

CHROM. 8871

## Note

### Vergleich zwischen gaschromatographischer und fluoreszenzspektroskopischer Bestimmung von 3,4-Benzpyren

ROBERT SIEGFRIED

*Bundesanstalt für Ernährung, Institut für Qualitätsforschung pflanzlicher Erzeugnisse, Rüdesheimer-Str. 12-14, D 6222 Geisenheim/Rhg. (B.R.D.)*

(Eingegangen am 6. Oktober 1975)

Zur Bestimmung von 3,4-Benzpyren sind im wesentlichen die Fluoreszenzspektroskopie<sup>1-6</sup>, die Gaschromatographie<sup>7-10</sup> und die Hochdruckflüssigkeitschromatographie<sup>11-13</sup> angewandt worden. Letztere Methode erreicht offensichtlich noch nicht die Nachweisempfindlichkeit der beiden anderen Methoden.

Uns kam es auf eine relativ schnelle und ausreichend genaue Bestimmung des 3,4-Benzpyrengehaltes von Boden- und Pflanzenproben an. Hierzu sollten Gaschromatographie und Fluoreszenzspektroskopie miteinander verglichen werden. Für beide Methoden ist es erforderlich, dass die aus Pflanzen und Boden gewonnenen Extrakte einer chromatographischen Vorreinigung unterworfen werden. Hiermit wird sowohl eine Anreicherung an 3,4-Benzpyren als auch eine weitgehende Entfernung von Begleit- und Inhaltsstoffen erreicht. Da 3,4-Benzpyren unter Lichteinwirkung zerstört wird<sup>14</sup>, wurden alle Arbeitsgänge in verdunkelten Räumen und mit Braunglasapparaturen durchgeführt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Das luftgetrocknete, zerkleinerte Material (bei Pflanzen wurde teilweise auf eine Trocknung verzichtet) wurde 12-15 Std. mit Benzol extrahiert. Der weitgehend eingeeengte Extrakt wurde über eine Säule mit Florisil 60-100 mesh gegeben. Von diesem Extrakt wurde ein aliquoter Teil auf eine präparative DC-Platte (Schleicher & Schüll; G 1800/21ac, Vers. Nr. 69/74) strichförmig aufgetragen und mit Methanol-Diäthyläther-Wasser (4:4:1) getrennt. Die 3,4-Benzpyrenhaltige Schicht wurde abgeschabt, mit Benzol eluiert und über eine Mikrosäule mit Aluminiumoxyd (basisch Akt. I) gegeben. Der nun vorliegende Extrakt konnte nach weiterer Einengung für die Gaschromatographie und die Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt werden. Die Recovery-Werte (durch 3,4-[<sup>3</sup>H]Benzpyren überprüft) lagen bei 70-80%.

Zur Gaschromatographie wurden 5-7 m lange, 1/8 in. starke Stahlsäulen benutzt. Um eine Verschmutzung der Trennsäule zu verhindern, empfiehlt es sich, eine 15-20 cm lange Vorsäule (mit der gleichen Belegung wie die Trennsäule) einzusetzen, die des öfteren zu wechseln ist. Wegen der erforderlichen hohen Säulentemperaturen stehen nur relativ wenige Trennphasen zur Auswahl. Geeignete Phasen (mit 3-5%

Belegung) auf Chromosorb W AW DMCS 80–100 mesh waren: SE-52, SE-30, OV-17 und OV-101. Nicht geeignet waren: Dexil® und Poly-*m*-phenyläther.

Die weiteren gaschromatographischen Daten sind: Gerät, Varian Aerograph 2700 mit Digitalintegrator, Flammenionisationsdetektor und Scandium-<sup>3</sup>H Elektroneneinfangdetektor; Trägergas, nachgereinigter Stickstoff (Säuleneingangsdruck je nach Säule 25–35 p.s.i.); Injektortemperatur, 270°; Detektortemperatur, 350°; Säulentemperatur, 260–300° je nach Säule.

