

# Die Untersuchung der Mineralwässer

Autor(en): **Senften, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **70 (1979)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983707>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

H. Senften, Versuchsstation Schweizerischer Brauereien, Zürich

## Die Untersuchung der Mineralwässer

Den beiden vorherigen Referaten möchte ich einiges über die Untersuchung der Mineralwässer beifügen. Diese Naturprodukte waren seinerzeit ein beliebtes Objekt für die ihr Wissen rasch erweiternden analytischen Chemiker. Bestimmungen von Mengenelementen aus dem vorigen Jahrhundert kann man heute noch reproduzieren. Das zeigt einerseits ein genaues Arbeiten der alten Meister, aber eben auch die gute Konstanz der fraglichen Quellen, es sei denn, Analysenfehler und Wasseränderung hätten sich gerade kompensiert.

Hier das Beispiel der Lucius-Quelle von Tarasp-Vulpera, ein berühmter Natrium-Hydrogenkarbonat-Säuerling, übrigens eine der am höchsten mineralisierten Quellen der Schweiz.

	1871	1900	1944	1961	1972	$\phi$	$\pm\%$
Natrium	3711	3958	3968	3956	3950	3909	5
Magnesium	187	193	190	192	190	190	2
Calcium	688	635	646	647	640	651	6
Chlorid	2260	2432	2474	2452	2407	2405	6
Hydrogenkarbonat	—	7373	7294	7269	7322	7315	1
Sulfat	1644	1744	1813	1836	1778	1763	7
m-Borsäure	—	597	590	591	594	593	0,7

Die Variationen von wenigen Prozenten um den Mittelwert sehen Sie in der letzten Kolonne.

Nun, wozu untersuchen wir ein Mineralwasser?

Es geht ja in erster Linie darum zu entscheiden, ob sich ein Wasser überhaupt vom Trinkwasser unterscheidet, ob von ihm physiologische Wirkungen zu erwarten sind oder ob es nachteilige Eigenschaften aufweist. Für diese erste Lesung genügt es, die Mengenelemente Natrium, Calcium, Magnesium, Hydrogenkarbonat, Sulfat, Chlorid sowie die Nebenbestandteile Fluorid und Eisen zu bestimmen. Aus den Mengenelementen ersehen wir bereits die Quellklasse, d. h. ob wir es mit

einem Natrium- oder Calciumwasser mit Sulfat, Chlorid oder Hydrogenkarbonat als Hauptanion zu tun haben. Wir sind über allfällige zu hohe Fluoridgehalte orientiert. Das Beispiel der Mineralquelle Zurzach mit 10 mg/l Fluorid ist hier zu nennen, des weiteren ein Mineralwasser aus Zaire mit 23 mg/l. Nicht zu vergessen ist die Geschmacksprobe. Angebracht ist die Prüfung der hygienischen Parameter wie Ammonium, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Kaliumpermanganat-Verbrauch. Bei hochmineralisierten Wässern wie bei der erwähnten Luciusquelle findet man allerdings Ammoniumgehalte von einigen Milligrammen, ohne daß dies als nachteilig zu werten wäre. Als unabdingbar gilt die mikrobiologische Untersuchung.

Da nun Artikel 264 der eidg. Lebensmittelverordnung eine Anzahl von Wasserinhaltsstoffen als deklarationspflichtig aufführt, muß man auf ihre Anwesenheit prüfen. Es heißt in diesem Artikel, ein Mineralwasser muß bezeichnet werden, wenn es bestimmte Grenzwerte übertrifft. Nach Auffassung des Eidgenössischen Gesundheitsamtes ist der Artikel auch umgekehrt zu interpretieren, d. h. ein Mineralwasser darf erst dann — etwa als Calciumsulfatwasser — bezeichnet werden, wenn es 1 g/l  $\text{CaSO}_4$  enthält.

Zu den bereits genannten Ionen der Mengenelemente kommen deshalb die Parameter Lithium, Strontium, Kohlendioxid, Borsäure, Arsenat, Bromid, Jodid, Schwefelwasserstoff, Radioaktivität und die Temperatur dazu. Lithium kommt praktisch nur in Natriumwässern vor. In Calciumwässern ist es aufgrund seines geochemischen Verhaltens auch nicht zu erwarten. Strontium ist ein Begleiter des Calciumsulfates, Arsen ein Begleiter des Eisens, ähnlich verhält es sich mit dem Vanadium.

