

Afdeling Organische Contaminanten/
Bestrijdingsmiddelen 1985-10-22

RAPPORT 85.96 Pr.nr. 505.0400

Onderwerp: Stikstofhoudende polynucleaire
aromaten (NPAH).

Verzendlijst: directeur, directie VKA, sektorhoofd, afdeling OCON (4x),
bibliotheek (2x), projectleider, projektbeheer, circulatie

RAPPORT 85.96

1985-10-22

Pr.nr. 505.0400

Projekt: Ontwikkeling methoden voor het aantonen en bepalen van bestrijdingsmiddelen en (organische) contaminanten.

Onderwerp: Stikstofhoudende polynucleaire aromaten (NPAH).

Doel:

Een inventarisatie van beschikbare gegevens over stikstofhoudende polynucleaire aromaten (NPAH) m.b.t. aard en analytiek in diverse produkten.

Samenvatting/conclusies:

De Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAH) ontstaan en worden aangetroffen in brandstoffen en andere stoffen van fossiele oorsprong. Enkele NPAH blijken carcinogeen te zijn terwijl de overige NPAH als verdacht aangemerkt moeten worden.

De tot dusver gebruikelijke analysetechniek is capillaire gaschromatografie uitgerust met een massaspectrometer of met FID/NPD detectoren. De matrixen waarin NPAH zijn bepaald zijn vrijwel uitsluitend de bovengenoemde. Er is een enkele analyse verricht in vis. Gezien het nauwelijks voorhanden zijn van gegevens over het voorkomen van NPAH in voedingsmiddelen in het zinnig de aandacht hierop te richten. De meest geëigende analysemethode lijkt capillaire gaschromatografie te zijn, uitgerust met een medium-polaire kolom (CP Sil 8) met als detectoren NPD of FID. Confirmaties kunnen plaatsvinden door middel van GCMS.

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

Medewerker/samensteller: J.M.P. van Trijp

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

Inleiding

Het is bekend dat zgn. "Polycyclic Aromatic Compounds" (PAC), mede verantwoordelijk zijn voor het ontstaan van diverse vormen van kanker bij de mens (2). Deze verbindingen komen voor in fossiele brandstoffen, synthetische brandstoffen en ontstaan tijdens de verbranding van organisch materiaal. De PAC kunnen onderverdeeld worden in verschillende klassen van verbindingen: "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"-PAH (uitvoerig beschreven in een RIKILT literatuuronderzoek, 28), "Amino Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"-APAH (3-5), "Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles"-PASH (9-10) en de "Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"-NPAH.

Deze laatste klasse van verbindingen bezit als hetero-atoom in de structuur het stikstofatoom. De NPAH zijn geïdentificeerd als mutagenen in koolzwart (6) en dieseluitlaatgassen (7,8).

In dit literatuuronderzoek zal de aandacht gericht zijn op de NPAH, mede doordat de internationale belangstelling zich ook op deze klasse van verbindingen concentreert hetgeen geïllustreerd wordt door het recente verschijnen van een drietal "monographs" door het "International Agency for Research on Cancer"-IARC (13-15) over Polynuclear Aromatic Compounds. Het grootste deel van deze monografieën handelt over NPAH.

NPAH kunnen op diverse wijzen de mens bereiken; inslikken, inademen en diffusie door de huid. De NPAH worden vanaf de bron verspreid door de lucht en via het water. Opname vanuit de lucht kan plaatsvinden als damp, aerosol (b.v. inktmist in een drukkerij) of via deeltjes die NPAH bevatten. De NPAH bereiken het water via diverse wegen: olieverontreiniging, vanuit de lucht, industrielozingen of vanaf het land. De NPAH vanuit het water bereiken de mens in het drinkwater of via het voedsel (vis, schelpdieren e.d.).

Vanwege het potentiële gevaar wat in deze verbindingen schuilt is het nodig een inventarisatie te maken omtrent aard van deze verbindingen en mogelijkheden om ze te analyseren.

Bij een inventarisatie van de literatuur bleek al snel dat NPAH nog nauwelijks bepaald worden. De aandacht is tot dusver voornamelijk gericht geweest op olie en olieproducten, luchtstof, water en een enkele analyse van vis. Analyses van andere voedingsmiddelen, zoals groenten, vlees e.d., zijn tot dusver niet in de literatuur beschreven.

Neutrale en basische NPAH (carbazolen en azaarenen)

Er zijn twee duidelijk te onderscheiden klassen NPAH; de neutrale en de basische NPAH. Het neutrale of basische karakter wordt bepaald door de structuur van de verbinding.

Een eenvoudig voorbeeld van een basische NPAH is pyridine. Pyridine bezit een geconjugerd π -electronensysteem waarin één electron van de stikstof is opgenomen. Stikstof bezit in deze verbinding nog een vrij electronenpaar in een sp^2 orbitaal. Dit vrije electronenpaar is beschikbaar om het vrije H^+ -ion van een zuur in te vangen. Dit verklaart het basische karakter van pyridine. Deze eigenschap geldt voor alle basische NPAH, dus NPAH met een vrij electronenpaar op het stikstof-atoom.

Een eenvoudig voorbeeld van een neutraal NPAH is pyrrool. Bij deze structuur zijn alle π -electronen in de p-orbitalen opgenomen in het π -electronensysteem. In vergelijking met pyridine bezit het stikstof-atoom geen vrij electronenpaar in een sp^2 orbitaal. De chemische eigenschappen van pyrrool zijn dan ook wezenlijk anders in vergelijking met pyridine. De stof is neutraal en is niet in staat het vrije H^+ -ion van een zuur in te vangen. De gedachtengang is analoog voor de overige neutrale NPAH.

Enkele voorbeelden van basische NPAH zijn: benz(a)acridine, 10-azabenz(o)pyreen, dibenz(a,i)-acridine, dibenz(a,h)acridine, dibenz(a,c)acridine, dibenz(c,h)acridine, benz(c)acridine en dibenz(a,j)-acridine.

Enkele bekende neutrale NPAH zijn: carbazol en 7H-dibenzo(c,g)carbazol. Structuren worden weergegeven in de bijlage "Data van enkele NPAH".

Vóórkomen

Door het International Agency for Research on Cancer is een uitgebreid onderzoek uitgevoerd naar o.a. NPAH (11-15). Zoals te verwachten is blijken NPAH vooral voor te komen in produkten van organische oorsprong zoals steenkool, olie e.d. Ook is deze klasse van stoffen aangetroffen in sigarettenrook en marihuanarook, zie tabel 1 en 2.

Het gehalte aan carbazol in koolteer kan variëren van 0,22 tot 1,5% op drooggewicht van koolteer.

Burchill et al. (17) onderzochten anthraceenolie, cokes-ovenpek en "Gray King"-teer op NPAH. Ze troffen een grote verscheidenheid aan NPAH aan o.a.: 3,4 benzacridine, 84-730 ppm; carbazol, 170-5150 ppm en dibenzoquinoline, 38-620 ppm.

Lee et al (1) onderzochten het gehalte aan NPAH in lucht (Washington D.C.), rivierslib en vis uit dezelfde rivier. Zij bepaalden slechts kwalitatief de aanwezigheid van NPAH (zie tabel 3 en de figuren 1-3). Hun conclusies waren dat in alle drie soorten monsters carbazolen (neutrale NPAH) en azaarenen (basische NPAH) werden aangetroffen. De NPAH verkregen uit luchtstof bleken voornamelijk uit de iso quinolines te bestaan. Vassilaros et al. (16) publiceerden over dezelfde resultaten als Lee et al. (1) met enkele meetwaarden van hoeveelheden in meerval, een grondvis. Enkele cijfers: acridine 24 ppb, carbazol 110 ppb, benzo(a)carbazol 2,9 ppb en 7H-benz(de)anthraceen-7-on 8,8 ppb.

Clean up van monsters

De in de literatuur aangetroffen methodes voor het opwerken van monsters zijn vrijwel identiek. Lee et al (1) en Vassilaros et al. (16) hebben deze methodes in schema weergegeven (zie figuren 4 en 5). Vassilaros et al. (16): PAC werden geëxtraheerd uit visweefsel en geanalyseerd m.b.v. capillaire gaschromatografie. Analytiek: verzeping met waterige loog, aanzuren met ijsazijn, extractie met methyleenchloride, vloeistof/vloeistofverdeling met water gevolgd door een 10% KOH-oplossing, adsorbtiechromatografie met basische aluminiumoxide, met gebruikmaking van achtereenvolgens hexaan, benzeen en chloroform waarbij de NPAH-fractie geëluëerd wordt. Gelpermeatiechromatografie op BioBeads SX 12 met methyleenchloride, vervolgens capillaire gaschromatografie en de combinatie GCMS. Detectielimiet 0,2 µg/kg (op vers weefsel) en een gemiddelde recovery van 72% voor ¹⁴C-anthraceen (toegevoegd als tracer).

De gaschromatograaf was voorzien van een SE-52 kolom en als detectoren werden FID, NPD en FPD (flame photometric detector) toegepast.

