

CHROM. 7004

BEITRAG ZUR BESTIMMUNG VON UMWELTKONTAMINANTEN MITTELS DER HYDRIERENDEN REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHIE

B. ZIMMERLI

Eidgenössisches Gesundheitsamt, Abteilung Lebensmittelkontrolle, Sektion Pestizide und Kontaminationen, Haslerstrasse 16, 3001 Bern (Schweiz)

(Eingegangen am 15. August 1973)

SUMMARY

Contribution to the determination of environmental contaminants by carbon skeleton chromatography

Reaction products of some environmental contaminants (polychlorinated biphenyls, polychlorinated terphenyls, polychlorinated naphthalenes, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, polychlorinated diphenyl ethers, and DDT-type compounds) resulting from carbon skeleton chromatography on a deactivated Pd-catalyst have been detected and identified by gas-liquid chromatography on different columns. In all cases the dehalogenated parent compound was obtained. Trace amounts (5–10 ng) could be determined quantitatively under specified conditions. The technique has been successfully used for the determination of polychlorinated biphenyls in biological material and of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins in pentachlorophenol.

EINLEITUNG

Polychlorierte Biphenyle (PCBs) sind in Vögeln und Fischen¹, in Milchprodukten², in Humanmilch³, in Humanfett^{3,4} und in Humanblut⁵ nachgewiesen und bestimmt worden. Chlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDDs) wurden in Fetten und Ölen gefunden⁶.

Werden die PCBs (21–68 % Chlorgehalt) von der Industrie produziert und als Weichmacher und Transformatorenöle verwendet, so sind die PCDDs vor allem als Nebenprodukte in technischen Chlorphenolen enthalten⁷. Charakteristisch für beide Gruppen ist, dass stets ein Gemisch von Isomeren mit verschiedenen Chlorgehalten in unterschiedlichen Konzentrationen angetroffen wird. Im Organismus werden zudem die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Substanzen verändert⁸. Die Dosierung und Identifizierung dieser Substanzen in biologischem Material mit einfachen Mitteln wird dadurch erschwert. Eine Vereinfachung der Analytik kann durch die Überführung der Isomerengemische in eine einzige Substanz erreicht werden. Es wurden dafür zwei Verfahren vorgeschlagen⁹: Reduktion zu einem chlorfreien Produkt oder Chlorierung zu einer Substanz mit maximalem Chlorgehalt. Das letztgenannte Vorgehen diente zur Messung von PCDDs in Ölen^{9,10}, zur Bestimmung von PCBs¹¹ und zur Bestätigung von chlorierten Terphenylen¹². Das Prinzip der Reduktion, bekannt unter dem Namen "carbon skeleton chromatography"¹³, wurde

zur qualitativen Unterscheidung der PCBs von DDT¹⁴ angewendet. Dabei zeigte sich, dass aus den PCBs nicht nur eine einzige Substanz, sondern mindestens drei, nämlich Biphenyl, Phenylcyclohexan und Bicyclohexyl, gebildet werden¹⁴. Bei der Reduktion von TDE bzw. DDT auf dem Pd-Katalysator werden drei gaschromatographische Hauptpeaks beobachtet^{14,15}.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Bedingungen für ein quantitatives und reproduzierbares Arbeiten mittels dieser Technik untersucht werden. Die katalytische Hydrierung soll der Einfachheit halber im Einspritzblock¹⁶ des Gaschromatographen und bei mindestens 300° erfolgen. Die hohe Temperatur ist nötig, damit auch schwerflüchtige Substanzen wie chlorierte Terphenyle analysiert werden können. Es soll auch der Einfluss der Katalysatoraktivität auf die Produktbildung wichtiger Umweltkontaminantien abgeklärt werden.

EXPERIMENTELLES

Als Gaschromatograph stand das Modell F-20 der Firma Perkin-Elmer (Überlingen/See, B.R.D.), mit einem Flammenionisationsdetektor des Modells F-20 FE, zur Verfügung. Als Trägergas diente Wasserstoff (Reinheit 99.995 Vol. %) und zur Verbrennung wurde Sauerstoff (Reinheit 99.4 Vol. %) verwendet. Der Trägergasfluss betrug in der Regel 30 ml H₂/min und der Sauerstoffdruck wurde zur Erzielung eines maximalen Signal/Rausch-Verhältnisses optimiert. Gegenüber der Verwendung von Pressluft resultierte eine rund fünffache Empfindlichkeitssteigerung. Der Katalysator wurde in das metallene Verdampferrohr (i.D. ~2 mm) des Einspritzblocks eingebracht. Die Temperaturregelung des Einspritzblocks geschah mittels eines variablen Transformators, der an ein stabilisiertes Stromnetz angeschlossen war. Die Temperatur im eingebauten metallenen Verdampferrohr war über eine Distanz von rund 14 mm konstant, was eine Füllung von maximal 12 mg Katalysator erlaubte. Um den Katalysator in der richtigen Lage zu halten, dienten Pfropfen von silanisierter Glaswolle (Firma Analabs, North Haven, Conn., U.S.A.). Zur Temperaturmessung des Einspritzblocks und der gaschromatographischen Kolonne kam ein Chromel-Alumel-Thermoelement zur Anwendung. Die Temperaturkonstanz an der Lage des Katalysators betrug $\pm 1^\circ$.

