb-niveau, waarbij de te gebruiken loopvloeistoffen gekozen kunnen worden uit tabel 13.

De hiervolgende produkten komen in aanmerking om te worden onderzocht op de aanwezigheid van PCA:

- Zuiveringsslib.
- Gewassen geteeld op met zuiveringsslib bemeste landbouwgronden.
- Grootbladerige groenten, zoals groenekool, welke worden geteeld in de omgeving van contaminatiebronnen, zoals energielecentrale, verbrandingsinstallaties en grote steden kunnen door luchtstof worden besmet.
- Gerookte levensmiddelen.
- Produkten als paling, oesters en mosselen.
- Compost.

De extractie en concentrering van PCA uit bovenstaande produkten kan als volgt worden uitgevoerd:

- Grimmer (5) bepaalde een aantal PCA in slib door het te verzeppen met een 2 N methanolische kaliloogoplossing, waarna werd geextraheerd met Frigen 113. Na indampen van het extract werd het residu opgelost in cyclohexaan en uitgeschud met een mengsel van dimethylformamide en water.

Na verdunnen van de DMF/water fase met water worden de PCA geextraheerd met cyclohexaan. De cyclohexaan fase werd ingedampt en het residu opgenomen in isopropanol welke werd gereinigd d.m.v. een Sephadex LH 20 kolom en een zure aluminiumoxide kolom.

- Gewassen zoals groenten, granen e.d. zijn in de meeste gevallen niet op te lossen door alkalische verzeping. De extractie wordt uitgevoerd door een mechanische verkleining van het monster m.b.v. roterende messen en b.v. aceton of cyclohexaan als oplosmiddel. De zuivering van PCA kan uitgevoerd worden door een vloeistof-vloeistofverdeling, zoals vermeld bij de methode voor slib en/of met een zure aluminiumoxide kolom.
- Van Heddeghem (8) bepaalde een aantal PCA in gerookte vlees- en visprodukten door het monster te extraheren met petroleumether. Het extract werd gewassen met mierenzuur en de PCA werden geextraheerd met een oplossing van 15% cafeïne in mierenzuur. Aan deze mierenzuurfracties werd een zoutoplossing toegevoegd, waarna werd geextraheerd met petroleumether. Na drogen en indampen werd het extract gereinigd over een silicagel kolom. Binnemann (9) bepaalde benzo(a)pyreen in vlees door het monster te verzeppen met een 2N methanolische kalilooplossing en daarna te extraheren met cyclohexaan. De cyclohexaan fase wordt uitgeschud met een mengsel van DMF en water en na verdunnen met water worden de PCA geextraheerd met cyclohexaan. Na indampen van de cyclohexaan fase wordt deze gezuiverd over een silicagelkolom.
- Voor compost is geen methode gevonden, maar met de slibmethode moeten ook in dit produkt PCA kunnen worden bepaald.

Literatuur:

- 1) M.T.Lo: Residue Reviews vol. 69, Springer-Verslag (1978).
- 2) Mohler, K.: Fleischforschung und Praxis, 1978, Heft II.
- 3) Badger, G.M. e.a.: Austr. J. Chem.; 1965, 18, 1249.
- 4) Blumer, M.: Science, 1972, 134, 474.
- 5) Grimmer, G. e.a.: Luftqualitätskriterien für ausgewählte PCA uitgegeven door Erich Schmidt Verlag Berlin, 1979.
- 6) Thomas, Q.V. e.a.: J. of Chromatographic Science vol. 18 nov.1980.
- 7) Linne, C. e.a.: Z. Pflanzenernährung Bodenk., 1978, 141, 265.
- 8) v. Heddeghem, A. e.a.: Med. Fac. Landbouwwetenschappen, Rijksuniversiteit Gent, 44/3 en 4, (1979).
- 9) Binnemann, P.H.: Z. Lebensm. Unters. Forsch., 169, 447-452 (1979).
- 10) Obana, H. e.a.: Bull. Environm. Contam. Toxicol. 26, 613-620 (1981).
- 11) Prinsen, A.J.: Keuringsdienst voor Waren te Amsterdam.
Rapport dd. februari 1979.
- 12) Stijve, T.: Intern voorschrift van Control Laboratory of Nestlé Products Technical Assistance Co, Ltd, Zwitserland.
- 13) Official Methods of Analysis of the AOAC, 21.001 t/m 21.019.
- 14) Woidich, H. e.a.: Chromatographia, vol. 10, no. 3, 1977.
- 15) Chmielowiec, J. e.a.: J. of Chromatographic Science vol. 17, 245-252, 1979.
- 16) Sirota, G.R. e.a.: J. of Chromatography, 202, 294-298, 1980.
- 17) Smith, T.R. e.a.: J. of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications vol. 3, 634-640, 1980.
- 18) RIKILT verslag nr. 81.60 dd. 27-07-1981.
- 19) Krstulovic, A.M. e.a.: Analytical Chemistry, vol. 48, no.9, 1383-1386, 1976.
- 20) Rhys Williams, A.T.: Chromatography Newsletter vol. 4 no. 2, 28-31, 1976.
- 21) Lee, L. e.a.: J. of Chromatographic Science, vol. 18, 345-358, 1980.
- 22) Beernaert, H.: J. of Chromatography; 173, 109-118, 1979.
- 23) Romanowski, T. e.a.: J. of HRC and CC vol. 4, 209-214, 1981.
- 24) Grimmer, G., e.a.: Fresenius Z. Anal. Chem. 306, 347-355, 1981.
- 25) Gertz, C.: Z. Leb. Unt. Forsch. 167, 233, 1978.
- 26) Howard, J.W. e.a.: J.A.O.A.C. vol. 63, no. 5, 1980.