Zie ook figuur 4.

Lee et al. (1)

Lee et al. volgen dezelfde procedure zoals door Vassilaros et al. is toegepast voor vis. Zij beschrijven tevens een methode om PAC te bepalen in luchtstof, 15 g luchtstof wordt geëxtraheerd met methanol/benzeen in een soxhlet opstelling. Na concentratie volgt een zuivering over neutrale aluminiumoxide m.b.v. chloroform. Zuivering over BioBeads SX12 m.b.v. methyleenchloride waarbij de eerste 55 ml werd verworpen. Vervolgens m.b.v. een neutrale aluminiumoxidekolom m.b.v. benzeen (PAH/PASH) en chloroform (NPAH) de frakties scheiden. Detectie m.b.v. (GC)² en/of GCMS.

De gebruikte kolom was een fused silica kolom gecoat met SE-52, detectie FID, detektielimieten werden niet vermeld.

Zie ook figuur 5.

G. Grimmer en K.W. Naujack (18)

Grimmer et al. bepaalden elf neutrale en basische N-PAH volgens een methodiek die grote overeenkomst vertoont met een door hun ontwikkelde techniek voor PAH (19). Vijf gram monster (olie, petroleum) wordt opgelost in cyclohexaan. Na toevoeging van 10 µg azabenz(a)pyreen als een interne standaard wordt het mengsel geëxtraheerd met dimethylformamide water (9:1). Na fasescheiding wordt het DMF/water verdund met 0,01 N waterige ammonia en vervolgens tweemaal geëxtraheerd met benzeen. De bij elkaar gevoegde benzeenfrakties worden gewassen met 0,01 N waterige ammonia, vervolgens wordt de benzeen ingedampt tot 3 ml. Vervolgens wordt een clean up uitgevoerd op SP-Sephadex C25. Hiertoe wordt de benzeenfractie 1 op 1 verdund met methanol en op de kolom gebracht. De neutrale componenten (PAH, carbazolen en thiaarenen) worden geëluëerd met methanol. De basische componenten (azaarenen) worden geëluëerd met een buffer (ammoniumchloride/ammonia/water/methanol). De geëluëerde buffer wordt vervolgens verdund met waterige ammonia en tweemaal geëxtraheerd met cyclohexaan. De afgescheiden cyclohexaan wordt ook gewassen met waterige ammonia en ingedampt tot 10 ml na toevoegen van benzeen. Na concentreren een aliquot splitless inspuiten op de gaschromatograaf, detectie: FID en N-FID en kolom J en W, DB5. Een detektielimiet wordt niet gegeven, wel wordt de variatiecoëfficiënt vermeld van een vijftal geanalyseerde monsters voor acht geanalyseerde azaarenen, deze varieerde van 4,7 tot 6,7%.

Grimmer et al. merken verder nog het volgende op:

Om mogelijk verlies te voorkomen van vluchtige azaarenen moet er op gelet worden dat bij het gebruik van een roterende filmverdamer de in te dampen vloeistof niet geheel drooggedampt wordt. Zij constateerden ook dat sterke adsorbtie optrad van basische NPAH aan sommige glasoppervlakken van rondbodemkolven. Dit deed zich vooral voor indien het glaswerk met zure oplosmiddelen gespoeld was. Tot slot dient voorkomen te worden dat het monster opnieuw gecontamineerd wordt door laboratoriumlucht tijdens de opwerking. Er wordt aanbevolen al het te gebruiken glaswerk te spoelen met PAH vrije aceton.

Grimmer et al. (19) geven aan dat er een scheiding tussen PAH en N-houdende PAH (= NPAH) kan worden bewerkstelligd door gebruik te maken van zure aluminiumoxide, gedesactiveerd met 10% water. Hiertoe werd een 30 grams kolom toegepast met als elutiemiddel cyclohexaan. De opgebrachte fraktie in cyclohexaan was een ingedampt extract van een Sephadex LH20 kolom. Onder deze condities elueren de PAH van de aluminiumoxidekolom terwijl de NPAH slechts geëlueerd kunnen worden met een mengsel (1+1) van cyclohexaan en benzeen.

Grimmer et al. (25) beschrijven een uitgebreide clean up geschikt voor azaarenen in petroleum.

De opwerking is vrijwel analoog aan de opwerking beschreven onder referentie (18). Kolomchromatografie wordt achtereenvolgens uitgevoerd met Sephadex LH20, silica en SP-Sephadex C 25. Het extract is na concentreren geschikt voor GCMS-analyse.

Eén component is met HPLC verder opgewerkt (CP Spher C 18, acetonitril/water, 75/25).

De uitgevangen fraktie (2 ml) wordt verdund met water tot 10 ml en vervolgens met benzeen geëxtraheerd (12 ml). De benzeen wordt afgedampt en het residu opgenomen in 100 µl aceton. Deze fraktie wordt via preparatieve HPTLC gezuiverd. Eén vlek wordt afgeschraapt, geëxtraheerd met aceton/ethylacetaat (1/1) en vervolgens gezuiverd over Sephadex LH20 en met UV-VIS spectrometrie gekarakteriseerd.

Tuinstra en Van Trijp (20) geven in een intern RIKILT rapport nog een andere mogelijkheid aan voor het scheiden van PAH en NPAH, namelijk d.m.v. selectieve extractie en complexvorming.

Chromatografische scheiding en detectie

1. Chromatografie

Door Ignatiadis, Schmitter en Guiochon (21,22) is veel onderzoek gedaan naar het gedrag en eigenschappen van diverse kolommen/fasen voor het scheiden van NPAH.

Deze auteurs constateerden dat de elutievolgorde van azaarenen (tabel 3) op siliconen stationaire fasen (OV-1, OV-61, OV-73) afhangt van het toenemend aantal koolstofatomen. De beste scheidingen tussen twee nauw verwante isomeren werd verkregen met gebruik van een medium polaire fase, zie figuren 7, 9, 10, 11 en 12 (een verklaring van de pieken wordt gegeven in tabel 4).

Bij toepassing van polyglycols als stationaire fase (Pluronic, PL-64 en PF-68) wordt eenzelfde elutievolgorde verkregen als bij gebruik van OV-61 of SP-2250.

De auteurs hebben zelf een voorkeur voor PF-68 vanwege de grote thermische stabiliteit (zie figuren 11 en 12).

Polaire stationaire fasen (OV-225 en SP-2340) blijken andere eigenschappen te bezitten. Bij OV-225 treden die niet duidelijk op de voorgrond in vergelijking met de andere OV-fasen (figuur 11). Bij SP-2340 echter wel door het driemaal grotere aandeel van cyanogroepen in de stationaire fase in vergelijking met OV-225. De azaarenen blijken niet langer te elueren in volgorde van het toenemend aantal koolstofatomen maar de mate van sterische hindering rond het stikstofatoom is bepalend (zie figuren 6, 8, 11 en 12).

De overall conclusie van de auteurs luidde als volgt: ze spreken hun voorkeur uit voor OV-73, OV-61, Pluronic F68 (= PF-68) en SP-2340. Voor zover mogelijk zijn hieronder de equivalenten, zoals op RIKILT in gebruik gegeven (27):

OV-1 / CP S11 5
OV-73 / CP S11 8
SP-2250 / OV 17 (Cross Linked)
OV-225 / CP S11 58
SP-2340 / Silar 10C.

2. Detektie

Als detektors worden algemeen twee typen toegepast: de vlamionisatiedetektor (FID) en/of een stikstofs specifieke vlamionisatiedetektor (NFID, NPD of AFD genaamd) (1,17,18). Het voordeel van de NPD t.o.v. de FID is dat deze voornamelijk reageert op N-houdende componenten, hetgeen storingen van andere koolstofhoudende verbindingen sterk vermindert. Normaal gesproken is een NPD voor stikstof ongeveer 50 x specifiek dan voor koolstof. Indien in het chromatografisch systeem een NPD beschikbaar is dan verdient het overweging om deze als detektor te gebruiken.

Door Burchill et al. (24) en Grimmer et al. (23,25) is het nodige werk verricht t.a.v. MS confirmatie van NPAH. De matrix waarin deze bepalingen zijn verricht is ruwe aardolie, koolteer en petroleum. Vooral Grimmer et al. geven een uitgebreide beschrijving van mogelijke fragmenten en groepen van NPAH waar deze fragmenten vooral gevonden kunnen worden. Een korte samenvatting in tabelvorm wordt gegeven in tabel 5. Twee door Grimmer et al. gepubliceerde spectra worden weergegeven in de figuren 13 en 14.

Snook et al. (29) hebben een tabel gepubliceerd (tabel 6) met molecuulion waarden van diverse heterocyclische PAC.

Samenvatting/conclusies

De Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAH) maken deel uit van de Polycyclic Aromatic Compounds (PAC). NPAH ontstaan en worden aangetroffen in brandstoffen en overige stoffen van fossiele oorsprong: olie, pek, teer, koolzwart en dieseluitlaatgassen. Ze kunnen een gevaarlijke belasting voor het milieu en de mens vormen, enkele NPAH blijken carcinogeen te zijn terwijl de overige NPAH als verdacht aangemerkt moeten worden.