Der Katalysator, 1% Pd auf 60–80 mesh Gas Chrom P, wurde nach der Vorschrift in Lit. 17 hergestellt. Ein Unterschied im Verhalten des sauren gegenüber dem neutralen Typ konnte nicht festgestellt werden. In der Folge wurde vorwiegend der neutrale Typ verwendet. Zur Aktivierung wurde das mit rund 9 mg Katalysator beladene Verdampferrohr im Einspritzblock eingebaut und im H₂-Strom (30 ml/min) bei 115° zuerst während 30 min, dann bei 230° während 45 min aktiviert. Anschließend wurde die Temperatur auf 300°, die normale Betriebstemperatur, erhöht.

Zur gaschromatographischen Trennung und Identifizierung der Spaltprodukte dienten folgende Säulen:

- 5% DC-11 auf 100–120 mesh Gas-Chrom Q, 1 m × 2.7 mm i.D. Glassäule,
- 2.5% OV-17 auf 80–100 mesh Gas-Chrom Q, 2 m × 2.7 mm i.D. Glassäule,
- 4.8% Carbowax-20M auf 80–100 mesh HP Chromosorb W, 1.5 m × 2.7 mm i.D. Stahlsäule.

Die Bodenzahlen (N_{eff}) der verwendeten Kolonnen lagen bei 1100 pro m, bestimmt aus dem Biphenylpeak bei der Säulentemperatur 145°.

Als Lösungsmittel verwendeten wir generell UV-Heptan (Fluka, Buchs,

Schweiz), das zusätzlich über Natrium destilliert wurde. *trans*-4,4'-Dichlorstilben wurde nach Lit. 18 synthetisiert und durch Umkristallisation aus Toluol weiter gereinigt (Schmp. 176°). Alle andern verwendeten Substanzen waren Handelsprodukte und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Reinheit lag in der Regel bei 99%. Die chlorierten Biphenyle stammten von der Firma Monsanto (St. Louis, Mo., U.S.A.; Markenname Aroclor). Oktachlordibenzofuran, Dibenzofuran, 2,7-Dichlor-dibenzo-*p*-dioxin sowie Dibenzo-*p*-dioxin waren ebenfalls kommerzielle Produkte der Firma Analabs.

RESULTATE

Katalysatoraktivität

Bei der Hydrierung der PCBs entstehen, je nach Katalysatortemperatur, Bicyclohexyl, Phenylcyclohexan und/oder Biphenyl¹⁴. Bei tiefer Katalysatortemperatur wird in Übereinstimmung mit thermodynamischen Überlegungen¹⁹ eher Bicyclohexyl und bei hohen Temperaturen eher Biphenyl gebildet. Es zeigte sich, dass unter unseren Bedingungen die prozentuale Verteilung dieser drei Substanzen zusätzlich von der Katalysatormenge, der dosierten Menge PCBs und vor allem von der Katalysatoraktivität abhängt. Verschiedene Katalysatorfüllungen, hergestellt vom gleichen be-

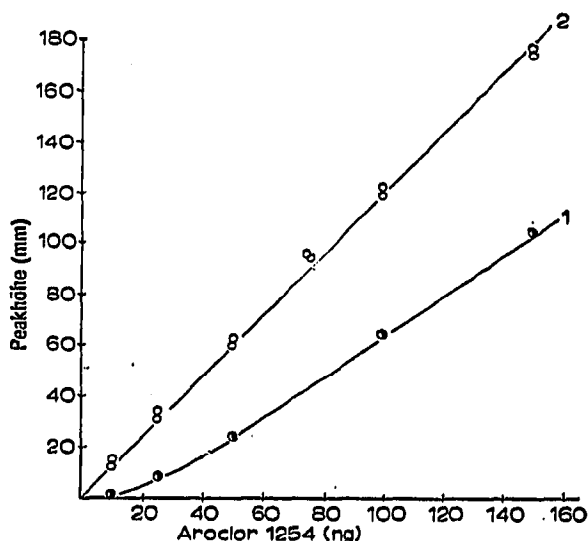


Fig. 1. Einfluss der Katalysatoraktivität auf die Linearität der Biphenylbildung bei der Dosierung von Aroclor 1254. ○, aktiver Katalysator; ●, mit S in CS₂ desaktivierter Katalysator. Bedingungen: 9 mg Katalysator; Katalysatortemp. 300°; 30 ml H₂/min; je 1 µl Standardlösung dosiert; Kolonne Carbowax-20M, 140°; Abschwächung ×8.