FIG. I

GESUBSTITUEERDE FENANTREENVERBINDINGEN EN KOMPACTE RINGSYSTEMEN

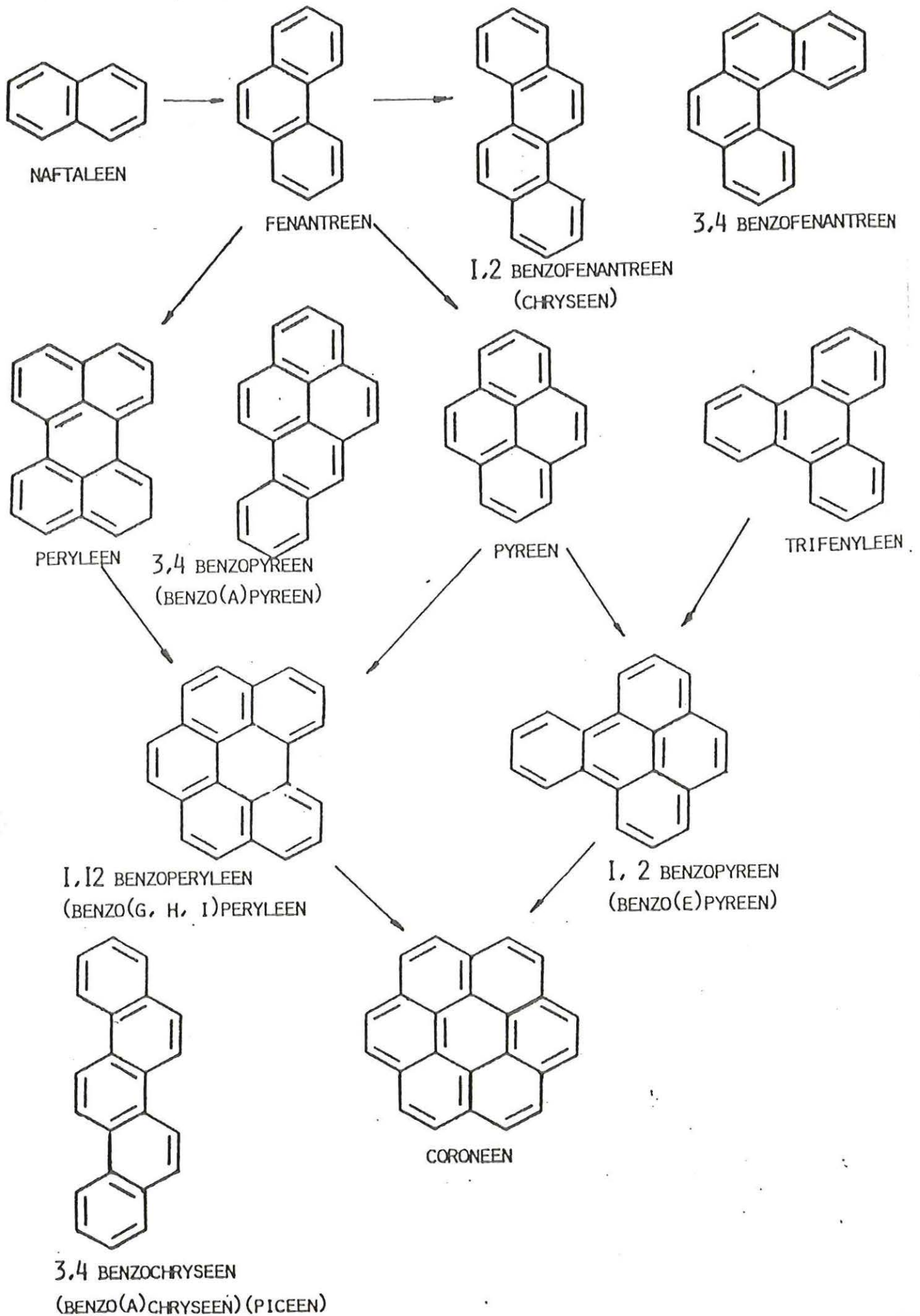


FIG. 2

GESUBSTITUEERDE ANTRACEENVERBINDINGEN

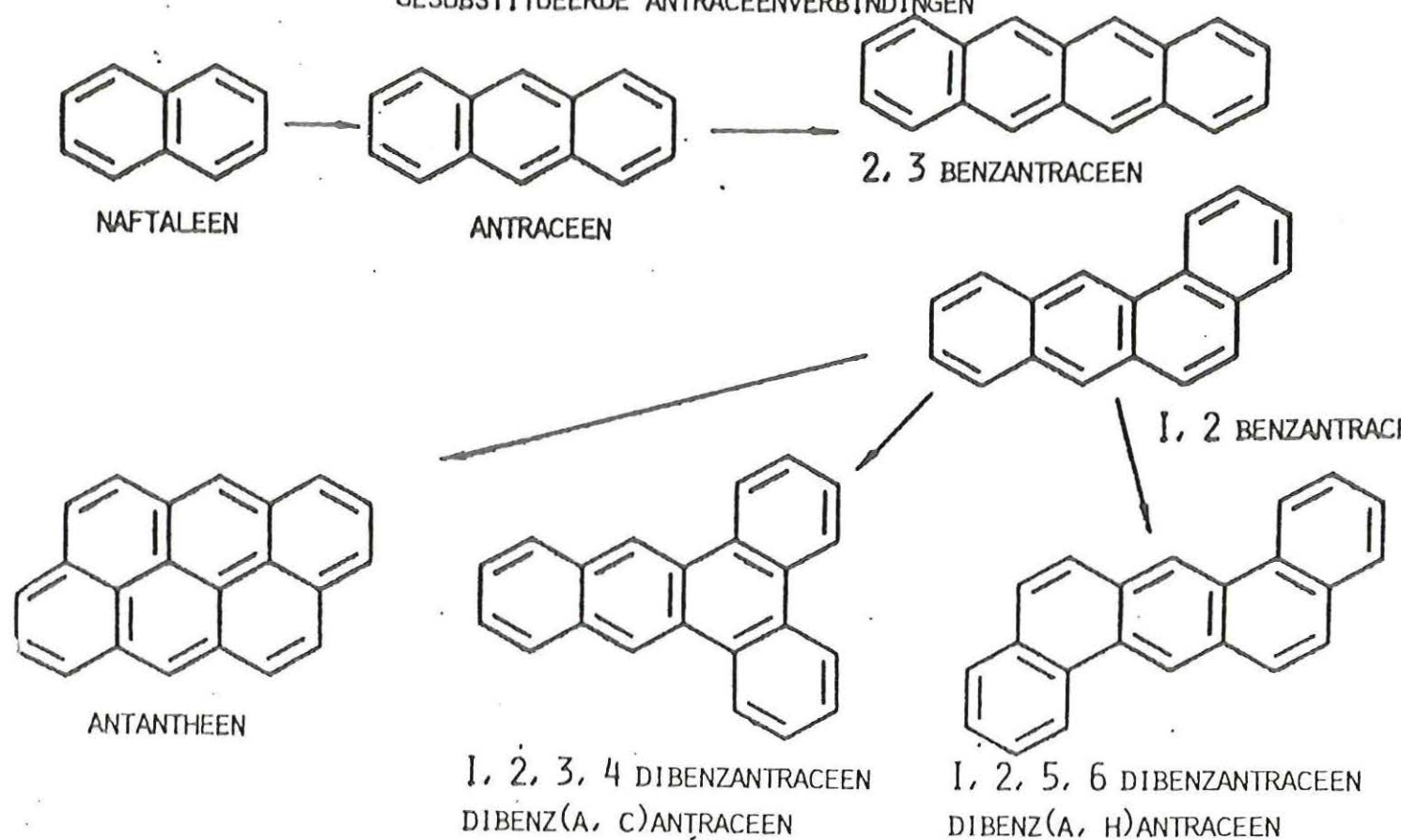


FIG. 3

VERBINDINGEN MET VIJFRINGEN

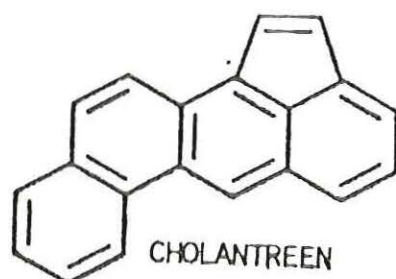
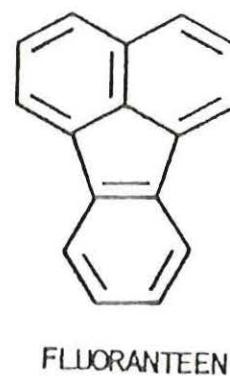
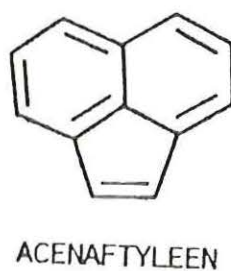
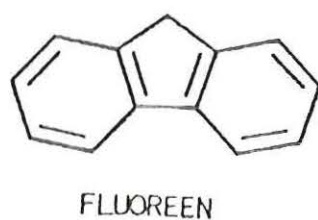
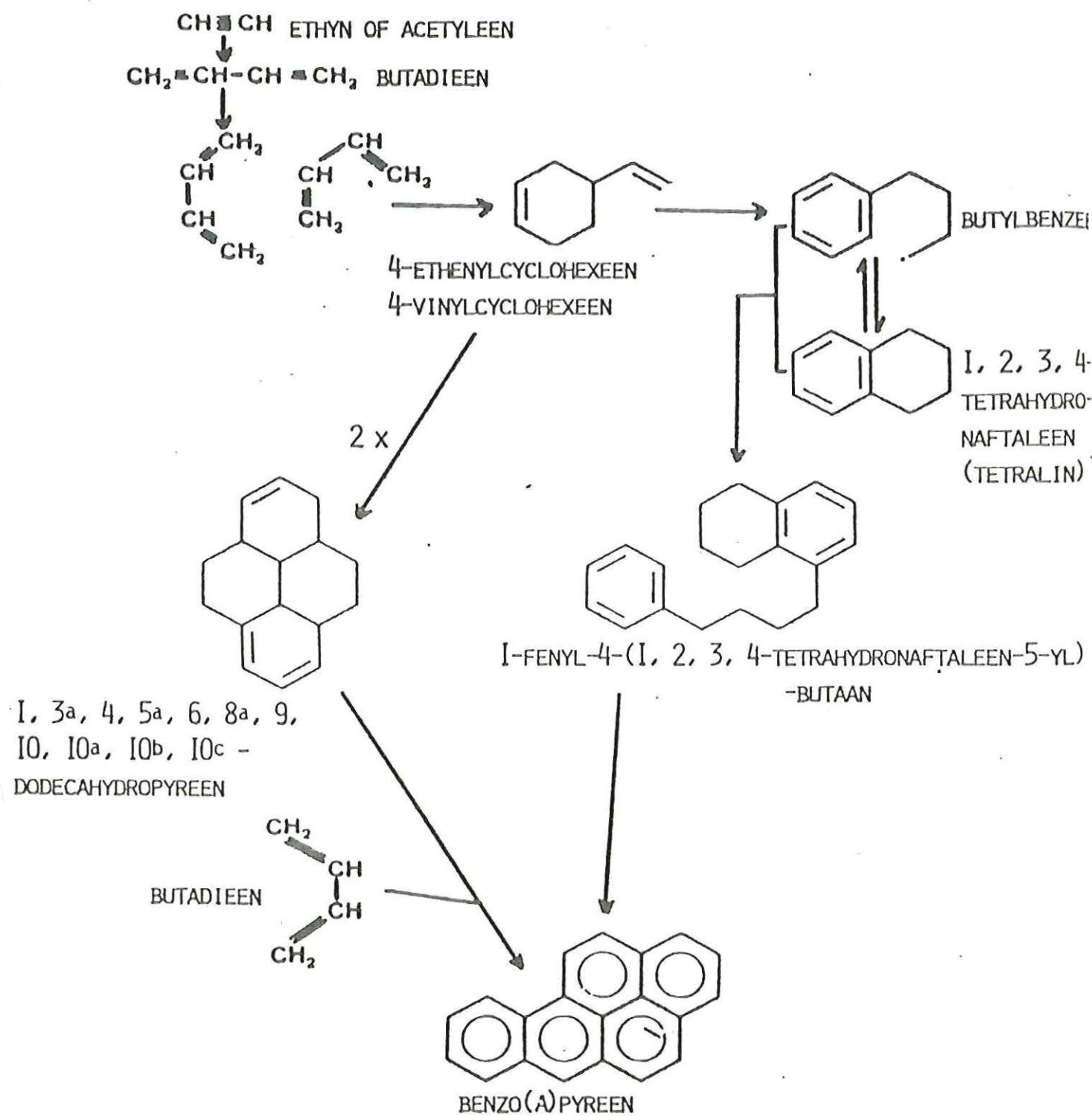
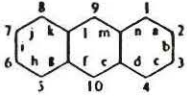
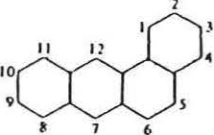
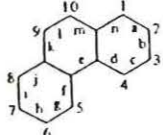
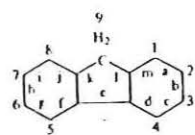
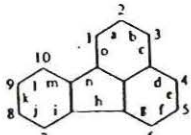