Door diverse auteurs is aan de analyseproblematiek van NPAH gewerkt. De techniek die vrijwel uitsluitend hiervoor toegepast wordt is capillaire gaschromatografie gekoppeld aan een massaspectrometer of uitgerust met een vlamionisatiedetektor (FID) danwel een stikstofs specifieke vlamionisatiedetektor (NPD).

De matrixen waarin analyses verricht zijn, zijn op een uitzondering na (meerval en riviersediment) alle verricht in de hierboven genoemde produkten (olie e.d.) en richt zich vooral op kwalitatieve analyse van de NPAH. Analyses van voedingsmiddelen (groenten, gekookte produkten en vlees) werden in de literatuur niet aangetroffen.

Concluderend kan worden gesteld dat een techniek gericht op voedingsmiddelen afgeleid zal dienen te worden of uit een op olie gerichte techniek, of een uitvloeisel zal worden van de reeds bestaande technieken voor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)-analyse.

Het meest geschikt lijkt capillaire gaschromatografie uitgerust met een medium polaire kolom (CP Sil 8) en als detektie NPD of FID.

Confirmaties kunnen plaatsvinden door middel van de combinatie GCMS. Gezien de niet voorhanden zijnde gegevens over voorkomen in voedingsmiddelen, is het zinvol hier aandacht aan te besteden.

Literatuurlijst

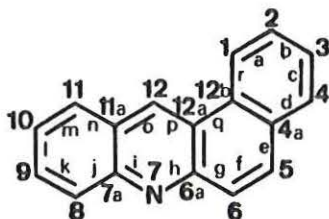
1. M.L. Lee, D.L. Vassilaros en D.W. Later
Capillary Column Gaschromatography of Environmental Polycyclic
Aromatic Compounds
Intern. J. Anal. Chem., 11, 251-262 (1982).
2. H.M. Braunstein, E.D. Copenhaver en H.A. Pfuderer
Environmental, Health and Control Aspects of Coal Conversion: An
Information Overview (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge,
TN, 1977), vol. 2
3. M.R. Guerin, C.H. Ho, T.K. Rao, B.R. Clark en J.L. Epler
Environ. Res., 23, 42 (1980).
4. B.W. Wilson, M.R. Petersen, R.A. Pelroy en J.T. Cresto
Fuel, 60, 289 (1981).
5. B.W. Wilson, R.A. Pelroy en J.T. Cresto
Mut. Res., 79, 193 (1980).
6. H.S. Rosenkranz, E.C. McCoy, D.R. Sanders, M. Butler, D.K.
Kiriazides en R. Mermelstein
Science, 209, 1039 (1980).
7. D. Schützle, F.S.C. Lee, T.J. Prater en S. Tejada
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 9, 93 (1981).
8. X.B. Xu, J.P. Nachtman, S.P. Rappaport, E.T. Wei, S. Lewis en A.L.
Burlingame
J. Appl. Toxicol., 1, 196 (1981).
9. M. Ogato, Y. Miyake, K. Fukisawa en Y. Yoshida
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 25, 130 (1980).
10. F. Berthou, Y. Gourmelun, Y. Dreano en M.P. Friocourt
J. Chromatogr., 203, 279 (1981).
11. IARC monographs, volume 3; Certain Polycyclic Aromatic Hydrocar-
bons and heterocyclic Compounds; Lyon, Frankrijk (1973).
12. IARC monographs, volume 32, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1;
Chemical, Environmental and Experimental Data; Lyon, Frankrijk
(1983).
13. IARC monographs, volume 33, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 2;
Carbon Blacks, Mineral Oils and some Nitroarenes; Lyon, Frankrijk
(1984).
14. IARC monographs, volume 34, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 3;
Industrial Exposures in Aluminum Production, Coal Gasification,
Coke Production and Iron and Steel Founding; Lyon, Frankrijk
(1984).

15. IARC monographs, volume 35, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4; Bitumens, Coal-Tars and Derived Products, Shale-Oils and Soots; Lyon, Frankrijk (1984).
16. D.L. Vassilaros, P.W. Stoker, G.M. Booth en M.L. Lee
Anal. Chem., 54, 106-112 (1982).
17. P. Burchill, A.A. Herod en E. Pritchard
Fuel, 62, 11-17 (1983).
18. G. Grimmer en K.W. Naujack
Fresenius Z. Anal. Chem., 321, 27-31 (1985).
19. G. Grimmer, H. Böhnke en H. Borwitzky
Fresenius Z. Anal. Chem., 289, 91-95 (1978).
20. L.G.M.Th. Tuinstra en J.M.P. van Trijp
Solventextractie van PAH en N-PAH
Intern RIKILT-rapport nr. 85.72 (1985).
21. I. Ignatiadis, J.M. Schmitter en G. Guiochon
Journal of Chromatography, 246, 23-36 (1982).
22. J.M. Schmitter, I. Ignatiadis en G. Guiochon
Journal of Chromatography, 248, 203-216 (1982).
23. G. Grimmer, J. Jacob en K.W. Naujack
Fresenius Z. Anal. Chem., 314, 29-36 (1983).
24. P. Burchill, A.A. Herod en E. Pritchard
Fuel, 62, 20-29.
25. G. Grimmer, J. Jacob en K.W. Naujack
Anal. Chem., 55, 2398-2404 (1983).
26. J. Jacob, W. Karcher, R. Fordham en P.J. Wagstaffe
49 Polycyclic Aromatic Compounds of Certified Purity, BCR -
Information booklet, Brussels (1983).
27. Anonymus
Cross Reference Card of Column Types, J and W Scientific, Inc.
28. L.G.M.Th. Tuinstra en W. Haasnoot
Literatuuronderzoek omtrent polycyclische aromaten
RIKILT-rapport nr. 81.70 (1981).
29. M.E. Snook et al.
Methods for Characterization of Complex Mixtures of Polynuclear
Aromatic Hydrocarbons
Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, edited by P.W. Jones and P.
Leber. Ann. Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor (Mi), 1979.

Data van enkele NPAH (11,12,26)

Benz(a)acridine (1,2-benzacridine, 7-azabenz(a)anthraceen)

Structuur:



Brutoformule: $C_{17}H_{11}N$ Smeltpunt: $131^{\circ}C$

Molgewicht : 229,3

Oorsprong : wordt waarschijnlijk gevormd tijdens het ontstaansproces van steenkool

Voorkomen : koolteer en aanverwante matrices zoals uitstoot van koolverbruikende industrie en kool-conversieproducten

Biologische

aktiviteit : mutageniteit : geen gegevens beschikbaar

carcinogeniteit: in-aktief

Spectroscopische

gegevens : λ_{max} in cyclohexaan: 224, 234, 242, 274, 284, 316, 330, 339, 344, 354, 362, 372, 381 nm.

10-Azabenz(a)pyreen (10-Azabenz(d,e,f,)chryseen, phenaleno(1,9-g,h)
quinoline, pyridino(2,3-a)pyreen)

Struktuur:



Brutoformule: $C_{19}H_{11}N$

Molgewicht : 253

Oorsprong : wordt waarschijnlijk gevormd gedurende het ontstaans-
proces van fossiele brandstoffen

Voorkomen : steenkool, olie

Biologische

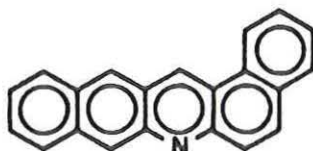
aktiviteit : mutageniteit : zwak

carcinogeniteit: zwak

Opmerkingen : wordt als een interne standaard gebruikt in aza-arene
analyse.

Dibenz(a,i)acridine (1,2;6,7-dibenzacridine, 7-azabenz(a)naphthacene)

Struktuur:



Brutoformule: $C_{21}H_{13}N$

Molgewicht : 279

Oorsprong : onbekend

Voorkomen : is tot nu toe niet in meetbare hoeveelheden aangetroffen
in het milieu

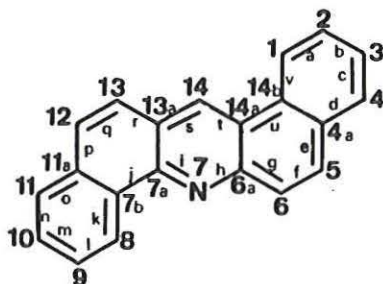
Biologische

aktiviteit : onbekend

Opmerkingen : kan toegepast worden voor recoverystudies in aza-arene
analyse, vanwege afwezigheid in monsters.