legten Katalysatormaterial, ergaben unterschiedliche Katalysatoraktivitäten. Ist der Katalysator sehr aktiv, im vorliegenden Sprachgebrauch heisst dies, dass selbst bei 300° bei der Dosierung von Aroclor 1254 weniger als 90% Biphenyl gebildet wird, so ergeben sich nichtlineare Eichkurven. Die Kurve 1 in Fig. 1 resultierte aus einer Katalysatorfüllung, die bei der Dosierung von 1 µg Aroclor 1254 bei 300° 25% Phenylcyclohexan und 75% Biphenyl lieferte. Die Dosierung einer zehnmahl kleineren

Menge Aroclor 1254 ergab rund 40% Phenylcyclohexan. Die Kurve 1 in Fig. 1 zeigt deutlich, dass eine solche Katalysatoraktivität für analytische Zwecke nur bedingt geeignet ist. Versuche mit einer speziellen Vorsäule, die bis zu 100 mg Katalysator enthielt, ergaben qualitativ ähnliche Resultate: nicht konstante Katalysatoraktivität. Dies zeigt, dass die verschiedenen resultierenden Aktivitäten kaum durch eine eventuelle Inhomogenität des Palladiums auf dem Trägermaterial bewirkt werden.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten bewährte sich ein teilweise desaktivierter Katalysator. Nach der normalen Aktivierung wurden bei der Betriebstemperatur von 300° ca. 0.5 µl einer Lösung von 1 µg Schwefelblumen pro µl Schwefelkohlenstoff auf den Katalysator dosiert. Die anschliessend resultierende Eichkurve für Aroclor 1254 ist in Fig. 1 (Kurve 2) dargestellt. Dieses Vorgehen erlaubte, unabhängig von der ursprünglichen Katalysatoraktivität, stets deren reproduzierbare Einstellung.

Der Pd-Katalysator dieser Aktivität vermag nicht mehr einen Aromaten zu hydrieren resp. ein Cyclohexansystem zu dehydrieren, was durch die Dosierung von Bicyclohexyl, Phenylcyclohexan und Biphenyl gezeigt werden konnte. Die Dosierung von chlorierten Biphenylen führt jetzt in praktisch 100%-iger Ausbeute und unabhängig von der Katalysatortemperatur zu Biphenyl.

Nach längerem Gebrauch (zwei bis vier Wochen) des so präparierten Katalysators wird eine verminderte Biphenylbildung aus den PCBs festgestellt. Gleichzeitig erscheinen im Gaschromatogramm zwei neue Peaks mit den relativen Retentionszeiten 1.81 und 3.75 (Carbowax-20M, 145°, Biphenyl \equiv 1), deren chemische Strukturen uns nicht bekannt sind. Beim Auftreten dieser Peaks wurde der Katalysator ersetzt. In einigen Fällen wurde auch eine Regeneration durchgeführt: 30 ml/min Sauerstoff während 2 h bei 300° (Lit. 20). Der Katalysator konnte auf diese Art nur einmal regeneriert werden.

Identität der Reaktionsprodukte und quantitative Aspekte

Auf den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen desaktivierten Pd-Katalysator, von dem stets 8–9 mg eingesetzt wurden, dosierten wir bei der Betriebstemperatur von 300° eine Anzahl von chlorhaltigen Substanzen. Die Reaktionsprodukte identifizierten wir durch Vergleich der Retentionsindices entsprechender Standardsubstanzen, die mit und ohne Katalysator dosiert wurden. Die in diesem Zusammenhang ermittelten Retentionsindices sind in Tabelle I zusammengestellt. Eine Darstellung der so identifizierten Reaktionsprodukte gibt Tabelle II.

Die Kurve 2 in Fig. 1 zeigt, dass für die Testsubstanz Aroclor 1254 eine ausgezeichnete Linearität erhalten wird. Ab 200 ng Aroclor 1254 werden Abweichungen von der Linearität beobachtet. Dies könnte dadurch bedingt sein, dass die kleine Menge an desaktiviertem Katalysator für eine vollständige Reduktion der chlorierten Biphenyle zu Biphenyl nicht ausreicht. Für alle in Tabelle II aufgeführten chlorhaltigen Substanzen wurden bis zu mindestens 100 ng dosierter Substanz lineare Eichkurven erhalten.

Die Resultate eines quantitativen Vergleiches innerhalb der DDT-Gruppe sind in Tabelle III aufgeführt.

Versuche mit Aroclortypen verschiedener Chlorgehalte zeigten, dass bei richtiger Katalysatoraktivität die Umwandlung zu Biphenyl quantitativ verläuft.

Reproduzierbarkeitsversuche bei der Bestimmung von Aroclor 1254 lieferten

TABELLE I

ZUSAMMENSTELLUNG DER GEMESSENEN RETENTIONSINDICES

Substanz	Sdp. ²¹ (°C)	DC-11		OV-17	Carbowax-20M
		110°	145°	145°	145°
Tetralin	207.2	—	1200	1334	1555
Naphtalin	217.9	—	1200	1391	1741
Bicyclohexyl	234	1293	1318	1400	1474
Phenylcyclohexan	237.5	1302	1321	1476	1679
Biphenyl	254.5	1347	1368	1589	1956
Diphenyläther	259	—	1382	1612	1978
Diphenylmethan	261.5	1398	1413	1641	1980
1,1-Diphenyläthan	272	—	1469	1693	2011
1,1-Diphenyläthylen	277	1474	1493	1723	2063
1,2-Diphenyläthan	284	—	—	1718	2055
Dibenzofuran	288	—	1493	1735	2177
Dibenzo- <i>p</i> -dioxin	—	—	1545	1785	2218
Benzophenon	306	1561	1589	1883	—
<i>o</i> -Terphenyl	—	—	1872 *	2190 *	2616 *
<i>m</i> -Terphenyl	363	—	2106 *	2460 *	3047 *
<i>p</i> -Terphenyl	427	—	2140 *	2504 *	3105 *

* Kolonnentemperatur 202°.

