

# Schnelle Bestimmung von Nitromoschus- und polycyclischen Moschus-Verbindungen in Kosmetika mit Gaschromatographie

Autor(en): **Eymann, Werner / Roux, Bernhard / Zehringer, Markus**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **90 (1999)**

Heft 3

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981788>

## **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.

# Schnelle Bestimmung von Nitromoschus- und polycyclischen Moschus-Verbindungen in Kosmetika mit Gaschromatographie

Werner Eymann, Bernhard Roux und Markus Zehringer, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, Basel

Eingegangen 30. März 1999, angenommen 29. April 1999

## Einleitung

Synthetische Moschus-Duftstoffe werden seit Beginn unseres Jahrhunderts hergestellt und heute in grossem Massstab eingesetzt. Die Kosmetik- und Waschmittelindustrie verbrauchen gegen 10 000 Tonnen jährlich (1, 2). Seitdem bekannt ist, dass Nitromoschus-Verbindungen in Wasserorganismen stark angereichert werden und auch in Humanfett und -milch nachweisbar sind (2, 3), ist das Interesse an dieser Stoffgruppe gestiegen. In der Schweiz und in der EU wurden die neurotoxisch bzw. mutagen wirkenden Duftstoffe Moschus-Ambrette und Versalide (AETT) in Kosmetika verboten (Anhang 3 der Verordnung über kosmetische Mittel). Für andere Verbindungen wurden Höchstmengen festgesetzt (4, 5).

Seit dem freiwilligen Verzicht der deutschen Riechstoffindustrie, Nitromoschus-Verbindungen für Kosmetika zu verwenden, sind die Gehalte in deutscher Humanmilch deutlich rückläufig (2, 6). Anstelle der Nitromoschus-Verbindungen werden heute hauptsächlich polymethylsubstituierte Tetralin- und Indanderivate eingesetzt. Besonders in Produkten mit hohem Parfumanteil (Eau de Toilette, After Shave usw.) sind Galaxolide und Tonalide im Prozentbereich enthalten (7). Über die Toxizität dieser Verbindungen ist noch wenig bekannt. Jedoch scheint ihr Anreicherungspotential noch ausgeprägter zu sein als bei den Nitromoschus-Verbindungen, weshalb sie auch in Humanmilch zwischen 0,03 bis 0,07 mg/kg Milchfett nachweisbar sind (8). Der wichtigste Aufnahmepfad für den Menschen ist die Resorption

über die Haut aus Kosmetika (6, 9). Die Verbindungen gelangen von den Haushalten über die Abwasserreinigungsanlagen in die Umwelt (10, 11).

Die Probenaufbereitung und -reinigung für die Bestimmungen der Moschus-Ersatzstoffe in fetthaltigen Matrices ist sehr aufwendig. Durch Lösungsmittelextraktion oder diskontinuierliche Extraktion mit anschließender Verteilung zwischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität werden die Analyten von den Fettbestandteilen getrennt (7, 12). Gelingt dies nicht, so ist ein clean up erforderlich (z. B. Gel-, Permeations- oder Florisil-Säulenchromatographie). Bei Anwendung der nachfolgend beschriebenen Methodik kann auf eine Nachreinigung verzichtet werden. Dank der Verwendung eines speziellen laminar cup liners im GC-Insert des Verdampfungsinjektors kann die Probenvorbereitung minimiert werden (13, 14). Bei der Rückstandsanalytik von Speiseölen und Milch hat sich dieser Liner bestens bewährt (14, 15).

## **Material und Methoden**

### *Reagenzien und Geräte*

Zur Probenverdünnung bzw. Herstellung der Standardlösungen wurden ausschliesslich Aceton SupraSolv (E. Merck) und Ethylacetat AnalaR (BDH) verwendet. Die Referenzsubstanzen Moschus-Ambrette (CAS: 83-66-9), Moschus-Keton (CAS: 81-14-1), Moschus-Xylol (CAS: 81-15-2), Moschus-Mosken (CAS: 116-66-5), Moschus-Tibeten (CAS: 145-39-1), Galaxolide (CAS: 1222-05-5), Tonalide (CAS: 1506-02-1), Celestolide (CAS: 13171-00-1), Cashmeran (CAS: 33704-61-9), Thibetolide (CAS: 106-02-5), Versalide (CAS: 88-29-9), Traseolide (CAS: 68140-48-7), Phantolide (CAS: 15323-35-0) und Muscon (CAS: 541-91-3) wurden uns freundlicherweise von der Firma Givaudan-Roure, Dübendorf, zur Verfügung gestellt.