Dibenz(a,h)acridine (1,2;5,6-dibenzacridine, 7-azadibenz(a,h)anthracen,
dibenz(a,d)acridine, 1,2,5,6-dinaphthacridine)

Struktuur:



Brutoformule: $C_{21}H_{13}N$

Molgewicht : 279,4 Smeltpunt: 226°C

Oorsprong : wordt waarschijnlijk gevormd tijdens verbrandingsprocessen

Voorkomen : uitlaatgassen, luchtverontreiniging, sigarettenrook-
condensaat, ontstaat uit pyridine en nicotine door
pyrolyse

Biologische

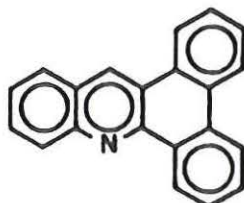
aktiviteit : mutageniteit : geen gegevens beschikbaar
carcinogeniteit: matig

Spectroscopische

gegevens : λ_{\max} in cyclohexaan: 219, 224, 246, 258, 267, 287, 295,
316, 330, 344, 353, 363, 372, 382, 392 nm.

Dibenz(a,c)acridine (1,2;3,4-dibenzacridine, 9-azabenz(o)triphyleen)

Struktuur:



Brutoformule: $C_{21}H_{13}N$

Molgewicht : 279

Voorkomen : nog niet bekend

Oorsprong : nog niet aangetroffen in meetbare hoeveelheden in het milieu

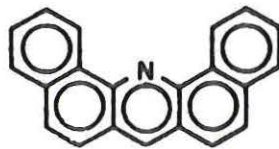
Biologische

aktiviteit : geen gegevens beschikbaar

Opmerkingen : kan gebruikt worden als interne standaard in aza-arene analyse.

Dibenz(c,h)acridine (3,4;5,6-dibenzacridine, 7-azadibenz(a,j)anthracen)

Struktuur:



Brutoformule: $C_{21}H_{13}N$

Molgewicht : 279

Oorsprong : onbekend

Voorkomen : nog niet aangetroffen in het milieu

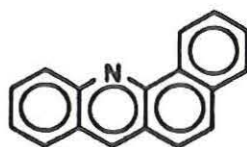
Biologische

aktiviteit : mutageniteit : geen gegevens beschikbaar

carcinogeniteit: zwak

Benz(c)acridine (3,4-benzacridine,
α-chrysidine,
α-naphthacridine,
12-azabenz(a)anthraceen)

Struktur:



Brutoformule: C₁₇H₁₁N Smeltpunt: 108°C

Molgewicht : 229,3

Oorsprong : wordt gevormd tijdens het ontstaan van steenkool en
andere fossiele brandstoffen

Voorkomen : koolteer en verwante matrices, zoals uitlaatgassen en
luchtverontreiniging

Biologische

aktiviteit : mutageniteit : zwak

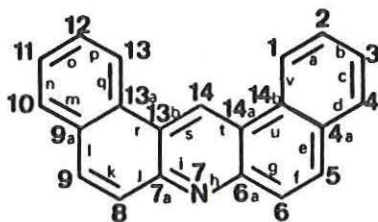
carcinogeniteit: zwak

Spectroscopische

gegevens : λ_{\max} in cyclohexaan, 204, 219, 222, 232, 266, 273, 284,
315, 330, 338, 346, 355, 364, 374, 383 nm.

Dibenz(a,j)acridine (1,2;7,8-dibenzacridine, 7-azadibenz(a,j)anthracen,
3,4,5,6-dibenzacridine, dibenz(a,f)acridine,
3,4,6,7-dinaphthacridine)

Struktuur:



Brutoformule: $C_{21}H_{13}N$

Molgewicht : 279,4 Smeltpunt: 216°C

Oorsprong : wordt waarschijnlijk gevormd tijdens verbrandingsprocessen

Voorkomen : uitlaatgassen, luchtverontreiniging, sigarettenrookcondensaat

Biologische

aktiviteit : mutageniteit : matig

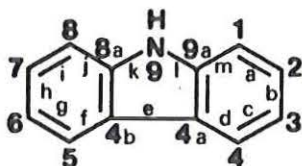
carcinogeniteit: zwak

Spectroscopische

gegevens : λ_{\max} in cyclohexaan, 213, 224, 236, 255, 270, 293, 300,
320, 334, 352, 362, 371, 381, 391 nm.

Carbazol (9H-carbazol, 9-azafluoreen, dibenzopyrrool,
dibenzo(b,d)pyrrool, diphenylenimine)

Struktuur:



Brutoformule: $C_{12}H_9N$

Molgewicht : 167,2

Smeltpunt : 247-248°C

Oorsprong : wordt gevormd tijdens het ontstaan van steenkool en
andere fossiele brandstoffen

Biologische

aktiviteit : mutageniteit : negatief

carcinogeniteit: er zijn aanwijzingen dat carbazol
carcinogeen is

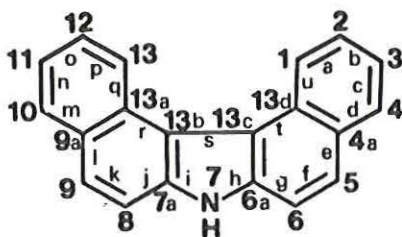
Voorkomen : in produkten ontstaan uit onvolledige verbranding van
stikstofhoudend organisch materiaal en in sigarettenrook

Spectroscopische

gegevens : λ_{\max} in ethanol, 233, 245, 256, 292, 323, 337 nm.

7H-dibenzo(c,g)carbazol (7-aza-7H-dibenzo(c,g)fluoreen,
3,4,5,6-dibenzocarbazol)

Struktuur:



Brutoformule: $C_{20}H_{13}N$

Molgewicht : 267,3 Smeltpunt: $158^{\circ}C$

Oorsprong : ontstaat tijdens de verbranding van stikstofhoudend
materiaal

Voorkomen : aangetroffen in sigarettenteer en -rook

Biologische

aktiviteit : mutageniteit : negatief

carcinogeniteit: matig/sterk

Tabel 1

	Cigarette main stream smoke ($\mu\text{g}/100$ cigarettes)	Cigarette side stream smoke ($\mu\text{g}/100$ ci- garettes)	Cigarette smoke- polluted environ- ments (ng/m^3)	Cigar smoke ($\mu\text{g}/100$ g)	Pipe smoke ($\mu\text{g}/100$ g)	Marijuana smoke ($\mu\text{g}/100$ ciga- rettes)
<i>Heterocyclic com- pounds</i>						
Carbazole	100					6.5
Dibenz[a,h]acridine	0.01					
Dibenz[a,j]acridine	0.27					
7H-Dibenzo[c,g]car- bazole	0.07					
Benzo[c]fluorene	present					
1,4-Dimethyl- phenanthrene	present					
1-Methyl- phenanthrene	3.2					4.2

IARC Monographs, volume 32, Lyon, France (1983)

Tabel 2

Some heteronuclear nitrogen compounds in high-temperature coal-tars

Compound	Average weight % of dry tar
Acridine	0.6
Quinoline	0.3 0.23
Phenanthridine	0.2
Isoquinoline	0.2
2-Methylquinoline	0.2
7,8-Benzoquinoline	0.2
Indole	0.2 0.15
2-Methylpyridine	0.02

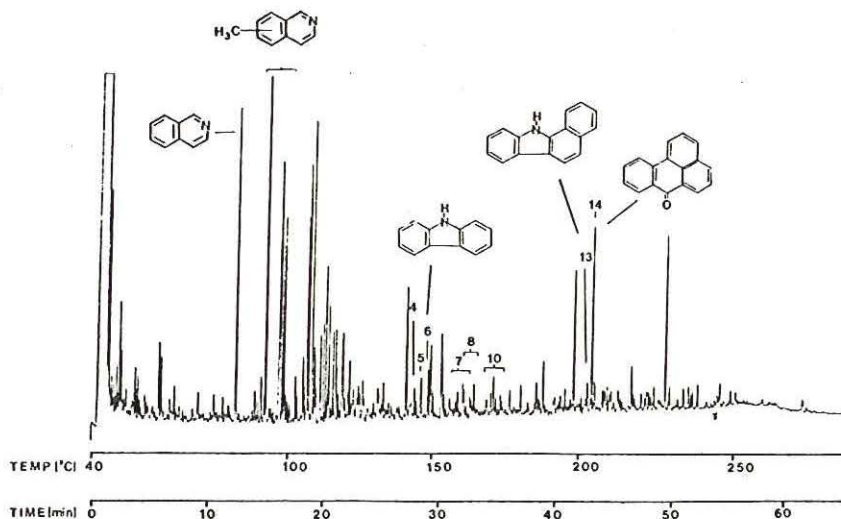
IARC Monographs, volume 35: Lyon, France (1985)

Tabel 3

Compounds identified in the PANH fractions of Washington air particulate, Black River Sediment, and Sacramento and Black River fish.