TABELLE II

ÜBERSICHT ÜBER DIE REAKTIONSPRODUKTE

Auf 9 mg desaktivierten Pd-Katalysator, 300°; 30 ml H₂/min.

Eddukte	Produkte
<i>p,p'</i> -DDT, <i>o,p'</i> -DDT	1,1-Diphenyläthan
<i>p,p'</i> -DDE, <i>o,p'</i> -DDE	
<i>p,p'</i> -TDE, <i>o,p'</i> -TDE	
<i>p,p'</i> -TDE-Olefin, <i>o,p'</i> -TDE-Olefin	
<i>p,p'</i> -Dichlorbenzophenon	Diphenylmethan
<i>p,p'</i> -Dichlorstilben (<i>trans</i> -, <i>cis</i> -)	1,2-Diphenyläthan
Chlorierte Biphenyle (alle Aroclortypen)	Biphenyl
Chlorierte Naphtaline (Halowax 1013)	Naphtalin (z.T. Tetralin)
Chlorierte Terphenyle (Aroclor 5442)	<i>o</i> -, <i>m</i> -, und <i>p</i> -Terphenyl
<i>o</i> -Phenyl-phenol	<i>o</i> -Phenyl-phenol
Chlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine (Dichlor-, Tetrachlor- und Oktachlor-)	Dibenzo- <i>p</i> -dioxin
Chlorierte Dibenzofurane (Oktachlor)	Dibenzofuran
Bicyclohexyl	Bicyclohexyl
Biphenyl	Biphenyl
Diphenyläther	Diphenyläther

bei einer Dosierung von 1 μ l (1 μ l-Spritze Hamilton) relative Standardabweichungen der Peakhöhen von 1.3–5 % ($N=10$) je nach ausführendem Mitarbeiter.

Zur Illustration sind in Fig. 2 zwei Chromatogramme von Standardlösungen dargestellt.

Anwendungsbeispiele

Fig. 3 zeigt das mit einem Elektroneneinfangdetektoren erhaltene Gaschromatogramm (B) eines Rheinfischextraktes (Barbe). Der Extrakt wurde mittels eines

TABELLE III

SIGNALVERGLEICH INNERHALB DER DDT-GRUPPE

α = Aus den Molekulargewichten berechnete zu erwartende Signalhöhe bezogen auf *p,p'*-DDE als Eichsubstanz; β = experimentell erhaltene Werte durch Dosierung der entsprechenden Substanzen auf den Katalysator.

Substanz	Molekulargewicht	α	β
<i>p,p'</i> -DDE	318.03	$\equiv 1.000$	$\equiv 1.00$
<i>o,p'</i> -DDE	318.03	1.000	1.03
<i>p,p'</i> -TDE	320.05	0.994	0.86
<i>p,p'</i> -TDE-Olefin	283.58	1.121	1.05
<i>o,p'</i> -TDE-Olefin	283.58	1.121	1.09
<i>p,p'</i> -DDT	354.49	0.897	0.74

