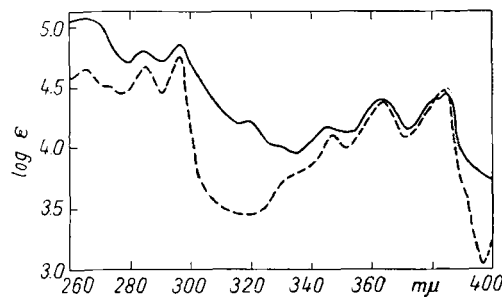


Bestimmung von 3,4-Benzpyren in den Abgasen von Dieselmotoren

Von K. JOHNE, I. KLEISS und Dr. A. REUTER*)

Battelle-Institut, Frankfurt am Main

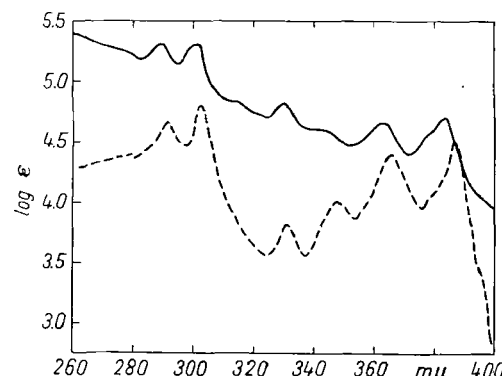
Bei Arbeiten über die Bestimmung carcinogener Stoffe in Abgasen von Dieselmotoren fanden wir, daß die chromatographische Trennung der Schwebstoff-Filter-Extrakte an der Al_2O_3 -Säule von Kotin, Falk und Thomas¹⁾ nicht immer ausreicht. 3,4-Benzpyren und 1,12-Benzperylen erschienen gemeinsam in derselben Fraktion. Da UV-Absorption (320 bis 400 m μ) und Fluoreszenz beider



[Z 5153]

Bild 1

3,4-Benzpyren, abgetrennt vom Auspuffruß. — eigene Meßkurve
--- aus Literatur



[Z 5152]

Bild 2

1,12-Benzperylen, abgetrennt vom Auspuffruß. — eigene Meßkurve
--- aus Literatur

Substanzen sehr ähnlich sind, kann leicht ein zu hoher Benzpyren-Gehalt angenommen werden. Die Benzpyren-Fraktion enthält auch noch weitere, z.T. blau fluoreszierende Substanzen. Unsere Methode²⁾ zur 3,4-Benzpyren-Bestimmung wurde daher in Anlehnung an Wieland und Kracht³⁾ weiterentwickelt.

Die Probenahme wurde von Marterstock und Reuter^{2, 4)} beschrieben. Die dabei anfallenden Schwebstoff-Filter, die etwa 0,5 bis 2 g Dieselruß-Niederschlag enthalten, werden wie bisher mit Benzol extrahiert und die Extrakte nach Abdestillieren der Haupt-

menge Benzol auf dem Wasserbad eingedampft. Die Rückstände (bis zu 300 mg), die außer den Aromaten viel ölige und phenolische Bestandteile enthalten, werden in wenig Cyclohexan gelöst und zur Vorreinigung auf eine 5 cm lange Al_2O_3 -Säule („ Al_2O_3 -Woelm, neutral, Aktivitätsstufe 1“⁵⁾) gebracht, dann mit Benzol und anschließend mit Äther ausgewaschen, eingedampft und in Cyclohexan gelöst.

Die Cyclohexan-Lösung des gereinigten Extraktes wird auf eine 15 cm lange Al_2O_3 -Säule gebracht und mit Petroläther/Äther (10:1) so lange entwickelt, bis die das 3,4-Benzpyren enthaltende Zone etwa 15 cm lang ist. Die Fraktionen werden mit Äther ausgewaschen und fraktioniert aufgefangen. Die Aufteilung der Fraktionen geschieht nach der Fluoreszenzfarbe im UV. Wir fanden das 3,4-Benzpyren stets in der dritten, stark violett fluoreszierenden Zone. Lag eine größere Menge Extrakt zur Analyse vor, so mußte die dritte Fraktion durch nochmaliges Chromatographieren an Al_2O_3 nachgereinigt werden. Die 3,4-Benzpyren enthaltende Fraktion wurde eingedampft und zur papierchromatographischen Trennung in Äther aufgenommen.

Die papierchromatographische Trennung gelingt am besten mit acetyliertem Papier⁵⁾ („Filtrierpapier Schleicher und Schüll 2043 b-acetyliert“). Es wird aufsteigend und eindimensional bei Zimmertemperatur gearbeitet. Die Laufzeit beträgt 18 bis 20 h. Als Lösungsmittel dient Methanol/Äther/Wasser (4:4:1). Gute Trennung und scharfe Entwicklung der Flecken erhielten wir bei 0,1 bis 20 γ 3,4-Benzpyren. Besonders 1,12-Benzperylen wird sauber abgetrennt, da der R_F -Wert etwa doppelt so groß ist. 0,1 γ 3,4-Benzpyren ist an der Fluoreszenz deutlich erkennbar und mit Hilfe von Vergleichskonzentrationsreihen gut abschätzbar.