Peak # ^a	Compound Name
1	9H-Fluoren-9-one
2	Acenaphthoquinone
3	Benzo[<i>h</i>]quinoline
4	Acridine
5	Phenanthridine (Int. Std.) and Benzo[<i>f</i>]quinoline
6	Carbazole
7	Methylbenzoquinolines
8	Methylcarbazoles
9	Anthraquinone
10	Azafluoranthenes and Azapyrenes
11	Benzo[<i>def</i>]carbazole
12	Naphthoquinolines
13	Benzo[<i>a</i>]carbazole
14	7H-benz[<i>de</i>]anthracen-7-one
15	Benzocarbazole

Figuur 1

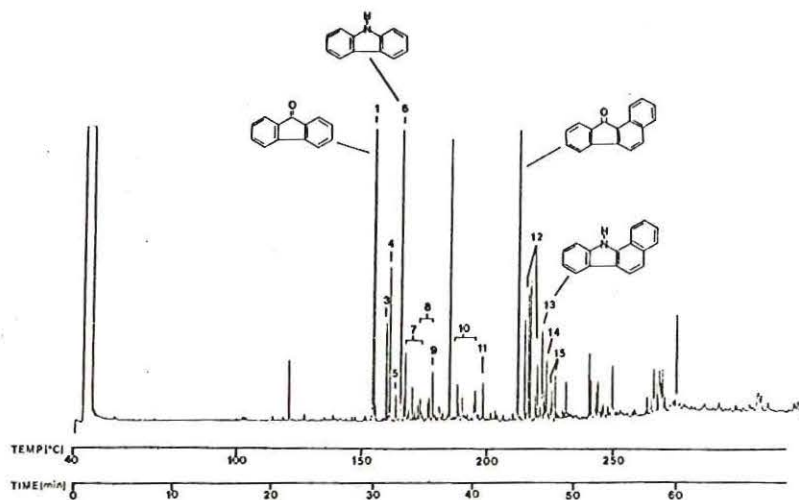


Capillary column gas chromatogram (FID) of PANH fraction from Washington air particulate matter. Conditions: 25 m x 0.20 mm i.d. fused silica capillary column coated with SE-52 (0.17 μ m film thickness); oven temperature held at 40°C for 2 min, and then programmed at 4°C/min to 260°C; hydrogen carrier gas.

M.L. Lee, D.L. Vassilaros en D.W. Later

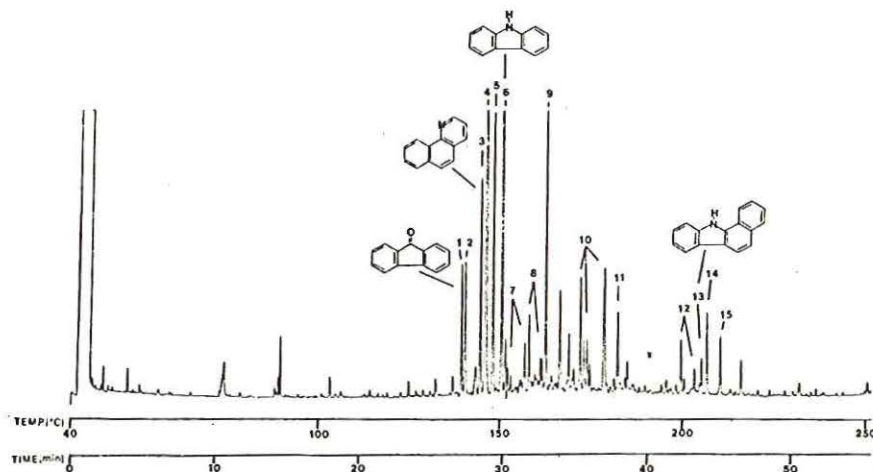
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 11, 251-262 (1982)

Figuur 2



Capillary column gas chromatogram (FID) of PANH fraction from Black River sediment. Conditions: 25 m × 0.20 mm i.d. fused silica capillary column coated with SE-52 (0.17 μm film thickness); oven temperature held at 40°C for 2 min, and then programmed at 4°C/min to 260°C; hydrogen carrier gas.

Figuur 3

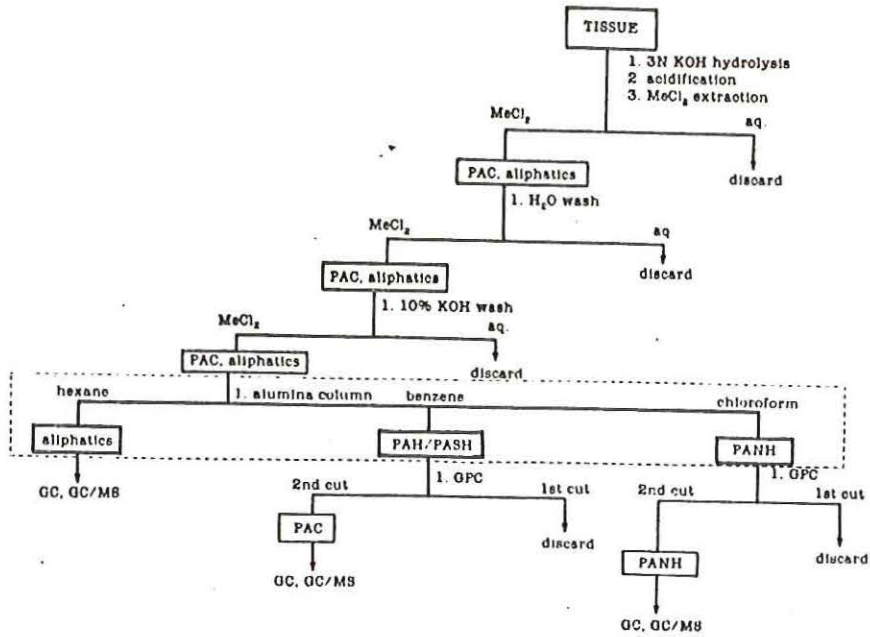


Capillary column gas chromatogram (FID) of PANH fraction from Black River bullhead catfish. Conditions: 25 m × 0.20 mm i.d. fused silica capillary column coated with SE-52 (0.17 μm film thickness); oven temperature held at 40°C for 2 min, and then programmed at 4°C/min to 260°C; hydrogen carrier gas.

M.L. Lee, D.L. Vassilaros en D.W. Later

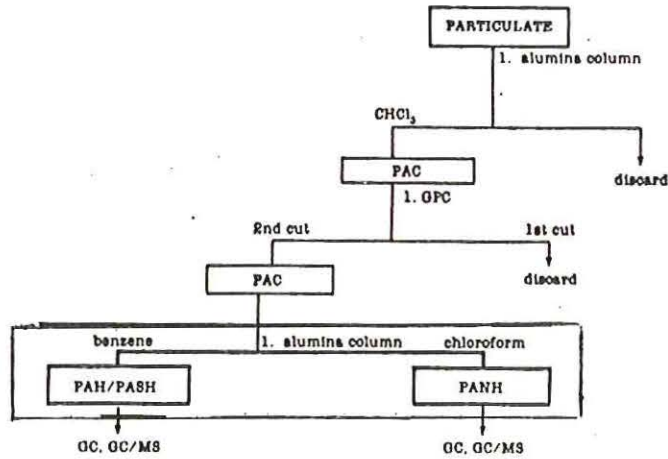
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 11, 251-262 (1982)

Figuur 4



Fractionation scheme for fish tissue.

Figuur 5



Fractionation scheme for air particulate matter.

M.L. Lee, D.L. Vassilaros en D.W. Later
 Intern. J. Environ. Anal. Chem., 11, 251-262 (1982)