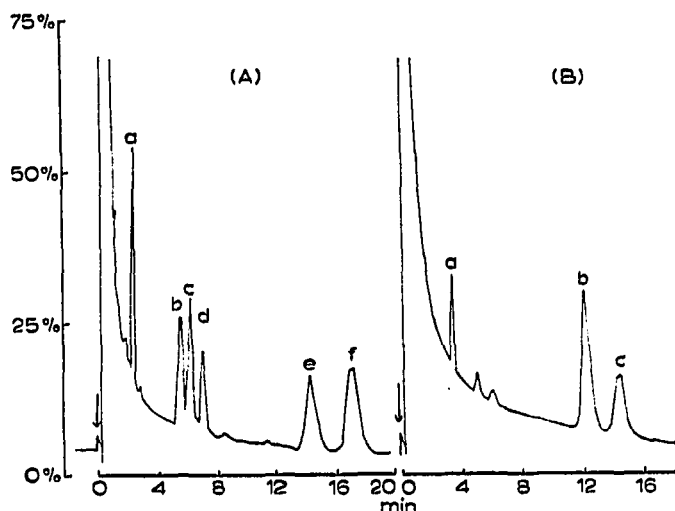


Fig. 2. Reaktionsgaschromatogramme von Standardlösungen. (A) 1 μ l Heptanlösung enthaltend 50 ng Halowax 1013 (a), 65 ng *p,p'*-Dichlorbenzophenon (b), 65 ng Aroclor 1254 (c), 65 ng *p,p'*-DDT (d), 35 ng Dibenzofuran (e) und 120 ng 2,7-Dichlordibenzo-*p*-dioxin (f). Bedingungen: 8 mg deaktivierter Katalysator; Katalysatortemperatur 300°; 30 ml H_2 /min; Kolonne Carbowax-20M, 140°; Abschwächung $\times 16$. (B) 1 μ l Lösung von Aroclor 5442 in Heptan (115 ng/ μ l). Peaks entsprechen: *o*-Terphenyl (a), *m*-Terphenyl (b) und *p*-Terphenyl (c). Bedingungen: Carbowax-20M-Säule, 220°; Abschwächung $\times 8$; sonst Bedingungen wie bei (A).

säulenchromatographischen Verfahrens gereinigt²². Das Chromatogramm (A) erhielten wir bei der Dosierung dieses Extraktes auf den Katalysator. Der grosse Peak entspricht dem Biphenyl und der kleinere dem Reaktionsprodukt der DDT-Gruppe. Die Eichung mit Aroclor 1254 ergab 13 ppm PCBs und diejenige mit *p,p'*-DDE 1.3 ppm Pestizide der DDT-Gruppe. Durch eine Alkalibehandlung sowie durch eine Oxidation_o des Extraktes mit Chromsäure^{23,24} konnte gezeigt werden, dass der Fischextrakt weder DDT noch TDE enthält, sondern vorwiegend *p,p'*-DDE. Die Auswertung des Chromatogramms B ergab einen Gehalt von 1.2 ppm *p,p'*-DDE,

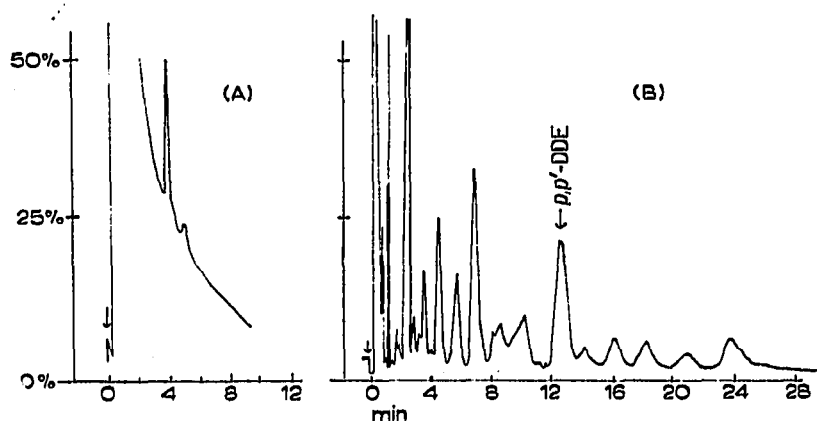


Fig. 3. Gaschromatogramme eines Fischextraktes. (A) Reaktionsgaschromatogramm. $1 \mu\text{l}$ (= 2 mg Fisch) auf desaktivierten Katalysator (300°) dosiert. Bedingungen: Carbowax-20M-Säule, 150° ; Abschwächung $\times 8$. (B) Gaschromatogramm mit Elektroneneinfangdetektor (Pye-Unicam, Cambridge, Great Britain, Serie 104, ^{63}Ni -ECD). $2 \mu\text{l}$ (= 0.005 mg Fisch) dosiert. Bedingungen: Kolonne OV-17, 200° ; 70 ml N_2/min . 40 pg p,p' -DDE ergibt ca. 20% Skalenausschlag.