Für die fluoreszenzspektroskopische Bestimmung auf DC-Platten wurde 21% acetylierte Cellulose (Schleicher & Schüll; G 1440/21ac) verwendet. Die Trennung war so gut, dass die Bestimmung des 3,4-Benzpyrens *in situ* auf der Acetylcelluloseschicht durchführbar war. Als Gerät stand ein Zeiss PMQ II Spektralfluorometer zur Verfügung. Die Probe wurde mit 365 nm angeregt, die Fluoreszenz wurde bei 438 nm ausgemessen.

## ERGEBNISSE

Bei der gaschromatographischen Bestimmung von 3,4-Benzpyren ergaben sich folgende Vorteile: Die Linearität der Eichkurve erstreckt sich über mehrere Zehnerpotenzen<sup>10</sup>. Der von uns überprüfte Bereich betrug 10–10,000 ng 3,4-Benzpyren. Störungen durch im Boden enthaltene Begleitstoffe waren gering. Als Nachteil sind lange Retentionszeiten und Ausheizzeiten der Säulen zu nennen. Auch ist die Empfindlichkeit geringer als bei der Fluoreszenzspektroskopie. Die höhere Empfindlichkeit und der schnellere Analysendurchsatz beim PMQ II waren der Hauptgrund, dass wir dieser Methode den Vorzug gaben. Im Bereich 1–40 ng pro Eichfleck ist die Eichkurve linear. In der Tabelle I sind gaschromatographische und fluoreszenzspektroskopische Ergebnisse zusammengefasst.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, liefert sowohl die Gaschromatographie als auch die Fluoreszenzspektroskopie bei Bodenproben vergleichbare und ausreichend genaue

TABELLE I

VERGLEICH DER ANALYSENDATEN DER FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHEN UND GASCHROMATOGRAPHISCHEN BESTIMMUNG VON 3,4-BENZPYREN

Bodenprobe Nr.	3,4-Benzpyren (ppb)*	
	Gaschromatographische Bestimmung	Fluoreszenzspektroskopische Bestimmung
1	56	60
2	170	150
3	100	105
4	146	138
5	230	176
6	360	305
7	112	115
8	68	57
9	76	85

\* Die Werte sind Mittelwerte von 3–7 Bestimmungen. Die maximale Abweichung der Einzelbestimmungen gleicher Proben war besser als 10%.

Ergebnisse. Bei Pflanzenproben ergaben sich grössere Abweichungen, wobei auf Grund des geringen 3,4-Benzpyrengehaltes der Pflanzen<sup>15</sup> die Gaschromatographie weniger geeignet war.

#### DANK

Dem BML danke ich für die finanzielle Unterstützung. Herrn H. Kürbel danke ich für sorgfältige experimentelle Mitarbeit.

#### LITERATUR

- 1 J. Borneff und H. Kunte, *Arch. Hyg.*, 147 (1963) 401.
- 2 L. Toth, *J. Chromatogr.*, 50 (1970) 72.
- 3 A. Seher und B. Wortberg, *Erdöl Kohle*, 27 (1974) 428.
- 4 J. Borneff, G. Farkasdi, H. Glathe und H. Kunte, *Giessener Berichte zum Umweltschutz*, 2 (1972) 13.
- 5 J. Borneff und R. Knerr, *Arch. Hyg.*, 143 (1959) 390.
- 6 W. Fritz, *Nahrung*, 18 (1974) 83.
- 7 A. Lane, H. K. Moe und M. Katz, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1776.
- 8 G. Grimmer, A. Hildebrandt und H. Böhnke, *Erdöl Kohle*, 25 (1972) 531.
- 9 K. Bathia, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 609.
- 10 G. Grimmer, A. Hildebrandt und H. Böhnke, *Deut. Lebensm.-Rundsch.*, 71 (1975) 93.
- 11 H. Matsushita, *New Methods Environ. Chem. Toxicol. Int. Symp., Susono, Japan, 1973*.
- 12 H.-J. Klimisch, *J. Chromatogr.*, 83 (1973) 11.
- 13 B. L. Karger, M. Martin, J. Loheac und G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 496.
- 14 J. Borneff und R. Knerr, *Arch. Hyg.*, 143 (1959) 405.
- 15 R. Siegfried, *Naturwissenschaften*, 62 (1975) 300.