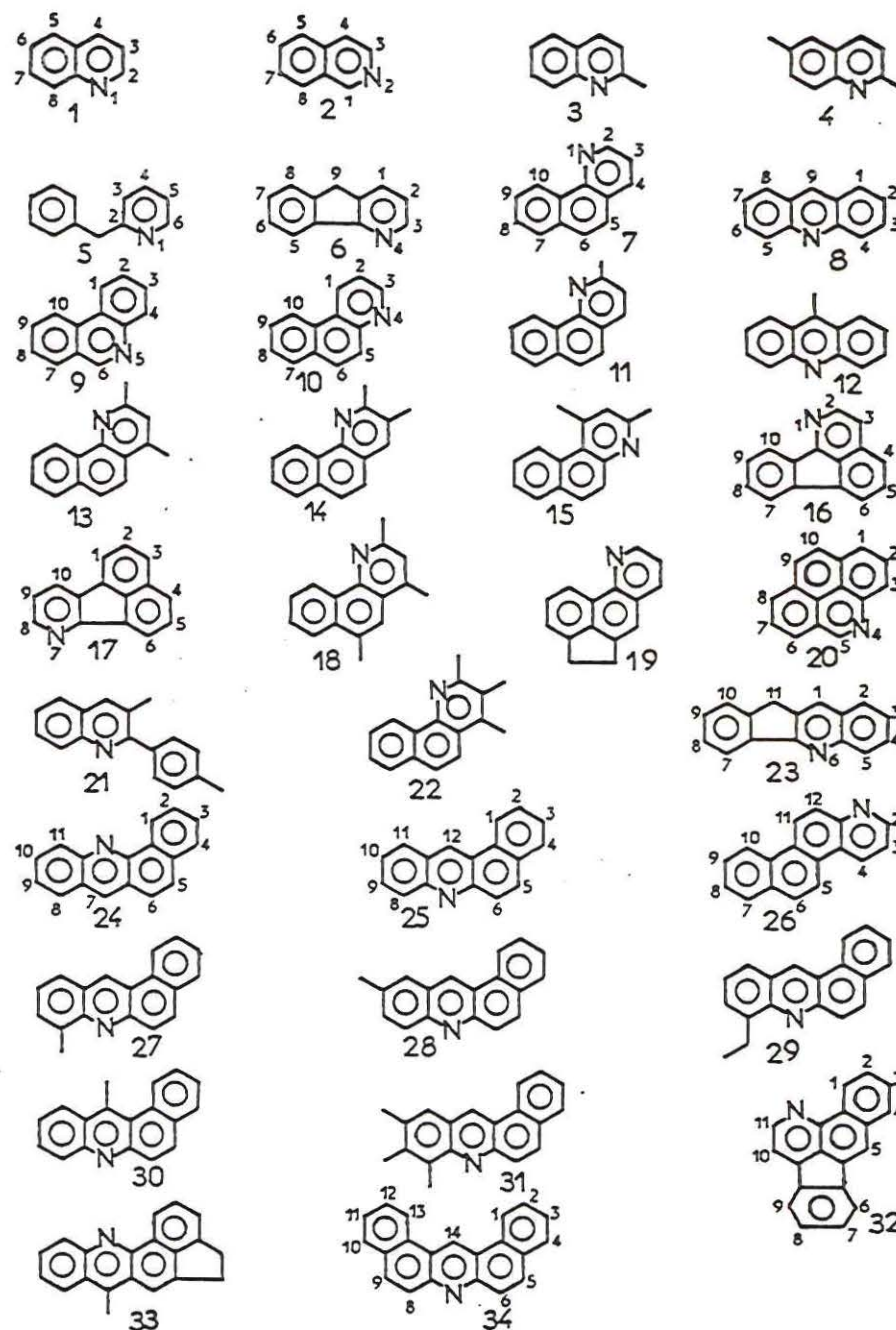
Tabel 3

J.M. Schmitter, I. Ignatiadis en G. Guiochon
 Journal of Chromatography, 248, 203-216 (1982)

VALUES OF BASE INDICES OF REFERENCE AZAARENES, MEASURED ON SE-52
 STATIONARY PHASE

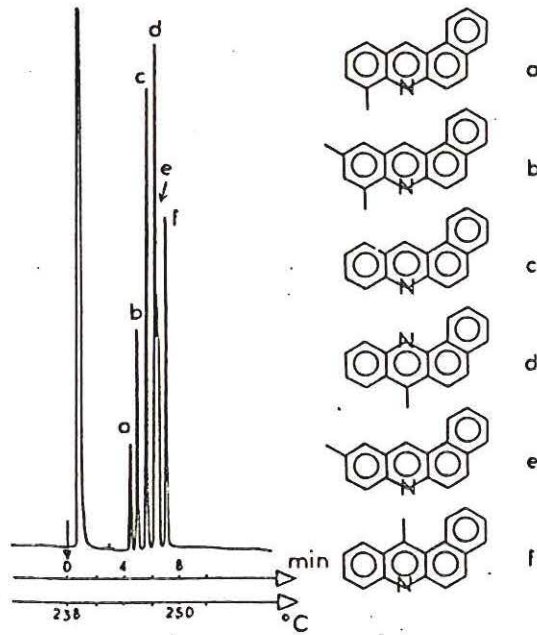
The temperature was programmed from 50 to 280°C at 2°C/min.

No.	Compound	BI	Standard deviation	No. of determinations	Boiling point* (°C)
1	Quinoline	200.00	—	—	237.1
2	Isoquinoline	203.47	0.37	5	243.2
3	2-Methylquinoline	212.56	0.15	6	246.5
4	2,6-Dimethylquinoline	233.00	0.13	3	266
5	2-Benzylpyridine	243.13	0.19	4	276 742 mmHg
6	5H-Indeno[1,2- <i>b</i>]pyridine	272.81	0.39	3	314
7	Benzo[<i>h</i>]quinoline	298.50	0.11	4	338 719 mmHg
8	Acridine	300.00	—	—	345
9	Phenanthridine	303.55	0.30	4	360
10	Benzo[<i>f</i>]quinoline	304.40	0.17	4	350 721 mmHg
11	2-Methylbenzo[<i>h</i>]quinoline	312.08	0.27	5	324
12	9-Methylacridine	332.33	0.05	2	
13	2,4-Dimethylbenzo[<i>h</i>]quinoline	334.30	0.14	6	
14	2,3-Dimethylbenzo[<i>h</i>]quinoline	335.48	0.17	8	
15	1,3-Dimethylbenzo[<i>f</i>]quinoline	341.00	0.35	5	
16	Indeno[1,2,3- <i>ij</i>]isoquinoline	345.82	0.15	4	394
17	Acenaphtho[1,2- <i>b</i>]pyridine	348.70	0.03	2	396
18	2,4,6-Trimethylbenzo[<i>h</i>]quinoline	356.10	0.11	5	
19	7,6-Ethylenebenzo[<i>h</i>]quinoline	356.94	0.28	7	
20	Benzo[<i>l,m,n</i>]phenanthridine	357.40	0.44	3	407
21	2-Tolyl-3-methylquinoline	362.10	0.21	3	
22	2,3,4-Trimethylbenzo[<i>h</i>]quinoline	363.34	0.32	5	
23	11H-Indeno[1,2- <i>b</i>]quinoline	372.19	0.11	4	410
24	Benz[<i>c</i>]acridine	393.75	0.09	4	434
25	Benz[<i>a</i>]acridine	400.00	—	—	438
26	Naphtho[2,1- <i>f</i>]quinoline	409.50	0.20	5	
27	8-Methylbenz[<i>a</i>]acridine	411.54	0.08	9	
28	10-Methylbenz[<i>a</i>]acridine	420.94	0.04	2	
29	8-Ethylbenz[<i>a</i>]acridine	423.09	0.11	3	
30	12-Methylbenz[<i>a</i>]acridine	427.39	0.36	2	
31	8,9,10-Trimethylbenz[<i>a</i>]acridine	431.14	0.08	4	
32	Indeno[1,2- <i>de</i>]benzo[<i>h</i>]quinoline	448.19	0.16	3	
33	7-Methylindeno[7,1- <i>bc</i>]acridine	481.81	0.37	7	
34	Dibenz[<i>a,j</i>]acridine	500.00	—	—	



Structures and numbering systems of reference azaarenes

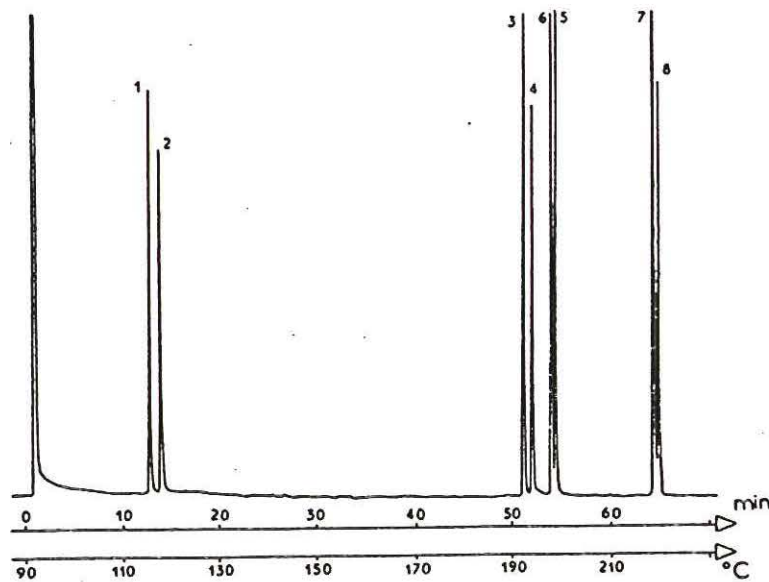
Figuur 6



Separation of benzacridines on SP-2340. Column characteristics as in

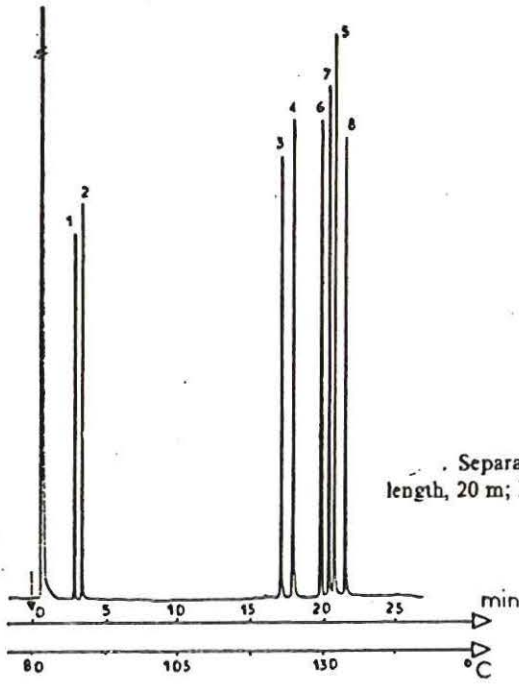
I. Ignatiadis, J.M. Schmitter en G. Guiochon
Journal of Chromatography, 246, 23-39 (1982)

Figuur 7



Separation of reference azaarenes on a medium-polar stationary phase (OV-61).
Column length, 40 m; I.D., 0.3 mm; film thickness, 0.21 μm . For peak identification, see Table 1.