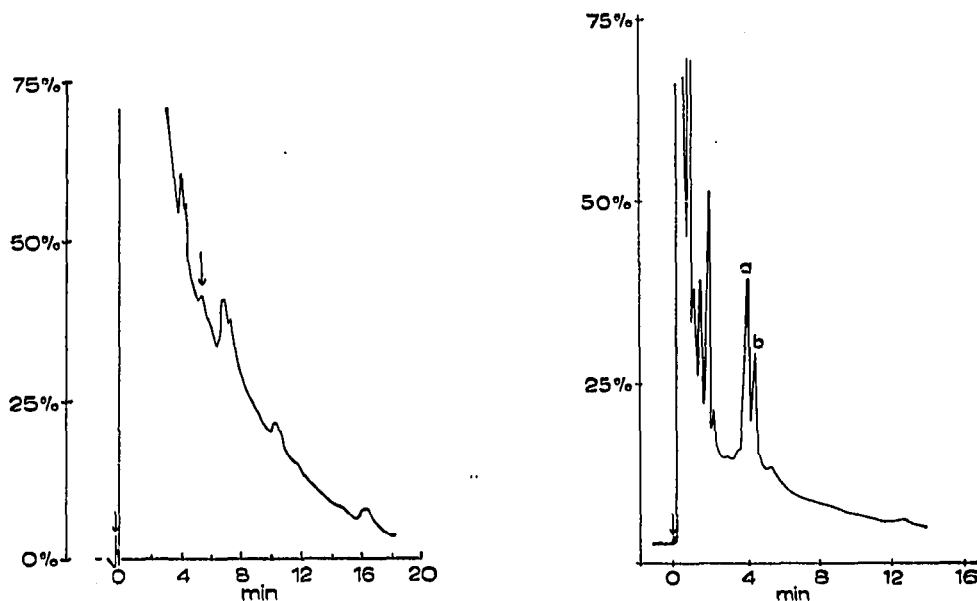


Fig. 4. Reaktionsgaschromatogramm eines Humanserumextraktes. $1 \mu\text{l}$ (= 120 mg Serum) auf desaktivierten Katalysator (300°) dosiert. Bedingungen: Carbowax-20M-Säule, 140° ; Abschwächung $\times 4$.

Fig. 5. Reaktionsgaschromatogramm eines Extraktes von Humangewebe. $1 \mu\text{l}$ (= 40 mg Gewebe) auf desaktivierten Katalysator (300°) dosiert. Bedingungen: Carbowax-20M-Säule, 150° ; Abschwächung $\times 40$.

was innerhalb der Fehlergrenze gut mit dem via Katalysator ermittelten Totalgehalt an Pestiziden der DDT-Gruppe übereinstimmt.

In Fig. 4 ist das mit der gleichen Technik erhaltene Chromatogramm einer Mischprobe von Humanserum dargestellt. Zur Herstellung des Extraktes wurden 3 g Probe mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Petrolätherextrakt mittels einer Säulenchromatographie an Florisil gereinigt²⁶ und das entsprechende Eluat zusammen mit Heptan auf 25 μ l eingengt. Die Auswertung des mit einem Pfeil bezeichneten Biphenylpeaks ergibt einen Gehalt von 11 ppb PCBs, ausgedrückt als Aroclor 1254. Durch Vergleich der entsprechenden Peakflächen (Retentionszeit mal Höhe) liess sich aus dem mit einem Elektroneneinfangdetektor aufgenommenen Gaschromatogramm (ECD-GLC) ein PCB-Gehalt von 14 ppb Aroclor 1254 abschätzen. Ein analoger Vergleich lieferte für die Summe von DDE und DDT im ECD-GLC 25 ppb, was mit dem via Katalysator erhaltenen Wert von 64 ppb für die DDT-Gruppe schlecht übereinstimmt.

Fig. 5 zeigt das Reaktionsgaschromatogramm einer Probe Humangewebe, die ähnlich wie die Humanserumprobe aufgearbeitet wurde: Kalilauge, Florisil, Chromsäureoxidation und Einengung mit Heptan auf 50 μ l. Der mit a bezeichnete Peak entspricht dem Biphenyl und der mit b bezeichnete dem Diphenylmethan, dem Reaktionsprodukt von *p,p'*-Dichlorbenzophenon. Das *p,p'*-Dichlorbenzophenon wird bei der Oxidation aus *p,p'*-DDE gebildet²³. Die Auswertung des Biphenylpeaks ergibt einen Gehalt von 3.4 ppm PCBs, ausgedrückt als Aroclor 1254. Aus dem mit b bezeichneten Peak ergibt sich ein ursprünglicher Gehalt von 2.4 ppm Pestizide der DDT-Gruppe, ausgedrückt als DDE. Eine entsprechende Analyse mit der FDA-

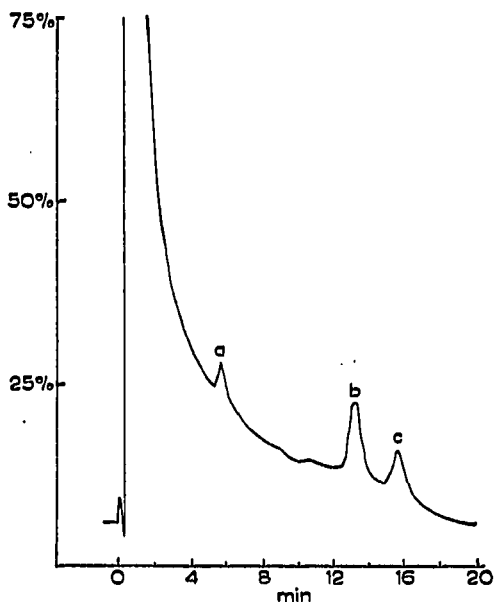


Fig. 6. Reaktionsgaschromatogramm eines nach Lit. 27 gereinigten Pentachlorphenolextraktes. 1 μ l (= 0.2 mg Pentachlorphenol) auf desaktivierten Katalysator (300°) dosiert. Bedingungen: Carbowax-20M-Säule, 145°; Abschwächung $\times 8$.

Methode²⁶ unter Verwendung des Elektroneneinfangdetektors ergab 2.4 ppm *p,p'*-DDE und 0.6 ppm *p,p'*-DDT, was als DDE ausgedrückt rund 2.9 ppm ergibt.