FIG. 4

HYPOTHETISCH MECHANISME VOOR DE FORMING VAN BENZO(A)-PYREEN



Tabel 1: Gevonden PCA en hun carcinogene activiteit

Group	Compound ^b	Carcinogenic activity ^a	Occurrence ^c
Anthracene 	Anthracene (A)	—	E, F, S
	2-Methylanthracene	?	E
	10,11-Dihydro-9-H-benzo(a) cyclopent(i)anthracene	?	E
	2,3-Dihydro-1-H-benzo(a) cyclopent(h)anthracene	?	E
	Benz(a)anthracene	—	E, F, S
Benz(a)anthracene 	(1,2-benzanthracene) (BaA) (BA)	+	E, F, S
	7,12-Dimethylbenz(a)anthracene (9,10-dimethyl-1,2-benzanthracene) (DMBaA) (DMBA)	+++	E, S
	Methylbenz(a)anthracenes (MBaA) (MBA)	?	E, F, S
	Dibenz(a,j)anthracene (1,2-7,8-dibenzanthracene) (DBaA)	+	E, F, S
	Dibenz(ah)anthracene (1,2-5,6-dibenzanthracene) (DBaA) (DBA)	+++	E, F
	Dibenz(a,c)anthracene (1,2-3,4-dibenzanthracene) (DBaA)	+	F
	Dibenz(a,i)anthracene (DBaA)	?	F, S
	7H-Benz(d,e)anthracen-7-one	?	E
	Phenanthrene (PA)	—	E, F, S
	Benzo(c)phenanthrene (3,4-benzphenanthrene) (BcPA)	+++	E
Phenanthrene 	Dibenzo(b,h)phenanthrene	?	E
	3-Methyl phenanthrene (3-MPA)	?	F
	2-Methyl phenanthrene	?	F
	9-Methyl phenanthrene	?	F
	3,6-Dimethyl phenanthrene	?	F
	13H-Indeno(1,2,e) phenanthrene	?	E
	Fluorene (F)	—	E, F, S
Fluorene 	Benzo(a)fluorene (1,2-benzfluorene) (BaF)	—	E, F, S
	Benzo(b)fluorene (2,3-benzfluorene)	—	E, F
	Benzo(c)fluorene (3,4-benzfluorene)	—	E, F
	Dibenzo(a,c)fluorene (1,2-3,4-dibenzfluorene)	±	E
	Dibenzo(a,g)fluorene (1,2-5,6-dibenzfluorene) (DBaF)	+	E
	Dibenzo(a,h)fluorene (1,2-6,7-dibenzfluorene)	±	E
	Dibenzo(a,i)fluorene	?	E
	Fluoranthene (FL)	—	E, S
	Benzo(b)fluoranthene (2,3-benzofluoranthene) (BbFL)	++	E, F
Fluoranthene 			

Vervolg Tabel 1

Group	Compound ^b	Carcinogenic activity ^a	Occurrence ^d
	Benzo(j)fluoranthene (7,8-benzofluoranthene) (BjFL)	++	E, F
	Benzo(k)fluoranthene (8,9-benzofluoranthene) (BkFL)	—	E, F
	3,4-Benzofluoranthene (3,4-BFL)	++	E
	10,11-Benzofluoranthene (10,11-BFL)	++	E
	11,12-Benzofluoranthene (11,12 BFL)	—	E
	Benzo(ghi)fluoranthene	—	E, F
	Dibenzo(e,l)fluoranthene	?	E
	Alkyl fluoranthene	?	E
	8-Methylfluoranthene	?	E
	2-Methylfluoranthene (2-MFL)	+	E
Aceanthrylene	Aceanthrylene (AC)	—	E
	Benz(e)aceanthrylene	?	E
	Benz(j)aceanthrylene (cholanthrene) (BjAC)	++	E, S
	3-Methylcholanthrene (MCA)	+++	E
	20-Methylcholanthrene	—	S
	Dibenz(aj)aceanthrylene	?	E
Naphthacene	Naphthacene (Benz(b)anthracene)	—	E
	Naphtho(2,1,8-qla)naphthacene	—	E
	Dibenzo(a,l)naphthacene	?	E
	Dibenzo(a,j)naphthacene	?	E
	Dibenzo(a,c)naphthacene	?	E
	Benzo(a)naphthacene	?	E
Pyrene	Pyrene (P)	—	E, F, S
	1-Methylpyrene	?	E
	4-Methyl pyrene (4-MP)	?	E, F, S
	2,7-Dimethyl pyrene	?	E
	Indeno(1,2,3-cd)pyrene (o-phenylenepyrene) (IP)	+	E, F
	Alkylpyrene	?	E
Benzo(a)pyrene	Benzo(a)pyrene (1,2-benzopyrene) (3,4-benzopyrene*) (BaP)	+++	E, F, S
	Benzo(e)pyrene (4,5-benzopyrene) (1,2-benzopyrene*) (BeP)	+	E, F, S
	Methylbenzo(a)pyrene (MBaP)	?	E, S
	Hydroxybenzo(a)pyrene	?	E
	Dibenzo(a,i)pyrene (2,3-6,7-dibenzpyrene)	—	E, S
	Benzo(1st)pentaphene) (DBa1P)	+++	E, S
	Dibenzo(a,l)pyrene (2,3-4,5-dibenzpyrene) (Dibenzo(b,def)chrysene) (DBa1P)	±	E, S
	Dibenzo(a,e)pyrene (1,2,4,5-dibenzopyrene) (DBaeP)	?	E, S
	Dibenzo(a,h)pyrene (1,2-6,7-dibenzpyrene) (Dibenzo(b,def)chrysene) (DBahP)	+++	E, F, S

Vervolg Tabel 1

Group	Compound ^a	Carcinogenic activity ^c	Occurrence ^d
	Dibenzo(cd,jk)pyrene (anthanthrene)	—	E, F, S
	(dibenzo(def,mno)chrysene (AT)	?	E
	Dibenzo(cd,jk)pyrene-6,12-dione	+	E
	Dibenzo(e,l)pyrene (DBelP)	+	E
	Tribenzo(a,e,i)pyrene (dibenzo(b,rst)pentaphene (TBP)	+	E
Chrysene	Chrysene	—	E, F, S
	(1,2-benzophenanthrene) (CH)	+	E, F, S
	Alkyl chrysene	?	E
	Naphtha(1,2,3,4 def)chrysene	?	E
	Benzo(b)chrysene (BbCH)	?	F
	Benzo(g)chrysene	?	E
	Methylchrysene	?	S
Perylene	Perylene (PR)	—	E, F, S
	Benzo(ghi)perylene (BghiPR)	—	E, F, S
	Dibenzo(b,pqr)perylene	?	E
	1,12-Benzperylene (BPR)	—	E
Other	Acenaphthene (ACP)	?	E, F
	Accenaphthalene (ACT)	?	F
	Acenaphthylene (AN)	?	E, F
	Alkyl naphthalenes	?	E
	Anthanthrene	—	E
	Benzo(e)acephenanthrylene	?	E
	Benzo(k)acephenanthrylene	?	E
	Benzo(a)pyrenequinone	?	E
	Coronene (CR)	—	E
	Dibenzofuran	?	E
	Dibenzothiophene	?	E
	Diphenylenoxide	?	F
	1-Methylnaphthalene	?	F
	2-Methylnaphthalene	?	E, F
	3-Methylnaphthalene	?	S
	Naphthalene (NA)	?	E, F
	Naphtho(2,1,8,7-klmn)xanthene	?	E
	Phenalen-1-one	?	E
	Triphenylene (TP)	—	S
	Xanthene-9-one	?	E

^a Sources: GUNTHER *et al.* (1969), TILGNER and DAUN (1969), ADELMAN and SUESS (1970), U.S. NAS (1972), and U.S. EPA (1975).

^b Commonly used other names or abbreviations are in parentheses.

^c +++ or ++ = strongly carcinogenic, + = carcinogenic, ± = uncertain or weakly carcinogenic, — = not carcinogenic, and ? = unknown.

^d E = water, air, tobacco smoke, and gasoline or diesel exhaust; F = foods; and S = curing smoke.

^e Old Richter nomenclature.