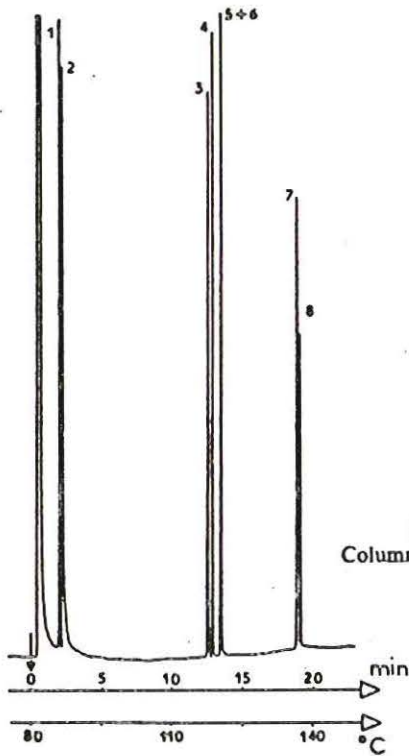
Figuur 8



Separation of reference azaarenes on a polar stationary phase (SP-2340; *cf.*, Table III). Column length, 20 m; I.D., 0.3 mm; film thickness, 0.15 μm . For peak identification, see Table I₄

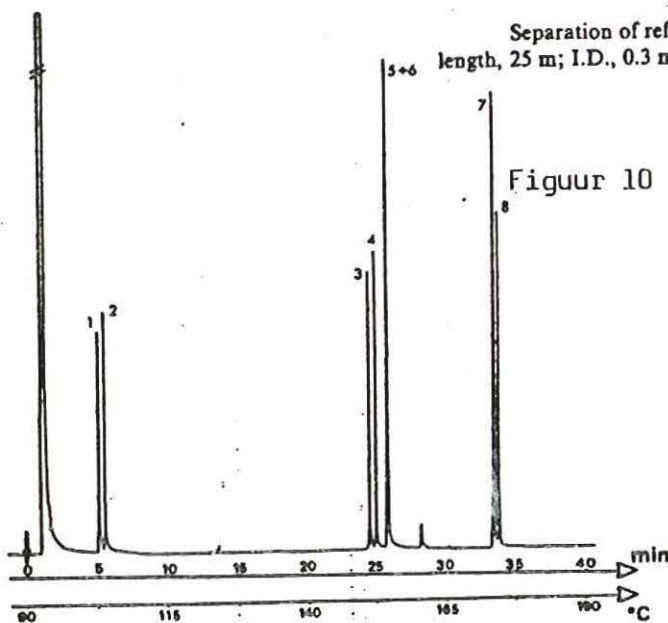
Figuur 9

I. Ignatiadis, J.M. Schmitter en G. Guiochon
Journal of Chromatography, 246, 23-36 (1982)



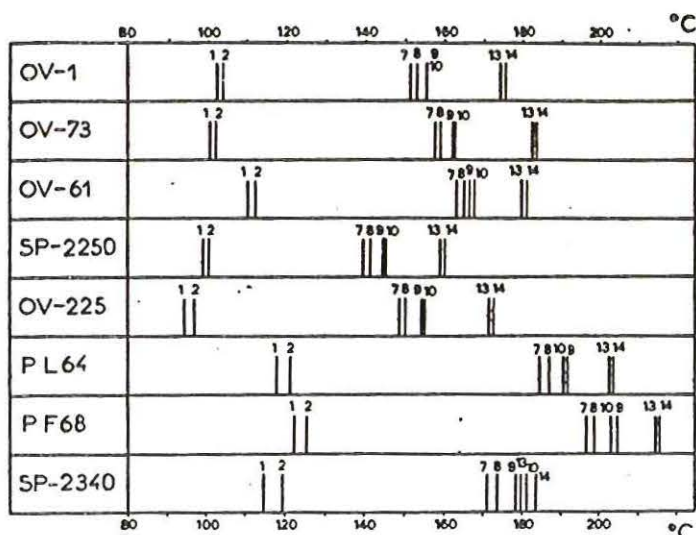
Separation of reference azaarenes on a fused silica column coated with a non-polar phase (OV-1). Column length, 15 m; I.D., 0.32 mm; film thickness, 0.16 μm . For peak identification, see Table I₄

Figuur 10



Separation of reference azaarenes on a non-polar stationary phase (OV-1; *cf.*, Table III). Column length, 25 m; I.D., 0.3 mm; film thickness, 0.15 μm . For peak identification, see Table I₄

Figuur 11



Peak sequence of a base test mixture⁷ observed on various stationary phases under standard temperature programming conditions. 1, Quinoline; 2, isoquinoline; 7, benzo[h]quinoline; 8, acridine; 9, phenanthridine; 10, benzo[f]quinoline; 13, 2,4-dimethylbenzo[h]quinoline; 14, 2,3-dimethylbenzo[h]quinoline. PL64 and PF68 are Pluronic L64 and F68 stationary phases, respectively.

J.M. Schmitter et al.
Journal of Chromatography
248, 203-216 (1982)

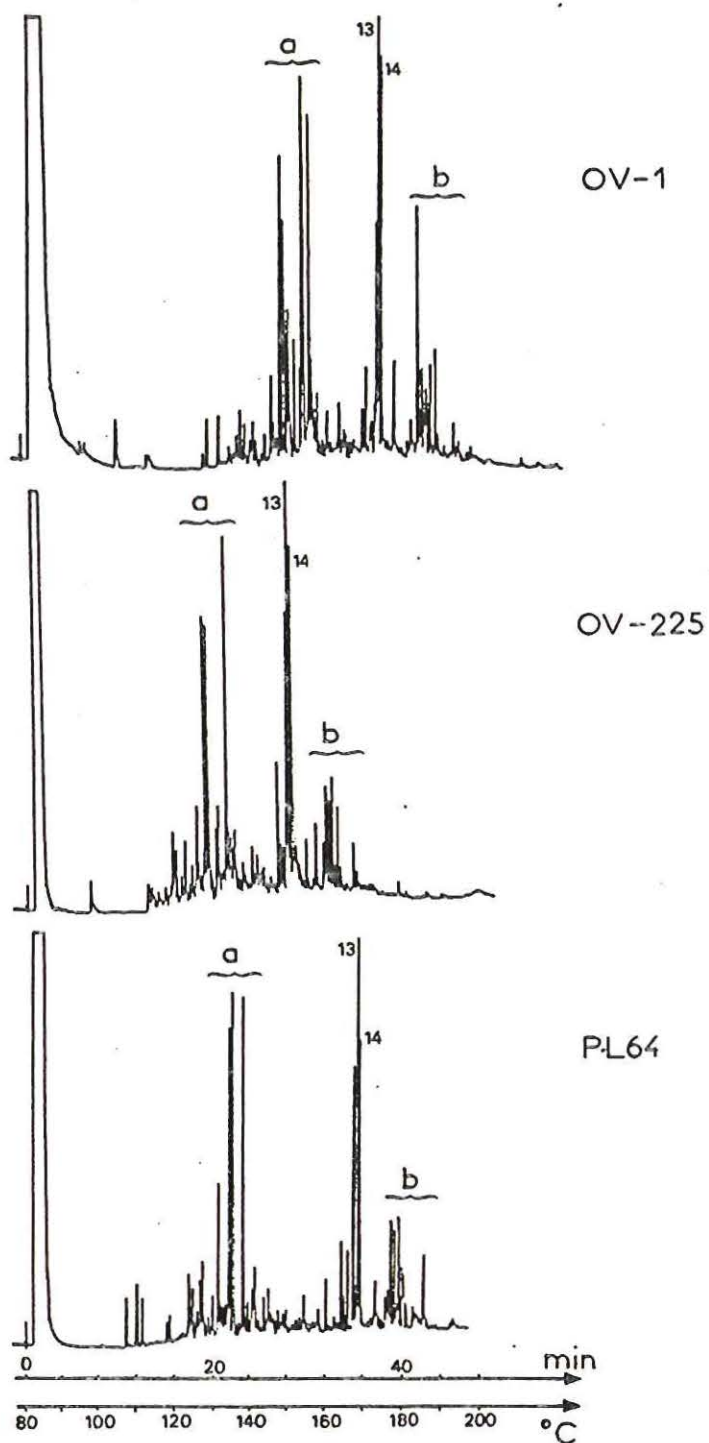
Tabel 4

REFERENCE AZAARENES CONSTITUTING THE TEST MIXTURE USED FOR COLUMN EVALUATION

Compound No.	Name	Structure
1	Quinoline	
2	Isoquinoline	
3	Benzo[h]quinoline	
4	Acridine	
5	Benzo[f]quinoline	
6	Phenanthridine	
7	2,4-Dimethylbenzo[h]quinoline	
8	2,3-Dimethylbenzo[h]quinoline	