Das Reaktionsgaschromatogramm des Neutralteils eines Pentachlorphenol-extraktes zeigt Fig. 6. Es handelt sich dabei um die dritte Fraktion einer Säulen-chromatographie an Aluminiumoxid, nach der von Firestone und Mitarbeitern²⁷ beschriebenen Reinigungsmethode. Die im Reaktionsgaschromatogramm beobachtbaren Peaks entsprechen den Substanzen Diphenyläther (Peak a), Dibenzofuran (Peak b) und Dibenzo-*p*-dioxin (Peak c). Die Dosierung des Extraktes ohne die Anwesenheit des Pd-Katalysators zeigte im Gaschromatogramm die Abwesenheit der erwähnten Reaktionsprodukte (Einspritzblock 300°). Die quantitative Auswertung der Reaktionsgaschromatogramme der Eluate No. 2 und No. 3 auf zwei Kolonnen (Carbowax-20M und SE-52, bei 125°) ergibt einen Gehalt des untersuchten Penta-chlorphenols von 93 ppm chlorhaltigen Diphenyläthern (ausgedrückt als Diphenyl-äther), 265 ppm chlorhaltigen Dibenzofuranen (ausgedrückt als Oktachlordibenzo-furan) und 112 ppm chlorhaltigen Dibenzo-*p*-dioxinen (ausgedrückt als Dichlordibenzo-*p*-dioxin).

DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Resultate zeigen, dass ein Pd-Katalysator normaler Aktivität, wie er oft als Hilfsmittel zur Strukturbestimmung verwendet wird^{13,16,17}, für die Anwendung in der Rückstandsanalytik wenig geeignet ist. Hydrierungen und Dehydrierungen sowie Spaltungen von C-C-Bindungen führen zu verschiedenen Nebenprodukten, die die quantitative Auswertung der Reaktionsgaschromatogramme erschweren oder verunmöglichen. Mit einer kleinen Menge eines mit Schwefel desaktivierten Pd-Katalysators lassen sich auch bei Katalysatortemperaturen von 300° Nebenreaktionen grösstenteils vermeiden. Ähnliche Resultate bezüglich verminderter Hydrogenolyse bei verschiedenen Substanzen wurden auch von anderen Autoren²⁰ mit desaktivierten Trägermaterialien beobachtet.

Eine gewisse noch bestehende Aktivität bezüglich der Hydrogenolyse zeigen die in Tabelle III aufgeführten Daten. Während DDE-Isomere und TDE-Olefin-isomere praktisch 100%-ig in 1,1-Diphenyläthan (bezogen auf *p,p'*-DDE) überführt werden, ergibt sich für *p,p'*-DDT und *p,p'*-TDE nur eine Ausbeute von 80% resp. 90%. Eine Spaltung von Ätherbindungen im Fall von Diphenyläther, Dibenzofuran und Dibenzo-*p*-dioxin konnte nicht beobachtet werden. Mit aktiveren Pd-Katalysatoren wurde jedoch bei alkylsubstituierten Furanderivaten eine Aufspaltung des Rings beobachtet²⁵.

Auf Grund der in Tabelle II aufgeführten Daten lässt sich das Verhalten des desaktivierten Pd-Katalysators bei 300° folgendermassen zusammenfassen:

- (i) Aromatische Systeme und Cyclohexanringe werden nicht hydriert bzw. dehydriert.
- (ii) Aromatisch und aliphatisch gebundenes Chlor wird durch Wasserstoff ersetzt.
- (iii) Eine Hydrogenolyse von aromatischen Ätherbindungen und von Phenolen findet nicht statt.

Die beschriebenen Anwendungen zur Bestimmung von chlorierten Biphenylen und Pestiziden der DDT-Gruppe zeigen, dass die Reinigungsoperationen noch nicht

für alle Substrate optimal sind. Während für einige Proben befriedigende Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Reaktionsgaschromatographie und denjenigen, die mit einem Elektroneneinfangdetektor erhalten wurden, bestand, so zeigten andere Proben erhebliche Differenzen. Zur Bestimmung von chlorhaltigen Nebenprodukten in Chlorphenolen scheint die Technik ebenfalls geeignet zu sein. Voraussetzung ist allerdings, dass die verwendete Reinigungsmethode Extrakte liefert, die ausser chlorierten Diphenyläthern, chlorierten Dibenzofuranen und chlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen keine anderen Substanzen enthalten. Denn Ringschlussreaktionen auf dem Katalysator können vorläufig nicht ausgeschlossen werden. Beobachtungen anderer Autoren²⁸ zeigen, dass bei 300° im Einspritzblock des Gaschromatographen Ringschlussreaktionen auftreten können, die einen höheren Gehalt an Oktachlordibenzo-*p*-dioxin vortäuschen.