Tabel 2

PAH-Konzentration (außer BaP) in der Atmosphäre von Städten (Zusammenstellung von Hoffmann und Wynder, 1976)

PAH	ng/m ³	Stadt
Benzo(b)fluoranthren	2,3 — 7,4 0,5 — 1,5	Städte in den USA (1958) Sydney (1962)
Benzo(j)fluoranthren	0,8 — 4,4	Detroit (1962—63)
Dibenzo(a,h)pyren		Anwesenheit fraglich
Tribenzo(a,e,i)pyren		Anwesenheit fraglich
Dibenz(a,h)anthracen	3,2 — 32	Deutsche Städte (1966); (in Städten der USA nicht nachgewiesen)
Benz(a)anthracen	0,1 — 21,6 4	Städte in den USA (1958) Durchschnitt von 100 Städten in den USA (1958)
Chrysen	1,5 — 13,3 1,3 — 11,6	Cincinnati (1965) Detroit (1962—63)
Benzo(e)pyren	1 — 25 5	12 Städte in den USA (1958) Durchschnitt von Städten in den USA (1958)
	≤ 37	London (1967—68)
	5 — 8	Oslo (1962—63)
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1,5 — 8,2	Detroit (1962—63)
Benzo(ghi)perylene	2 — 35	12 Städte in den USA (1958)
	18 — 26	Belfast (1961—62)
	12 — 46	London (1962)
Anthanthren	0,26	Durchschnitt von Städten in den USA (1958)
	2 — 6	London (1962)
Coronen	2	Durchschnitt von Städten in den USA (1958)
	4 — 20	London (1962)
Perylen	0,7	Durchschnitt von Städten in den USA (1958)
Pyren	Spur — 35	12 Städte in den USA (1958)
	1,3 — 19,3	Detroit (1962—63)
Fluoranthren	4	Durchschnitt in den USA (1958)
	0,9 — 15,0	Detroit (1962—63)

Tabel 3

Benzo(a)pyrenkonzentrationen in der Atmosphäre von Städten (ng/m³) (Zusammenstellung von SAWICKI, 1976; gekürzt)

Land — Stadt	Jahr	Konzentration	
		Winter	Sommer
Australien			
Sydney	1962/63	8	0,8
Belgien			
Lüttich	1958—62	110	15
Dänemark			
Kopenhagen	1956	17	5
England			
Bilston			27
Bristol			13
Burnley			27
Cannock			19
Hull			18
Leicester			29
Sheffield			42
Salford	Feb. 1953		210
Salford			110
Burnley			32
Darwen			35
Gateshead			62
Lancaster			20
Merseyside (St. George's Dock)			31
Ripon			15
Salford			108
Warrington			31
York			24
Nordengland und Wales			11—108
Finnland			
Helsinki	1962/63	5	2
Frankreich			
Paris	1958	300—500	—
Lyon	März 1972	1,3	
Indien			
Bombay	1973		
Nähe Gaswerk (Kohlebrennstoff)		170—860	
Straße (Verkehrsdichte 60 Kfz/Min ⁻¹)		15—36	
Nähe Straße u. Töpferofen		17—230	
Wohngegend		0,8—3,9	
Iran			
Teheran	1971	6	0,6
Irland			
Belfast	1961/62	51	9
Dublin	1961/62	23	3
Island			
Reykjavik	1955	3	
Italien			
Bologna		212 (hoch)	6 (niedrig)
Genua		37	1
Mailand	1958—60	610 (hoch)	3 (niedrig)
Rom	1963—66 (Winter)	20—147	
Japan			
Muroran		110—160	
Osaka	1965	50	
	1970	15	
	1971	11	
Sapporo	Feb. 1961	200	
Tokio	Feb. 1964	15	
Kanada, Ontario	1961—62		

Vervolg Tabel 3

Land — Stadt	Jahr	Konzentration	
		Winter	Sommer
Sarnia		3,5	1,6
Windsor		15,0	7,8
Chatham		5,0	2,3
London		3,2	1,7
Kitchener		2,7	1,2
Brantford		5,2	2,2
Hamilton		9,4	5,7
St. Catharines		9,1	3,8
Toronto		5,4	6,4
Oshawa		2,6	1,7
Peterborough		10,0	1,8
Belleville		2,0	1,7
Kingston		11,0	4,0
Brockville		1,5	1,6
Cornwall		20,0	18,5
Ottawa		2,6	0,6
Orillia		14,0	1,3
North Bay		4,9	2,9
Sudbury		11,0	1,2
Sault Ste. Marie		3,9	4,0
Port Arthur			1,3
Niederlande			
Amsterdam	1968	22	
	1969	18	2
	1970	5	2
	1971	8	
Delft	1968	20	3
	1969	18	1
	1970	12	3
	1971	6	3
Rotterdam	1968	15	3
	1969	23	1
	1970	19	3
	1971	23	2
Vlaardingen	1968	35	3
	1969	32	4
	1970	13	5
	1971	16	9
Den Haag	1968	23	
	1969	12	4
	1970		4
	1971	13	
Norwegen			
Oslo	1956	15	1
	1962/63	14	0,5
Polen (Mittel für 10 Städte)	1966/67	130	30
Gdansk (Danzig)	1966/67		84,64
Katowice			76,75
Krakow			63,63
Lodz			45,45
Opole			54,47
Poznan			48,49
Szczecin			44,62
Warszawa			29,29
Wroclaw			57,64
Zabrze			130,100
Schweden			
Stockholm	1960	10	1
Stockholm	1967	27 (hoch)	2 (niedrig)
Schweiz			
Basel	1963—64		8—80

Vervolg Tabel 3

Land — Stadt	Jahr	Konzentration	
		Winter	Sommer
Spanien			
Madrid	1969/70	120	0
Madrid	1969	9	0
Südafrika			
Durban	Juni 1964		5,14,28
Johannesburg	Mai 1964		49
	Mai 1964		1100 ⁴
Pretoria	1963/64	10	22
Tschechoslowakei			
Prag		122 (hoch)	19 (niedrig)
100 m von einer Bitumen-			
batterie in Orlova	1964	1880—3000	
400 m entfernt (Lazy Koksöfen)		1100—1900	
UdSSR			
Leningrad	1965		15
Kiew	1965		9
Taschkent	1965		110
100 m von einem Bitumenkocher			
in der Nähe einer Fabrik in			
Taschkent	1965		129
Nähe von Koksöfen			570
500 m südlich der Öfen			120
Ungarn			
Budapest	1968		1000 ² 32
	1971—72		27 ³
USA			
100 große Stadtgebiete	1958—59		6,6
	1962		5
32 große städt. Stellen	1966—67		3,3
	1968		2,7
	1969		2,9
	1970		2
Los Angeles	Juni 1971—		
	Juni 1972	1,1; 0,5; 3,5; 0,03	

¹ Durchschnittswerte. Ist nur ein Wert angegeben, ist es der Jahresmittelwert, wenn nicht anders angegeben. In einigen Fällen sind hohe und niedrige Jahreswerte angegeben.

² Gesammelt in einer starken Smogperiode

³ Winterwerte

⁴ Nahe einer Straßenteeranlage

Tabel 4

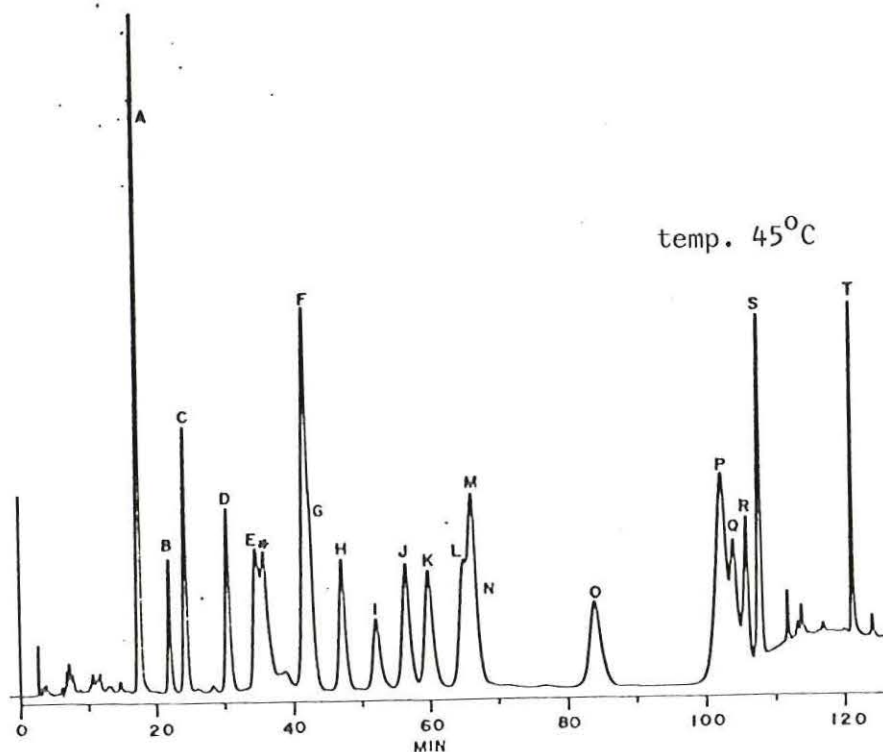
Benzo(a)pyrenkonzentrationen in besonders verunreinigten Atmosphären und Emissionen (ng/m³) (Zusammenstellung von SAWICKI, 1976, gekürzt)