Zu einer vollständigen Beschreibung eines gefaßten Wasservorkommens gehört der Miteinbezug der Fassungsanlagen. Einen ersten Eindruck bekommt man bereits von der Ordnung und Reinlichkeit der Räume, wo die Armaturen und Pumpen untergebracht sind. Weitere Hinweise liefert die bakteriologische Untersuchung sowie der Sauerstoffgehalt. Ein Mineralwasser, das eben tieferen Ursprungs ist, soll sauerstofffrei zutage treten. Oft ist die Entnahme einer luftfreien Probe nicht möglich. Von Interesse ist oft die Bestimmung des Eisen-II- und des Eisen-III-Ions. In einem luftfreien Wasser ist kein Eisen-III-Ion, das echt oder kolloid gelöst vorliegen kann, nachweisbar. Wenn in einer schadhaften Fassung Luft oder belüftetes Fremdwasser zusitzt, ist ein Teil des Gesamteisens als Eisen-III-Ion vorhanden. Gelöstes Zink, Kupfer oder Blei in größeren Mengen zeigt ungeeignetes Leitungsmaterial an. Nach meinen Feststellungen enthalten ungefaßte Quellen kein Zink. Schon der Durchlauf durch ein kurzes verzinktes Rohrstück führt zu Anstiegen des Zinkgehaltes, was man mit dem Dithizon-Reagenz leicht erkennen kann. Sehr deutlich war dies beim Säuerling von St. Moritz, wo eine kurze galvanisierte Leitung eine Konzentration von 10  $\mu\text{g}$  Zink pro Liter verursachte. 1 bis 3  $\mu\text{g}$  Kupfer sind dagegen auch in Wässern anzutreffen, die noch mit keiner Fassungsarmatur Kontakt gehabt hatten. Einen reellen Bleiwert von 1—2  $\mu\text{g}/\text{l}$  habe ich bis jetzt nur in zwei Fällen erhalten. Man ist deshalb leicht geneigt, Kunststoffrohre zu wählen, um diese Schwierigkeiten zu umgehen. Man

muß das Material allerdings vorher prüfen, ob es keinen Fremdgeschmack an das Wasser abgibt. Ich habe es vor zehn Jahren erlebt, wie man eine Polyäthylenleitung vollständig ersetzen mußte.

Zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens brauchen wir den pH-Wert und das kalkangreifende Kohlendioxid. Bis jetzt fand ich solches nur in der akkratischen Calciumsulfatquelle von Disentis, dort war fast das gesamte freie Kohlendioxid kalkaggressiv. Die Kenntnis des Sulfatgehaltes ist dann auch wesentlich für die Auswahl der Zementqualitäten. Die Werte für den Trockenrückstand, die Dichte und Leitfähigkeit dienen mit der Ionenbilanz der Kontrolle der ausgeführten Arbeiten.

Die Angabe der Elemente Aluminium, Molybdän, von dem man vermutet, daß es als Molybdat in Lösung vorliegt, Silizium, das man wahrscheinlich richtig als Orthokieselsäure  $H_4SiO_4$  angeben sollte, sowie Mangan und Kalium vervollständigen die Analyse. Vom Aluminium ist zu sagen, daß wir in allen Wässern nur Werte im Bereich unter 20  $\mu\text{g}$  pro Liter gefunden haben. Nur die schon erwähnte Quelle von Disentis enthält 0,06 mg/l Aluminium. Ueber das Molybdän hat mein Studienkollege Reinhart Wenger eine eingehende Arbeit veröffentlicht.

Eine gelungene Mineralwasseranalyse beginnt schon bei der Probeentnahme. Gewisse Parameter bestimmt man an der Quelle selbst, so natürlich Temperatur, Geruch, Geschmack, Alkalität, pH-Wert, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und Eisen. Andere Substanzen konserviert man auf geeignete Weise. Schwefelwasserstoff fixiert man als Zinksulfid, Kohlendioxid als Natriumkarbonat, Sauerstoff als Manganoxidhydrat bei der bekannten Winkler-Methode. Mangan, Eisen und damit Arsenat hält man durch Zugabe von Salpetersäure in Lösung. Besondere Schwierigkeiten verursacht das Zink. Während wir bei den übrigen Elementen Maßnahmen gegen Verluste ergreifen müssen, geht es beim Zink darum, Einschleppungen zu verhindern. Das gelingt am leichtesten, wenn wir Glasflaschen mit Dithizonlösung vorspülen. Ungewaschene leere Flaschen, in denen Säuren von analysenreiner Qualität waren, können den gleichen Zweck erfüllen. Aus dem Gebiete der Untersuchungsmethoden möchte ich nur einige Einzelheiten heranziehen. So ist etwa zu bemerken, daß man Lithium besser nicht flammenfotometrisch bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß Strontium, Calcium und Natrium gewisse Lithiumgehalte vortäuschen können. Die Atomabsorptionsspektrofotometrie liefert dagegen vernünftige Werte. Zur Anreicherung von Mangan und Fluorid hat sich die Mitfällung mit Magnesiumhydroxid als sehr elegante Methode erwiesen, gleich verhält es sich bei der Spurenfällung von Aluminium, Vanadium, Phosphat und besonders Arsen mit Eisenhydroxid.