I. Ignatiadis et al.
Journal of Chromatography
246, 23-36 (1982)

Figuur 12



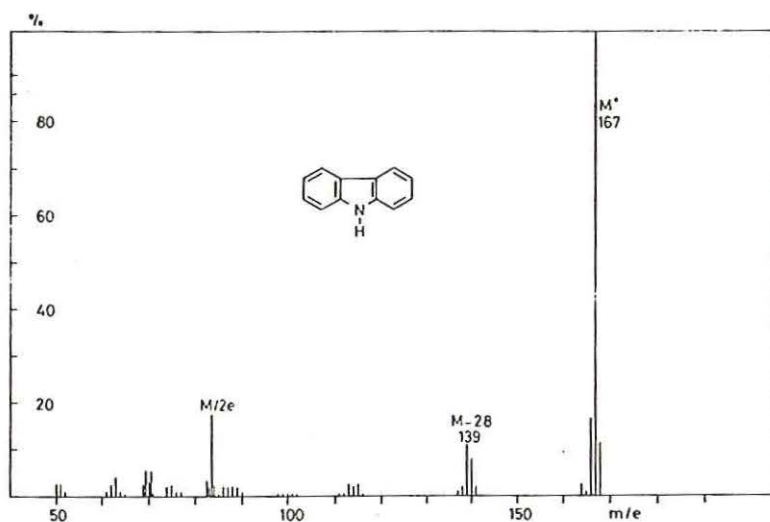
Comparison of retention patterns of petroleum azaarenes on three stationary phases. The analysed fraction, extracted from a crude oil from the Congo, was obtained by micropreparative RPLC and contained mainly C₄- and C₅-alkylquinolines (group a), dimethylbenzo[*h*]quinolines (peaks 13 and 14) and C₃-alkylbenzo[*h*]quinolines (group b). All columns were 25 m × 0.3 mm I.D. and the film thickness was between 0.15 and 0.20 μm.

Tabel 5

Intensities of Characteristic Fragments in the Mass Spectra of Some Selected Individual Azaarenes
(% of the Molecular Ion)

compound	fragment (relative intensity)				
	M - 1	M - 27	M - 28	M - 29	M - 53
1-azaphenanthrene	5.9	14.9	27.6	14.7	7.0
4-azaphenanthrene	32.7	12.3	18.5	9.0	6.6
9-azaphenanthrene	20.8	13.0	21.7	9.5	6.6
benz[c]acridine	31.1	4.9	3.3	4.3	1.6
benz[a]acridine	23.9	5.7	4.3	6.8	3.2
10-azabenz[a]pyrene	8.5	6.5	9.7	9.8	4.3
dibenz[c,h]acridine	22.5	4.5	5.5	2.5	2.0
dibenz[a,c]acridine	14.3	4.0	3.0	5.4	2.0
dibenz[a,h]acridine	26.9	9.5	5.5	7.5	2.0
dibenz[a,j]acridine	9.8	4.5	5.6	5.2	3.8

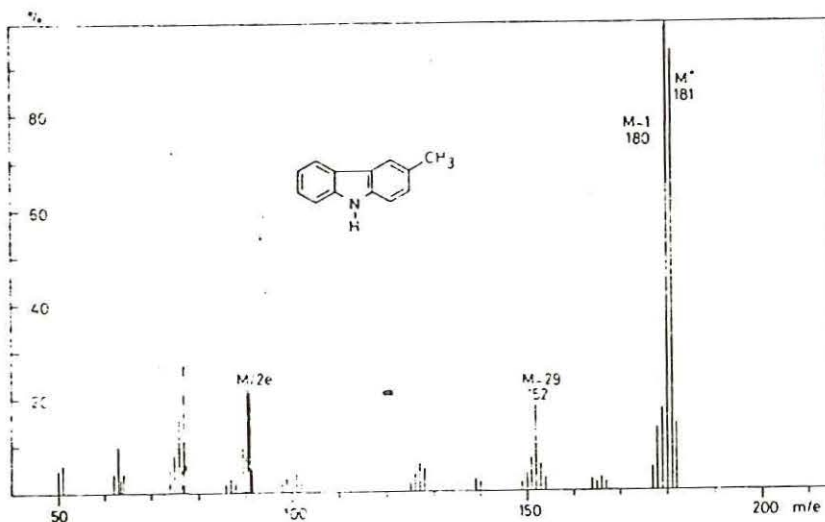
G. Grimmer, J. Jacob en K.W. Naujack
Anal. Chem: 55, 2398-2404 (1983)



Figuur 13

Mass spectrum of carbazole (recorded at 80 eV)

G. Grimmer, J. Jacob en K.W. Naujack
Fresenius Z. Anal. Chem.; 314, 29-36 (1983)



Figuur 14

Mass spectrum of 3-methylcarbazole (recorded at 80 eV)

Tabel 6

Molecular Ions Associated with Heteroatom PAH Frequently Found
in PAH Fractions

m/e	Compound(s) ^a
O-PAH	
118	Benzo[b] furan
120	Phthalan(o-Xylylene Oxide), 2,3-dihydrobenzo[b] furan
132	Methylbenzo[b] furans, Benzopyrans
134	Methyl-2,3-dihydrobenzo[b] furans
146	Dimethylbenzo[b] furans
148	Dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b] furans
160	Trimethylbenzo[b] furans
168	Dibenzofuran, Naphthofurans
174	Tetramethylbenzo[b] furans
182	Methyldibenzofurans/Naphthofurans
188	Pentamethylbenzo[b] furans
196	Dimethyldibenzofurans/Naphthofurans
202	Hexamethylbenzo[b] furans
218	Benzo[b] naphthofurans
220	Trimethyldibenzofurans/Naphthofurans
232	Methylbenzo[b] naphthofurans
234	Tetramethyldibenzofurans/Naphthofurans
246	Dimethylbenzo[b] naphthofurans
260	Trimethylbenzo[b] naphthofurans
268	Dinaphthofurans
S-PAH	
134	Benzothiophene
148	Methylbenzothiophenes
162	Dimethylbenzothiophenes
176	Trimethylbenzothiophenes
184	Dibenzothiophene
186	Diphenylsulfide
190	Tetramethylbenzothiophenes
198	Methyldibenzothiophenes
208	4,5-Thia-phenanthrene (phenanthro[d,e,f] thiophene)
210	Phenylbenzothiophene
212	Dimethyldibenzothiophenes
222	Methyl-4,5-thia-phenanthrenes
226	Trimethyldibenzothiophenes
234	9-Thia-benzofluorenes
236	Dimethyl-4,5-thia-phenanthrenes
240	Tetramethyldibenzothiophenes
248	Methyl-9-thia-benzofluorenes
258	Benzo-4,5-thia-phenanthrenes
260	Phenyldibenzothiophenes
262	Dimethyl-9-thia-benzofluorenes
276	Trimethyl-9-thia-benzofluorenes

m/e	Compound(s) ^a
N-PAH	
105	Vinylpyridines
117	Indole
129	Quinoline, Isoquinoline
131	Methylindoles (3-methyl = skatole)
143	Methylquinolines/Isoquinolines
145	Dimethylindoles
157	Dimethylquinolines/Isoquinolines
159	Trimethylindoles
167	Carbazole, Azafluorenes, Benzindoles
171	Trimethylquinolines/Isoquinolines
173	Tetramethylindoles
179	Benzoquinolines, Isoquinolines
181	Methylcarbazoles
185	Tetramethylquinolines/Isoquinolines
193	4H-Benzo[d,e,f] carbazole, Methylbenzoquinolines/Isoquinolines
195	Dimethylcarbazoles
203	Azapyrenes/Fluoranthenes
207	Dimethylbenzoquinolines/Isoquinolines
209	Trimethylcarbazoles
217	Benzocarbazoles
221	Trimethylbenzoquinolines/Isoquinolines
229	Azabenz[a] anthracenes/Chrysenes/Triphenylenes/Tetracenes/Benzo[c] phenanthrenes
231	Methylbenzocarbazoles
245	Dimethylbenzocarbazoles
253	Azabenzopyrenes/Fluoranthenes/Perylenes
259	Trimethylbenzocarbazoles
279	Azadibenzphenanthrenes/Anthracenes

^aThe / notation denotes that the same substituents are present on the basic ring structure indicated.

M.E. Snook et al.

Methods for characterization of complex mixtures
of polynuclear aromatic hydrocarbons

in

Polynuclear Aromatic Hydrocarbons

edited by P.W. Jones and P. Leber

Ann Arbor Science Publishers, Inc
Ann Arbor (Mi), 1979