Gebiet	Konzentration (ng/m ³)
Kohlebef. Haushaltsöfen	2200—1 500 000
Kohlebef. Kraftwerke	30—930
Kohlebef. Anlage (Zwischengröße)	49—7900
Koksofen, über Gaswerkretorten	216 000
Koksofenbatterie, in unmittelbarer Nähe	172—15 900
weiter entfernt	21—1200
Batteriedach	6700
Lore	6300
Schieber	960
Pumpenhaus	260
Backsteinhaus	380
Waggon	150
Garagenluft (Cincinnati, Stadtmitte)	33
Teeren von Dächern	90, 870, 14 000
Gaswerkretortenhäuser	3000 (Mittel)
oberhalb der Retorten	220 000
Gasbefeuerte Wärmekraftwerke	20—350
Verbrennungsanlagen, städtisch ¹	17, 19, 2700
Verbrennungsanlagen, kommerziell	11 000, 52 000
Ölbefeuerte Wärmekraftwerke	20—1900
Offene Verbrennung	2800, 4200, 173 000
Retortenhäuser, maximale Werte	2 300 000
oberhalb der horizontalen Retorten	220 000
Teeren von Bürgersteigen	52 110, 78 000
Siliziumkarbidfabrik	
Luft im Brechwerk	300—900
Luft aus den Koksöfen	400—730
100 m von den Koksöfen	200—410
500 m von den Koksöfen	72—180
100 m von der Anlage	28—56
Rauchige Atmosphäre	
Bierhalle in Prag	28—144 ²
Sporthalle	0,7—22
Teerpappenfabrik	
Teerkocherabteilung	1100—1500
Luft auf dem Fabrikgelände	230—290
100 m von der Fabrik entfernt	125—135
500 m von der Fabrik entfernt	38—61
Tunnel (Blackwell)	350
Tunnel (Sumner)	690
Teeren von Wänden	520 x 10 ³ , 640 x 10 ³ 1600 x 10 ³ , 6000 x 10 ^{3,4}

¹ Es wurde gefunden, daß bei der Verbrennung von städtischen Abfällen in einem kontinuierlich gespeisten Verbrennungsofen etwa 9, 3450 und 3,5 mg BaP und BeP pro Tag in den Kaminabgasen, den Rückständen bzw. den Wasseremissionen emittiert wurden.

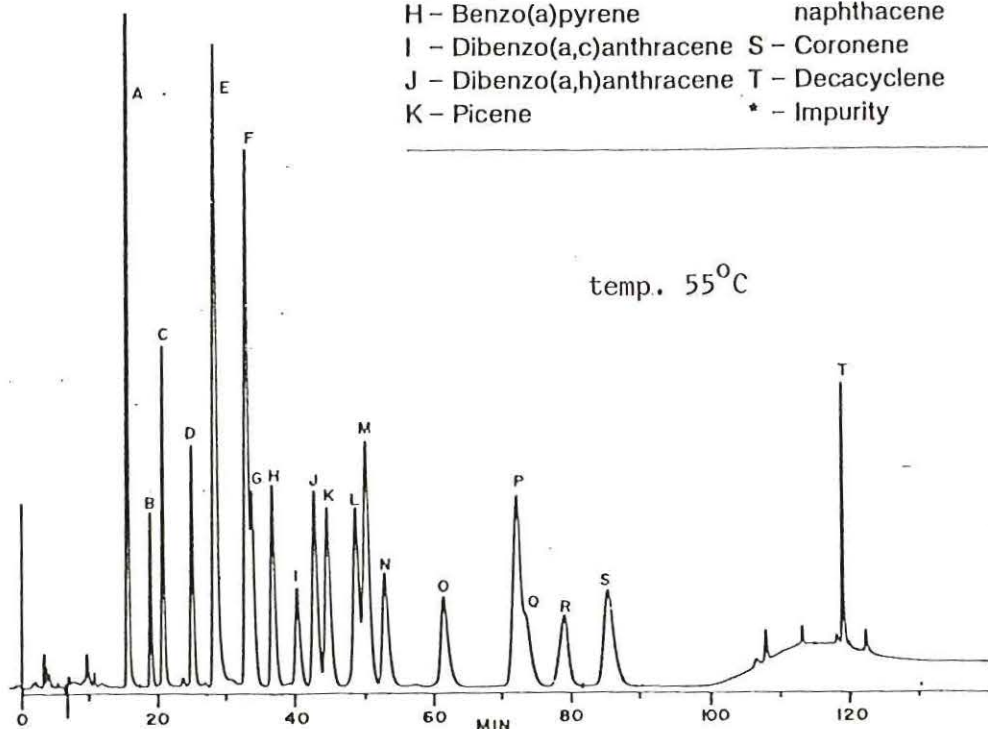
Figuur 5: Effect t.g.v. temperatuursverandering bij de vloeistof-chromatografische scheiding van een aantal PCA op een RP-18 kolom met een quatenair eluens (17).

a

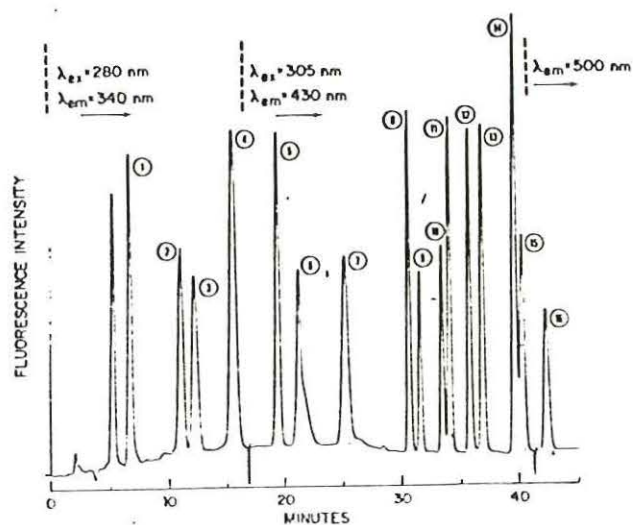


A - Phenanthrene	L - o-phenylenepyrene
B - Fluoranthene	M - Benzo(g,h,i)perylene
C - Pyrene	N - 9,10-Diphenylanthracene
D - Chrysene	O - Dibenzo(a,e)pyrene
E - 9-Phenylanthracene	P - Dibenzo(a,i)pyrene
F - Benzo(b)fluorene	Q - Dibenzo(a,h)pyrene
G - Perylene	R - 5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthacene
H - Benzo(a)pyrene	S - Coronene
I - Dibenzo(a,c)anthracene	T - Decacyclene
J - Dibenzo(a,h)anthracene	* - Impurity
K - Picene	

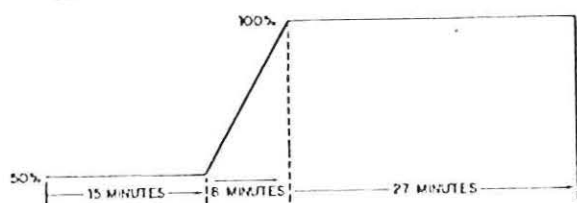
b



Figuur 6: scheiding van PCA op een CHC-ODS kolom.