Zur quantitativen Auswertung schnitten wir die mit einer UV-Lampe sichtbar gemachten und mit Bleistift markierten Flecken aus und extrahierten zunächst durch Auskochen mit Äther und dann mit Methanol-Pyridin (10:1). Den Extrakt dampften wir ein, lösten mit Cyclohexan und füllten im Meßkolben mit Cyclohexan auf. Zur quantitativen Messung genügt manchmal die Messung der UV-Extinktion der Lösungen bei 364 und 384 m μ . Wir empfehlen jedoch die Aufnahme des UV-Spektrums von 270 bis 390 m μ , da besonders einige spezifische Absorptionsbanden zwischen 270 und 310 m μ eine gute Kontrolle der Reinheit der gewonnenen 3,4-Benzpyren-Fractionen ermöglichen. Die Bilder 1 und 2 zeigen derartige UV-Spektren von Papierflecken-Extrakten; zum Vergleich sind die Spektren von 3,4-Benzpyren und 1,12-Benzperylen aus der Literatur⁵⁾ angegeben.

Nach diesen Methoden läßt sich 3,4-Benzpyren bis zu 0,1 γ von 0,5 bis 2 g Dieselruß abtrennen, einwandfrei identifizieren und quantitativ bestimmen.

Das Analysenverfahren wurde im Rahmen eines Ringversuches mit verschiedenen Dieselmotoren, der im Auftrage des Bundesministers für Verkehr, Bonn/Rhein, ausgeführt wurde, erarbeitet. Wir danken für die Genehmigung zur Veröffentlichung.

Eingegangen am 23. September 1957 [Z 515]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr erscheint.
1) Kotin, Falk u. Thomas, A. M. A. Arch. ind. Hygiene occup. Med. 9, 163 [1954]. — 2) Marterstock u. Reuter, Erdöl u. Kohle 10, 377–382 [1957]. — 3) Wieland u. Kracht, diese Ztschr. 69, 172 [1957]. — 4) Marterstock u. Reuter, Motortechn. Z. 18, 132 [1957]. — 5) Friedel u. Orchin: Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1951.

Versamlungsberichte

XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie

18. bis 24. Juli 1957 in Paris

Aus den Vorträgen:

A. W. ADAMSON, Los Angeles: Diffusion und Selbstdiffusion in wäßrigen Rohrzuckerlösungen und in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen.

Für wäßrige Rohrzuckerlösungen wurden die binären und die beiden Selbstdiffusionskoeffizienten, letztere mit ^{14}C (Zucker) und ^{18}O (Wasser) als Tracern, im gesamten Konzentrationsbereich bestimmt. Außer im Fall des ^{18}O entspricht die Abhängigkeit von der Viskosität der Lösung nicht den theoretischen Erwartungen. Die Diffusion von ^{18}O und H bzw. D ist für eine lückenlose Mischungsreihe $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ gemessen worden. Während auch hier die Diffusion von ^{18}O der Viskositätsregel folgt, weist der Diffusionskoeffizient für Protium bei 50 % D_2O ein tiefes Minimum auf. Die Messungen zeigen, daß am Transport von Sauerstoff- und Wasserstoff-Atomen wesentlich kompliziertere Mechanismen als die Diffusion von Wassermolekeln beteiligt sind. Eindeutige Erklärungen sind bisher nicht möglich.

G. ALBIERO und V. SANTORO, Padua: Herstellung von markierten organischen Präparaten durch ^{14}C -Bildung.

Reserpin $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_2$ wurde mit ^{14}C markiert durch direkte Einwirkung von Neutronen auf ein Salz des Reserpins mit Dite-trazol-dihydrotetrazin $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_{12}$.

Die Substitution von ^{12}C -Atomen des Alkaloids durch ^{14}C -Atome, die durch Reaktion (n, p) aus den Stickstoff-Atomen der Substanz entstehen, liefert ein in der ganzen Molekel markiertes Produkt.

Das nach Bombardierung mit Neutronen aus dem Salz wieder isolierte und bis auf eine konstant-spezifische Aktivität gereinigte Reserpin enthielt 10 % des gebildeten ^{14}C .

Die spezifische Aktivität des Reserpins nach 4 wöchentlicher Bestrahlung des Salzes mit einem Strom von $5 \cdot 10^{11}$ n/cm²·sec war 30 Zerfälle/min. Es wird weiterhin versucht, eine höhere spezifische Aktivität zu erhalten.