Noch ein Wort zur Darstellung der Analysenergebnisse. Selbst die kürzeste Untersuchung läßt sich in Form einer Ionentabelle wiedergeben. Mit vier Titrationen und der Leitfähigkeitsmessung weiß man über ein Wasser schon sehr viel. Das Natrium ist über die Flammenfotometrie leicht zugänglich, das Sulfat läßt sich meistens aus der bleibenden Härte berechnen. Das gelingt bei nitratarmen Wässern; bei Wässern mit mehr als 20 mg/l Nitrat ist der Sulfatgehalt geringer. Ich habe den Eindruck bekommen, es werde bei Ionenaustauschvorgängen beim



Durchlaufen der Gesteinsschichten Sulfat durch Nitrat ersetzt. Wir kommen vielleicht in der Diskussion auf diesen Punkt zurück. Man berechnet also die Resultate in Milligramm pro Liter, Millival pro Liter und leitet daraus die Millivalprozente ab. So erkennt man sofort, zu welcher Quellklasse das untersuchte Wasser gehört. Die Angabe der Härtegrade wird von vielen Auftraggebern gewünscht, sie beschreiben ein Wasser ebensogut, allerdings nur solche, die wenig Natrium enthalten.

Abschließend fragen wir uns noch, welches Ergebnis man hinschreibt, wenn ein Analysenverfahren kein eindeutiges Resultat geliefert hat. In älteren Berichten findet man oft den Ausdruck «Spur». Aussagekräftiger ist die Angabe einer oberen Grenze. Je nach Nachweisempfindlichkeit der Methode und je nach der eingemessenen Wassermenge können wir sagen, das Wasser enthalte weniger als zum Beispiel 0,1 mg/l Mangan, wenn man 100 ml Wasser direkt der Fotometrie unterworfen hat. Die Antwort «weniger als 0,005 mg/l» ist zulässig, wenn man die Anreicherung durch Spurenfällung aus zwei Litern Wasser durchgeführt hat. Fotometrische Methoden ohne vorherigen Anreicherungsschritt liefern — besonders bei Calciumwässern — sehr oft keine reellen Meßwerte, und man muß sich hüten, ein kleines Ausgangssignal, etwa eines Fotometers, in ein Resultat umzurechnen. Viele Mineralwässer weisen von den Nebenbestandteilen wie etwa Bromid oder gerade von den unerwünschten Substanzen wie Nitrat nur sehr geringe Gehalte auf. Das erinnert an die passende Bemerkung, wonach sich verschiedene Mineralwässer wohl dadurch auszeichnen, was sie enthalten, aber noch vielmehr durch das, was sie nicht enthalten.

### *Zusammenfassung*

Infolge der guten Konstanz der Quellen und der genauen Arbeit der alten Meister sind neue mit früheren Analysen vergleichbar, wenigstens bezüglich der Mengenelemente. Zur Klassifizierung der Wässer bestimmt man das Natrium, Calcium, Magnesium, Hydrogencarbonat, Sulfat, Chlorid, Eisen und Fluorid. Hygienische Parameter und weitere deklarationspflichtige Bestandteile gehören ebenfalls zur Analyse, Angaben über Schwermetalle runden sie ab. Man versucht, gleichzeitig ein Urteil über den Zustand der Fassungsanlagen zu gewinnen. Gewisse Substanzen sind bei der Probeentnahme durch geeignete Konservierungsmaßnahmen unverfälscht der Analyse zu erhalten, wobei beim Sauerstoff und beim Zink besonders auf unerwünschte Mehrbefunde zu achten ist. Beim Eisen, Sulfat, Zink und Fluorid werden einige detaillierte Angaben zu deren Bestimmung gemacht. Für die Wiedergabe der Analyseergebnisse in mg/l ist wenn immer möglich die Darstellung in Form einer Ionentabelle vorzuziehen. Am Schluß steht ein kurzer Hinweis auf die Probleme der Nachweisgrenzen der Analysenmethoden.

### *Résumé*

Vu la constance de leur composition et l'exactitude du travail des anciens chercheurs, les analyses actuelles des sources peuvent être comparées aux anciennes, tout au moins en

ce qui concerne les éléments quantitativement importants. La classification des eaux est basée sur leur teneur en sodium, calcium, magnésium, hydrogencarbonate, sulfate, chlorure, fer et fluorure. Des paramètres d'ordre hygiénique et d'autres composants dont la déclaration est exigée font aussi partie de l'analyse, qui peut être complétée par des données relatives à la présence de métaux lourds. Simultanément, on cherche à se faire une idée de l'état du captage. Quelques indications plus détaillées sont données pour les dosages du fer, du zinc, des sulfates et des fluorures. Pour la présentation des résultats en mg/l, il est recommandé de choisir de préférence la forme d'un tableau ionique. A la fin figure une brève mention des problèmes que pose la limite de la sensibilité des méthodes d'analyse.

Dr. Hans Senften  
Versuchsstation  
Schweizerischer Brauereien  
Engimattstraße 11  
CH-8059 Zürich