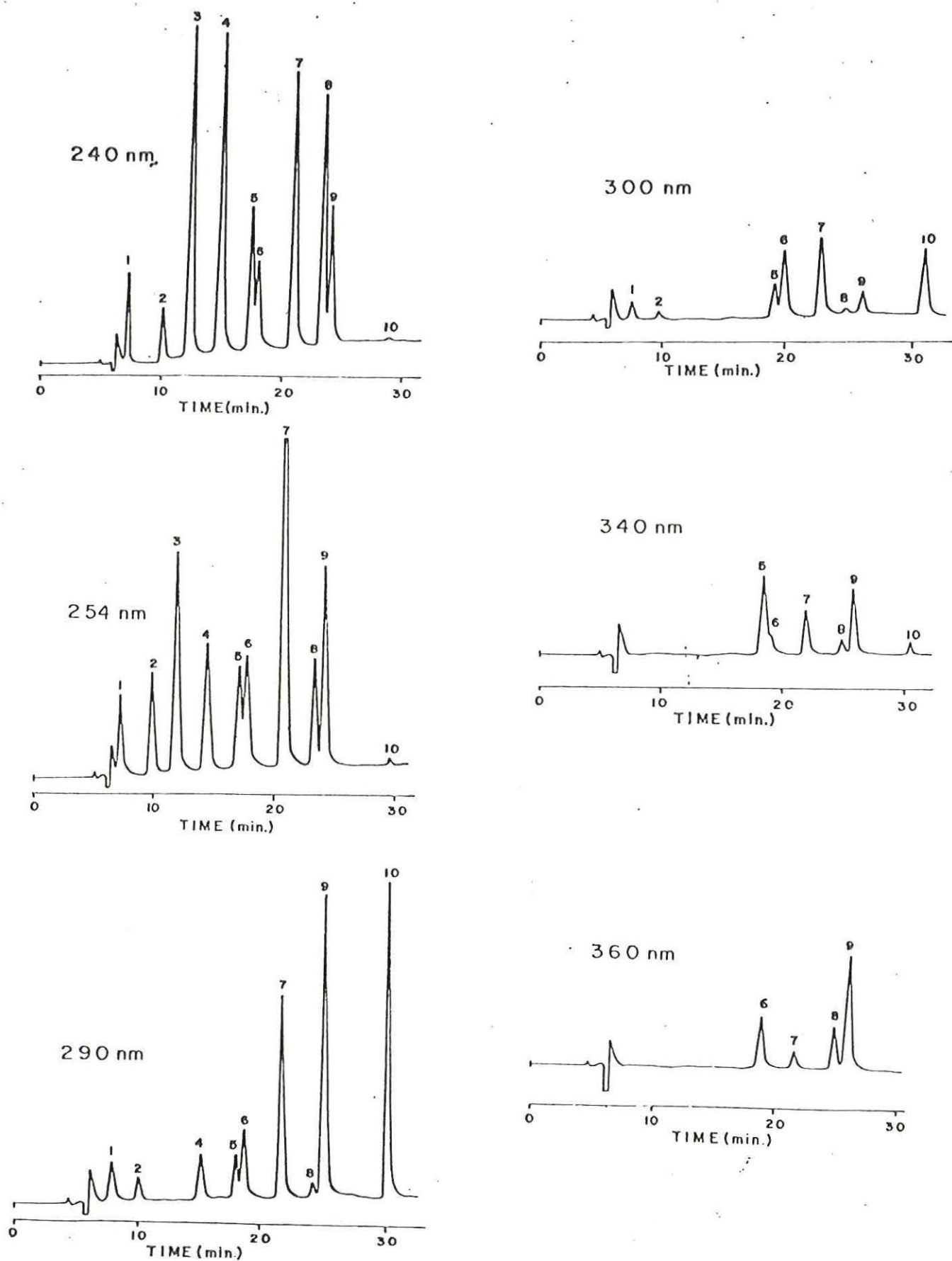


(A) SOLVENT PROGRAM: % ACETONITRILE IN WATER



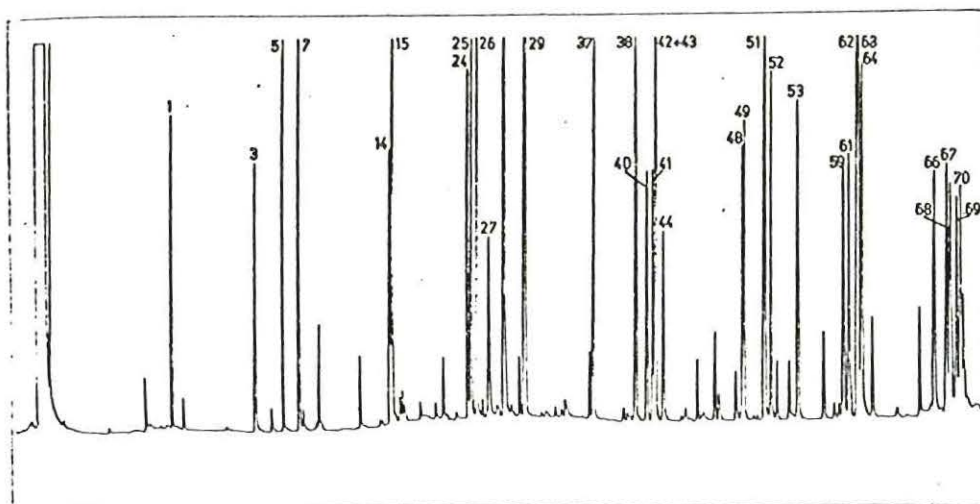
Peak Identification	Compound	Detection Limit (pg)
1	Naphthalene	30
2	Acenaphthylene	0.5
3	Fluorene	12
4	Phenanthrene	130
5	Anthracene	120
6	Fluoranthene	40
7	Pyrene	75
8	Benz[a]anthracene	35
9	Chrysene	70
10	Benzo[e]pyrene	45
11	Benzo[b]fluoranthene	3
12	Benzo[k]fluoranthene	0.3
13	Benzo[a]pyrene	2.5
14	Dibenz[a,h]anthracene	4
15	Benzo[ghi]perylene	9
16	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	8

Figure 7 (19) . Detection of PAH at different wavelengths, order of elution: (1) benzene (37.9 μg), (2) naphthalene (1.55 μg), (3) biphenyl (1.50 μg), (4) phenanthrene (0.65 μg), (5) fluoranthene (1.00 μg), (6) pyrene (0.65 μg), (7) chrysene (0.65 μg), (8) perylene (1.00 μg), (9) benzo[a]pyrene (0.35 μg), and (10) coronene (0.91 μg).



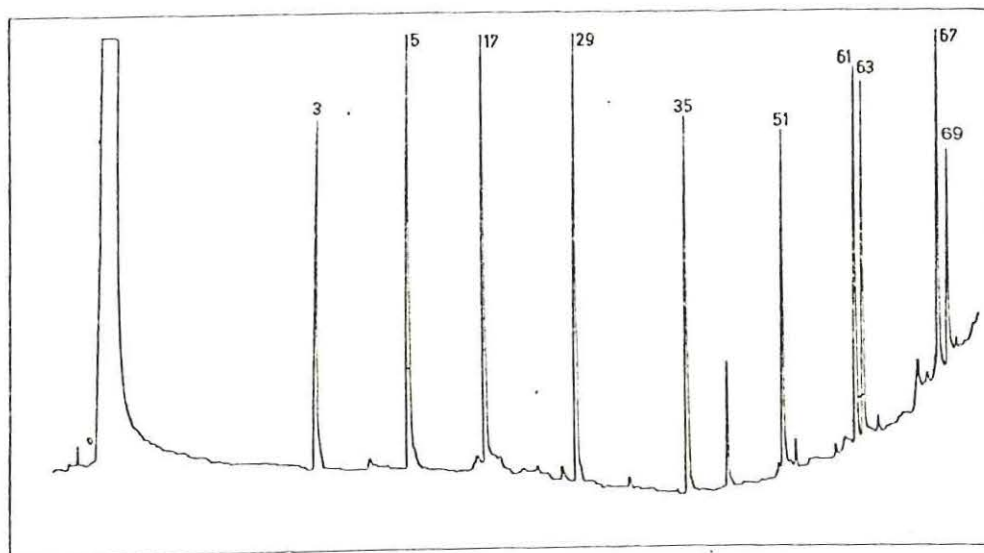
Figuur 8 (22): voor identificatie van de pieken zie tabel 14

a



Gas chromatogram of 36 standard PAHs on an SE-52 capillary column.

b



Gas chromatogram of a 5-ng injection of 10 PAHs with 2-7 rings on an SE-52 capillary column.

Tabel 5 PCA in rivierwater gevonden door:

RIJKSINSTITUUT VOOR ZUIVERING VAN AFVALWATER - LAB. VOOR ORGANISCHE ANALYSE

Jaar: 1980		Rivier: Lek			Gehaltes in ng/L		
		Plaats: Vreeswijk					
Datum	FLU	B(b)F	B(k)F	B(a)P	B(ghi)Per	I(1,2,3-c,d)P	Totaal PAK
03-01	80	40	20	30		50	220
02-02	250	80	40	50		80	500
24-02	100	30	20	30	30	30	240
24-03	60	20	10	20	20	10	140
23-04	70	30	20	20	50	30	220
22-05	60	30	10	20	30	20	170
19-06	40	30	10	20	40	20	160
14-07	1080	240	120	100	150	100	1790
12-08	50	30	10	20	20	30	160
10-09	50	20	10	20	20	20	100
04-12	40	20	10	10	<10	<10	80
03-11	30	20	10	10	20	20	100

Tabel 6 PCA in rivierwater gevonden door:

RIJKSINSTITUUT VOOR ZUIVERING VAN AFVALWATER - LAB. VOOR ORGANISCHE ANALYSE

Jaar: 1980		Rivier: Rijn			Gehaltes in ng/L		
		Plaats: Lobith					
Datum	FLU	B(b)F	B(k)F	B(a)P	B(ghi)Per	I(1,2,3-c,d)P	Totaal PAK
04-01	110	60	30	70		90	360
01-02	610	130	80	90		130	1040
26-02	640	190	90	180	200	120	1420
25-03	140	80	40	70	50	60	440
24-04	150	80	40	60	90	60	480
22-05	170	60	30	40	40	40	380
19-06	30	30	10	20	40	20	150
16-07	60	40	20	20	10	10	160
11-08	100	50	30	50	40	50	310
04-12	190	50	30	40	30	50	390
6/17-09	60	30	10	20	20	30	180
6-10	80	70	10	20	10	20	200
5-11	60	40	10	20	0	20	100

Tabel 7 Profilanalyse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Klärschlammproben mg/kg getrocknete Probe. Probenahme: 14.—21. 6. 1976

	MÜN	NÜR	ING	SCH	NEU	MEM	LAN	MUR	UFF
Fluoranthren	3,40	4,29	6,67	4,18	2,43	3,92	4,11	3,95	1,94
Pyren	3,37	4,01	6,94	4,87	1,91	3,24	3,51	4,16	1,67
Benzo(a)fluoren	1,05	1,15	1,95	1,99	0,57	1,02	1,06	1,36	0,64
Benzo(b/c)fluoren	0,82	1,02	1,31	2,14	0,44	0,76	0,80	1,06	0,54
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophen	1,10	1,20	1,79	2,53	0,43	0,78	1,01	1,41	0,68
Chrysen	2,71	3,69	4,60	2,30	1,32	2,23	3,34	2,90	1,81
Benzo(a)anthracen	1,60	3,20	2,97	1,45	0,92	1,84	2,02	1,96	1,05
Methylderivat von M 228 A	0,31	0,23	1,51	2,19	0,16	0,34	0,73	1,10	0,22
Methylderivat von M 228 B	0,85	0,84	1,14	1,73	0,27	0,45	0,51	0,89	0,56
Benzo(a)fluoranthene (3 Isomere)	2,46	3,54	8,01	3,26	1,16	2,24	3,26	5,05	1,83
Benzo(e)pyren	1,24	1,54	3,46	1,78	0,55	1,11	1,84	2,23	0,99
Benzo(a)pyren	1,09	1,90	4,81	1,78	0,55	1,28	1,61	2,65	0,96
Perylen	0,44	0,58	1,37	0,94	0,19	0,39	0,70	0,69	0,37
Dibenz(a,j)anthracen	0,25	0,36	1,24	0,28	0,10	0,25	0,93	0,50	0,18
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,81	1,26	3,42	0,76	0,33	0,77	1,22	1,81	0,59
Benzo(ghi)perylene	0,97	1,11	3,24	0,99	0,40	0,91	1,32	1,79	0,71
Anthanthren	0,10	0,19	0,58	0,10	0,08	0,21	0,08	0,24	0,15
M 302 A	0,24	0,36	1,26	0,20	0,14	0,38	0,50	0,70	0,25
M 302 B	0,21	0,38	1,71	0,23	0,13	0,41	0,57	0,79	0,23
M 302 C + Coronen	0,26	0,41	1,60	0,33	0,12	0,38	0,68	0,83	0,21