Die Nachweisgrenze wird einerseits durch die Empfindlichkeit des gaschromatographischen Detektors und andererseits durch das Lösungsmitteltailing bestimmt. Unter unsern gaschromatographischen Bedingungen, die jedoch beim Vorhandensein nur einer Stoffklasse geändert werden können, ergaben im Durchschnitt 5 ng aller untersuchten Substanzen noch sehr gut auswertbare Peaks. Wird von 2 g Substrat ausgegangen und der Extrakt auf 25 μ l eingeeengt, so ergibt sich bei einer Dosierung von 1 μ l eine Nachweisgrenze des Verfahrens von rund 0.05 ppm für alle untersuchten Substanzgruppen. Dieser Wert lässt sich gut mit den früher beschriebenen Verfahren⁹⁻¹¹, die auf der erschöpfenden Chlorierung der PCBs und PCDDs basieren, vergleichen. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass beim Chlorierungsverfahren die Ausbeuten im Falle der PCDDs von deren Konzentration abhängen^{9,10}, was für die hier beschriebene Technik nicht zutrifft.

DANK

Den Herren Prof. Dr. T. Gäumann, Dr. J. Müller und Dr. Ch. Bosshard vom physikalisch-chemischen Institut der ETH-Lausanne danken wir für anregende Diskussionen. Herrn H. Egli vom kantonalen Laboratorium Basel-Stadt danken wir für die Überlassung des gereinigten Fischextraktes. Herrn Dr. B. Marek, Chef der Sektion Pestizidrückstände und Kontaminationen, danken wir für seine Unterstützung und die stetige Förderung der vorliegenden Arbeit.

Unsern Mitarbeitern Herrn M. Lisibach, Herrn H. Gysin und Herrn H. Zimmermann danken wir für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Arbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG

Die bei der Hydrierung in der Gasphase über einem desaktivierten Pd-Katalysator gebildeten Reaktionsprodukte einiger Umweltkontaminantien (polychlorierte Biphenyle, polychlorierte Terphenyle, polychlorierte Naphtaline, polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine, polychlorierte Dibenzofurane, polychlorierte Diphenyläther und Pestizide der DDT-Gruppe) wurden mit Hilfe der Gaschromatographie nachgewiesen und identifiziert (carbon skeleton chromatography).

Die Hauptprodukte entsprechen in allen Fällen dem dehalogenierten Kohlenwasserstoffgerüst. Spuren von 5-10 ng der erwähnten Substanzklassen können quantitativ bestimmt werden. Diese Technik wurde zur Bestimmung von chlorierten Biphenylen in biologischem Material und von chlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen in Pentachlorphenol angewendet.

LITERATUR

- 1 S. Jensen, A. G. Johnels, M. Olsson und G. Otterlind, *Nature (London)*, 224 (1969) 247.
- 2 G. Westöö, K. Norén und M. Andersson, *Vår Föda*, (1970) 10.
- 3 L. Acker und E. Schulte, *Naturwissenschaften*, 57 (1970) 497.
- 4 F. J. Biros, A. C. Walker und A. Medberg, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 5 (1970) 317.
- 5 J. Finklea, L. E. Priestler, J. P. Creason, T. Hauser, T. Hinners und D. I. Hammer, *Amer. J. Publ. Health*, 62 (1972) 645.
- 6 D. Firestone, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 45 (1968) 210 A.
- 7 E. A. Woolson, R. F. Thomas und P. D. J. Ensor, *J. Agr. Food Chem.*, 20 (1972) 351.
- 8 G. F. Fries, G. S. Marrow, Jr. und C. H. Gordon, *J. Agr. Food Chem.*, 21 (1973) 117.
- 9 D. T. Williams und B. J. Blanchfield, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1972) 93.
- 10 D. T. Williams und B. J. Blanchfield, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1972) 1358.
- 11 O. W. Berg, P. L. Diosady und G. A. V. Rees, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 7 (1972) 338.
- 12 V. Zitko, O. Hutzinger, W. D. Jamieson und P. M. K. Choi, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 7 (1972) 200.
- 13 M. Beroza, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1801.
- 14 R. I. Asai, F. A. Gunther, W. E. Westlake und Y. Iwata, *J. Agr. Food Chem.*, 19 (1971) 396.
- 15 R. I. Asai, F. A. Gunther und W. E. Westlake, *Res. Rev.*, 16 (1967) 57.
- 16 M. Beroza und R. Sarmiento, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1042.
- 17 M. Beroza und R. Sarmiento, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1353.
- 18 R. E. Lutz und R. S. Murphey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 478.
- 19 M. Beroza und R. Sarmiento, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1744.
- 20 I. Klesment, *J. Chromatogr.*, 69 (1972) 37.
- 21 *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, U.S.A., 43th ed., 1961.
- 22 H. Hadorn und K. Zürcher, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, 61 (1970) 141.
- 23 J. R. W. Miles, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1972) 1039.
- 24 B. Zimmerli, B. Marek und H. Sulser, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, 64 (1973) 70.
- 25 D. A. George und L. M. McDonough, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 1292.
- 26 *Pesticide Analytical Manual*, Vol. 1 und Vol. 3, Food & Drug Administration, Washington, D.C., U.S.A., 1972.
- 27 D. Firestone, J. Ress, N. L. Brown, R. P. Barron und J. N. Damico, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1972) 85.
- 28 G. Rappe und C. A. Nilsson, *J. Chromatogr.*, 67 (1972) 247.