MÜN = München NÜR = Nürnberg ING = Ingolstadt SCH = Schwabach NEU = Neumarkt MEM = Memmingen LAN = Landsberg MUR = Murnau UFF = Uffenheim

Tabel 8 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Grünkohlproben aus Bremen, Osnabrück, Münster, Dortmund und Hannover (16 Proben, Gehalt in µg/kg Frischgewicht)

	Bereich	Mittel
Fluoranthen	43,0—488,0	134,96
Pyren	28,1—289,0	92,72
Benzo(a)fluoren	4,4— 51,7	22,55
Benzo(b/c)fluoren	2,3— 28,5	11,59
Benzonaphthothiophen	5,5— 74,9	24,11
Benzo(ghi)fluoren	3,9— 57,7	17,31
Chrysen + Benz(a)anthracen (5 + 1)	21,1—209,0	74,84
3-Methylchrysen	1,7— 20,2	6,80
2-Methylchrysen	0,9— 6,2	2,91
6-/4-Methylchrysen	0,9— 2,6	1,68
Benzo(b + k + j)fluoranthren (5 + 2 + 3)	26,0— 65,1	35,13
Benzo(e)pyren	6,1— 18,1	11,93
Benzo(a)pyren	4,2— 15,6	7,93
Perylen	1,3— 4,0	2,33
Dibenz(a,j)anthracen	1,6— 4,9	2,81
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,8— 15,2	10,60
Benzo(ghi)perylene	7,6— 16,0	9,21
Anthanthren	0,4— 2,1	0,92
Coronen	1,0— 10,1	3,01

Tabel 9

PCA gehalte levensmiddelen in ppb (gemiddelden van 4 of meer bepalingen)

monster	benzo(e) pyreen	dibenz (a,c)an- traceen	benzo(a) pyreen	dibenz (a,h)an- traceen	benzo(g, h,i)pe- ryleen	peryleen
Barbecue (spieringsneden)						
a. 10 min	5,0	3,3	2,0	3,6	4,9	4,0
b. 15 min	4,6	4,9	4,7	2,0	9,7	8,1
c. 20 min	5,2	6,3	6,0	<0,3	6,9	10,0
Gerookt spek						
a. gerookt buikspek	6,2	2,8	1,3	6,5	2,6	1,4
b. gerookt ont- bijtspek	<1,3	<1,8	0,3	0,6	<0,5	1,0
c. gerookt en gebraseerd buikspek	5,1	2,3	1,0	1,0	1,6	4,5
Gerookte ham						
a. zwart ge- rookte ham	3,3	3,0	2,5	19,0	13,4	6,7
b. gerookte gebraseerde ham	<1,3	<1,8	0,6	<0,6	0,8	4,6
c. gerookte ham	1,9	1,8	0,3	<0,6	0,5	1,3
Vleesbrood						
a. diskontinu gebraseerd	3,1	2,4	0,4	0,6	0,5	3,4
b. continu gebraseerd	4,9	6,6	0,5	0,6	2,8	1,3
Gerookte vis						
a. koud ge- rookte ha- ring	7,7	<1,8	1,0	<0,6	1,0	1,4
b. warm ge- rookte ha- ring	7,8	<1,8	2,0	0,6	2,0	2,7
Rookvloei- stof						
a. grondstof	0,7	1,3	0,9	0,3	<0,3	0,9
b. halfprodukt	0,6	1,8	1,0	0,3	<0,3	1,5
c. eindprodukt	0,6	1,7	1,0	0,3	<0,3	1,7
d. rookvloei- stof	<0,5	<0,9	<0,2	<0,3	<0,3	<0,7

Benz(a)pyren-Gehalte in verschiedenen Gruppen geräucherter Fleischerzeugnisse

[illegible]

Tabel 11 Amount of PAHs in oyster (ppb: on a wet basis)

	Sampling location					
	Fuchisaki ^{a)}	Saka ^{a)}	Oshika ^{b)}	Teno ^{a)}	Akitsu ^{a)}	Akitsu ^{a)}
anthracene	N.D. ^{c)}	4.2	N.D. ^{c)}	N.D. ^{c)}	1.6	1.5
pyrene	7.0	52	38	19	20	16
benz(a)anthracene	1.5	10	2.4	3.3	3.2	3.1
benzo(e)pyrene	2.8	32	6.4	5.7	11	7.1
benzo(b)fluoranthene	3.0	20	4.8	4.5	7.2	4.5
benzo(k)fluoranthene	0.7	5.1	1.3	N.D. ^{d)}	0.7	0.6
benzo(a)pyrene	0.3	2.6	1.0	0.6	1.3	1.0
benzo(g,h,i)perylene	0.5	2.7	0.6	N.D. ^{e)}	2.8	1.6
dibenz(a,h)anthracene	N.D. ^{f)}	N.D. ^{f)}	N.D. ^{f)}	N.D. ^{f)}	N.D. ^{f)}	N.D. ^{f)}

a) Hiroshima prefecture

b) Miyagi prefecture

c) N.D. < 0.25 ppb

d) N.D. < 0.06 ppb

e) N.D. < 0.20 ppb

f) N.D. < 0.06 ppb

Tabel 12

aard produkt	aantal monsters	gehalte a-Ba in ppb	
		grenzen	mediaan
rooksmakstoffen:			
vloeistoffen	16	0,1 - 6,1	0,5
vaste stoffen	13	0,1 - 54	16
gerookte vleeswaren	20	0,1 - 0,5	0,25
gerookte vis	18	0,2 - 3,8	0,5
thee	40	2,2 - 110	8,5
gezette thee	10	0,01 - 0,03	0,013
andijvie	18	0,25 - 20	1,1

Tabel 13

RF waarden van enkele PCA in diverse
loopvloeistoffen

Laufmittel (Tabelle IIb)	1 3,4-Benzpyren	2 Chrysen	3 Methylcholanthren	4 7,12-Dimeth. Benzanthracen	5 1,2-Benzanthracen	6 1,2,5,6-Dibenzanthracen	7 Perylen	8 Benzperylen	9 1,2-Benzpyren	10 Pyren	11 Fluoranthren	12 Coronen	13 Phenanthren	14 Anthracen	hR _f Anthracen	Laufzeit, ca. min.
A1	17	31	60	53	63	60	62	68	64	69	75	80	88	100	49	60
A2	19	27	62	59	57	60	57	71	77	65	73	77	83	100	51	55
B1	7	19	44	36	40	38	50	52	40	81	68	103	85	100	47	120
B2	7	10	48	37	30	34	40	76	62	71	61	111	72	100	43	105
B3	19	34	73	59	64	64	73	77	65	88	82	104	88	100	58	120
C	8	11	30	30	28	31	33	53	54	51	55	53	64	100	28	77
D	7	11	43	37	35	41	42	70	63	58	60	89	69	100	35	90
E	19	28	77	65	60	71	66	83	76	66	72	94	84	100	53	95
F	11	20	48	42	45	48	53	74	69	56	62	85	71	100	34	60
G1	17	23	66	61	49	62	58	93	83	72	78	107	82	100	39	85
G2	25	29	82	75	57	76	70	98	90	78	82	117	86	100	45	90
H	20	30	64	48	60	66	68	83	78	72	75	97	82	100	47	65
I	25	41	71	60	71	70	73	77	75	80	81	81	90	100	46	75
K	11	22	51	45	45	39	41	57	61	63	76	55	88	100	32	70
L1	12	21	52	46	46	49	48	71	69	47	67	75	78	100	45	65
L2	14	22	53	49	46	51	46	71	72	58	68	73	77	100	44	65
L3	13	21	54	48	45	52	46	71	72	58	68	74	76	100	45	65
L4	11	17	48	45	43	48	43	71	72	58	68	73	75	100	41	65
M1	10	17	40	43	41	49	51	80	74	56	66	88	75	100	37	75
M2	18	26	66	59	53	67	69	93	82	59	71	103	76	100	49	75
M3	25	35	81	72	65	85	84	101	94	63	79	109	83	100	56	80
M4	34	51	92	86	80	95	93	106	99	68	86	112	88	100	62	80
N	16	24	68	59	53	68	70	98	85	81	75	113	78	100	57	100
O1	15	24	60	50	52	69	69	91	83	52	67	103	74	100	48	80
O2	15	24	52	47	51	60	63	88	82	56	69	97	75	100	41	85
O3	18	25	54	43	55	67	71	90	85	60	70	104	76	100	41	95
O4	33	46	83	74	78	87	83	99	93	51	75	103	81	100	64	90
P1	20	29	64	48	61	71	74	97	89	66	73	106	75	100	53	95
P2	28	39	77	60	74	86	89	101	94	74	82	110	82	100	61	90
Q	13	19	65	55	46	54	56	85	73	77	70	106	76	100	52	105
R	18	27	68	55	58	64	68	90	81	79	74	108	77	100	55	120
S	11	27	55	49	54	51	53	63	55	66	71	69	87	100	35	60
T	30	42	92	78	71	74	71	91	91	84	89	97	93	100	46	88

A1	Cyclohexan/Methanol/Wasser	1/11/1
A2	n-Hexan/Methanol/Wasser	1/11/1
B1	Cyclohexan/Äthanol/Wasser	1/5/1
B2	n-Hexan/Äthanol/Wasser	1/5/1
B3	Aceton/Cyclohexan/Äthanol/Wasser	1/1/4/1
C	Methanol/Wasser	8/2
D	Butanol-1/Methanol/Wasser	2/6/2
E	Benzylalkohol/Methanol/Wasser	2/6/2
F	Aceton/Methanol/Wasser	2/6/2
G1	Diisopropyläther/Methanol/Wasser	2/6/2
G2	Diisopropyläther/Methanol/Wasser	3/5/2
H	Tetrahydrofuran/Methanol/Wasser	2/6/2
I	Dioxan/Methanol/Wasser	2/6/2
K	Dichlormethan/Methanol/Wasser	2/6/2
L1	Ameisensäure/Methanol/Wasser	1/8/1
L2	Essigsäure/Methanol/Wasser	1/8/1
L3	Propionsäure/Methanol/Wasser	1/8/1
L4	Milchsäure/Methanol/Wasser	1/8/1
M1	Pyridin/Methanol/Wasser	1/7/2
M2	Pyridin/Methanol/Wasser	2/6/2
M3	Pyridin/Methanol/Wasser	3/5/2
M4	Pyridin/Methanol/Wasser	4/4/2
N	Pyridin/Äthanol/Wasser	2/6/2
O1	Pyridin/Dimethylsulfoxid/Methanol/Wasser	1/2/5/2
O2	Aceton/Dimethylsulfoxid/Methanol/Wasser	1/2/5/2
O3	Aceton/Dimethylsulfoxid/Methanol/Wasser	1/3/4/2
O4	Aceton/Dimethylsulfoxid/Methanol/Wasser	1/2/6/1
P1	Aceton/Dimethylformamid/Methanol/Wasser	1/3/4/2
P2	Aceton/Dimethylformamid/Methanol/Wasser	1/4/3/2
Q	Aceton/iso-Octan/Äthanol/Wasser	3/4/24/4
R	Aceton/Propanol-1/Wasser	1/2/1
S	Toluol/Methanol/Wasser	1/20/4
T	Dichlormethan/Äthanol/Wasser	10/20/1

Tabel 14

RETENTION INDICES OF 70 PAHs IN TEMPERATURE PROGRAMMED GAS CHROMATOGRAPHY CALCULATED BY IMPROVED LINEAR INTERPOLATION

Peak No.	PAH	Retention index, I
1	Naphthalene	1172
2	Tetrahydroacenaphthene	1357
3	Biphenyl	1364
4	<i>o,o'</i> -Bitolyl	1387
5	Acenaphthylene	1426
6	1,8-Dimethylnaphthalene	1450
7	Acenaphthene	1461
8	Perhydrophenanthrene	1503
9	Fluorene	1555
10	<i>m,m'</i> -Bitolyl	1574
11	9-Methylfluorene	1579
12	<i>p,p'</i> -Bitolyl	1590
13	Octahydroanthracene	1667
14	2-Methylfluorene	1673
15	1-Methylfluorene	1679
16	Octahydrophenanthrene	1693
17	Phenanthrene	1742
18	Anthracene	1752
19	7,8-Benzoquinoline	1755
20	Carbazole	1766
21	3,4-Benzoquinoline	1787
22	5,6-Benzoquinoline	1800
23	Acridine	1808
24	2-Methylphenanthrene	1860
25	2-Methylanthracene	1872
26	1-Methylphenanthrene	1883
27	9-Methylanthracene	1901
28	9-Butylanthracene	1934
29	Fluoranthene	2011
30	Pyrene	2057
31	9,10-Dimethylanthracene	2084
32	<i>p</i> -Terphenyl	2154
33	1,2-Benzofluorene	2161
34	Retene	2176
35	2,3-Benzofluorene	2178
36	Triptycene	2179
37	1-Methylpyrene	2212
38	Benzo[<i>c</i>]phenanthrene	2336
39	<i>o</i> -Quaterphenyl	2365
40	9-Phenylanthracene	2374
41	9,10-Benzophenanthrene	2392
42	1,2-Benzanthracene	2400
43	Chrysene	2400
44	2,3-Benzanthracene	2426
45	1,10-Dimethylbenz[<i>a</i>]acridine	2611
46	5,7-Dimethylbenz[<i>a</i>]acridine	2662
47	2,10-Dimethyl[<i>a</i>]acridine	2670
48	3,4-Benzofluoranthene	2694
49	11,12-Benzofluoranthene	2702
50	7,12-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracene	2711
51	Benzo[<i>a</i>]pyrene	2778
52	Perylene	2800
53	20(3)-Methylcholanthrene	2900
54	<i>m</i> -Quaterphenyl	2923
55	7-Methylbenz[<i>a</i>]anthracene	2939
56	9,10-Diphenylanthracene	3000
57	1,2,5,6-Dibenzacridine	3047
58	1,2,7,8-Dibenzacridine	3054
59	<i>o</i> -Phenylene-pyrene	3081
60	1,2,5,6-Dibenzanthracene	3095
61	1,2,3,4-Dibenzanthracene	3103
62	1,2,7,8-Dibenzphenanthrene	3140
63	Benzo[<i>ghi</i>]perylene	3146
64	7 <i>H</i> -Dibenzcarbazole	3157
65	Ananthrene	3183
66	1,2,3,4-Dibenzopyrene	3468
67	Coronene	3523
68	1,2,4,5-Dibenzopyrene	3540
69	3,4,9,10-Dibenzopyrene	3570
70	3,4,8,9-Dibenzopyrene	3588

Tabel 15 Verteilungskoeffizienten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Cyclohexan + Methanol + Wasser, Nitromethan + Cyclohexan und Dimethylformamid + Wasser + Cyclohexan

	CH/Me	CH %	NM/CH	NM %	DMF/CH	DMF %
Phenanthren	3,44	95	1,53	94	2,70	85
Anthracen	3,09	94	1,27	92	2,36	83
Pyren	3,24	94	1,64	95	3,32	86
Fluoranthren	2,83	93	1,66	95	3,66	88
Benz(a)anthracen	3,15	94	1,74	95	4,30	90
Chrysen	2,70	94	1,85	96	3,73	88
Benzo(e)pyren	5,50	98	2,10	97	7,16	94
Benzo(a)pyren	6,00	98	2,05	96	6,88	93
Perylen	3,90	96	1,99	96	5,39	92
Anthanthren	4,40	96	1,80	95	7,64	94
Benzo(ghi)perylene	4,60	97	1,54	94	7,41	94
Dibenz(a,h)anthracen	6,40	98	2,00	96	8,70	95
Benzo(b)chrysen	5,00	97	2,03	96	7,02	93
Coronen	5,30	97	1,69	95	9,30	95

CH/Me = Verteilungskoeffizient im Gemisch Cyclohexan + Methanol + Wasser (10 + 9 + 1)

CH % = Anteil des PAH in der Cyclohexanphase nach doppelter Ausschüttlung (in %)

NM/CH = Verteilungskoeffizient im Gemisch Nitromethan + Cyclohexan (1 + 1)

NM % = Anteil des PAH in der Nitromethanphase nach dreifacher Ausschüttlung (in %)

DMF/CH = Verteilungskoeffizient im Gemisch Dimethylformamid + Wasser + Cyclohexan (9 + 1 + 5)

DMF % = Anteil des PAH in der DMF + Wasserphase nach einfacher Ausschüttlung (in %)

Tabel 16 Elutionsvolumina von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Cyclohexan (in ml) von Kieselgel (20 g, 10% Wassergehalt) und Aluminiumoxid (15 g, 4% Wassergehalt) (GRIMMER et al., 1965)

PAH	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Anthracen	40— 90	20— 35
Phenanthren	40— 95	19— 34
Pyren	45—105	34— 55
Fluoranthren	57—105	40— 70
Benz(a)anthracen	67—130	108— 150
Chrysen	75—140	106— 154
Benzo(a)pyren	90—140	205— 320
Benzo(e)pyren	95—160	235— 350
Perylen	84—170	240— 360
Anthanthren	84—160	430— 600
Benzo(ghi)perylene	105—180	490— 690
Dibenz(a,h)anthracen	125—220	680— 890
Coronen	130—260	1150—1620

Tabel 17 Elutionsvolumina von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an
SEPHADEX LH 20 (10 g, Isopropanol)

	ml
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	20— 35
Phenanthren/Anthracen	38— 50
Pyren/Fluoranthren	48— 65
Benz(a)anthracen/Chrysen	60— 78
Benzo(a)fluoranthene (b + j + k)	70— 90
Benzo(a)pyren	73— 93
Benzo(e)pyren	78— 98
Indeno(1,2,3-cd)pyren/Perylen	81—105
Anthanthren/Benzo(ghi)perylene	89—118
Benzo(b)chrysen	84—115
Coronen	105—140