Die verwendeten Geräte sowie die gaschromatographischen Messbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

### *Probenvorbereitung*

1 g Probe wurde in einen 200-ml-Messkolben genau eingewogen, mit 10 ml Aceton gelöst und anschliessend mit Ethylacetat auf 200 ml ergänzt und gut durchmischt.

### *Messung*

Diese Lösung wurde ohne weitere Reinigungsschritte direkt gaschromatographiert und mit Elektroneneinfang-Detektor (GC/ECD) (2-Säulentechnik) auf Nitromoschus-Verbindungen bzw. mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) auf polycyclische Moschus-Verbindungen analysiert. In Tabelle 1 sind die Messbedingungen der Gaschromatographie beschrieben. Der verwendete Laminar Cup Liner stammt von CE Instruments und ist für den split/splitlos-Injektor der GC 8000 Top Series konzipiert (13). Er verhindert, dass beim Verdampfen im Injek-

Tabelle 1

**Gaschromatographische Bedingungen**

<i>Nitromoschus-Verbindungen</i>	
Gaschromatograph:	CE Instruments; GC 8000 Top Series
Trennsäulen:	DB-17, 30 m x 0,32 mm i.d., 0,25 µm Filmdicke rtx-200, 30 m x 0,32 mm i.d., 0,25 µm Filmdicke
Temperaturprogramm:	90 °C (2 min), 5 °C/min auf 260 °C, 15 °C/min auf 300 °C
Trägergas:	Helium (100 kPa)
Make-up Gas:	Argon/Methan (120 kPa; 30 ml/min)
Probenaufgabe:	230 °C, laminar cup liner; Injektionsvolumen: 1 µl, splitlos (2 min)
Detektion:	2 ECD-40
Nachweisgrenzen:	1 mg/kg
<i>Polycyclische Moschus-Verbindungen</i>	
Gaschromatograph:	CE Instruments; GC 8000 Top Series
Trennsäulen:	rtx-200, 30 m x 0,25 mm i.d., 0,25 µm Filmdicke
Temperaturprogramm:	80 °C (2 min), 5 °C/min auf 300 °C (3 min)
Trägergas:	Helium (100 kPa)
Probenaufgabe:	230 °C, laminar cup liner; Injektionsvolumen: 1 µl, splitlos (2 min)
Detektion:	Finnigan-Voyager Quadrupol-MSD Full Scan Modus, EI+, m/z 50–550
Quantifizierungsmassen:	m/z 243 (Galaxolide, Tonalide, Versalide), 229 (Phantolide, Celestolide), 191 (Cashmeran), 215 (Traseolide), 55 (Muscon), 69+83+96+97 (Thibetolide)
Nachweisgrenzen:	mg/kg

tor Fetttropfen in die Kapillare gelangen und die Chromatographie stören. Extrakte mit bis zu ca. 5 % Fett lassen sich somit direkt gaschromatographieren. Der analytische Arbeitsbereich erstreckte sich von 1 mg/kg bis 2 g/kg Kosmetikum.

**Resultate und Diskussion****Wiederfindungsversuche**

Zur Überprüfung der Wiederfindung wurden die Nitromoschus- bzw. polycyclischen Moschus-Verbindungen verschiedenen Kosmetika zugesetzt und analysiert.

1 g Kosmetikum wurde in einen 200-ml-Messkolben eingewogen und mit 10 ml Aceton gelöst. 1 ml eines Gemisches der Nitromoschus-Verbindungen (10 ng/µl je

Verbindung) wurde zugesetzt, dann mit Ethylacetat auf 200 ml ergänzt. Die zugesetzte Konzentration entsprach 10 mg/kg Probe.

Von den polycyclischen Moschus-Verbindungen wurden 20 µl einer 5 ng/µl-Lösung zu 1 ml Probenextrakt zugesetzt (entsprechend 20 mg/kg Kosmetikum). Die Wiederfindungen wurden durch Vergleich mit den entsprechenden Kalibrierlösungen ermittelt.

Die Resultate der Wiederfindungsversuche sind in Tabelle 2 detailliert dargestellt. Insgesamt sind die Wiederfindungen gut. Die Extrakte sind im Bereiche der Analyten relativ störungsfrei (Abb. 1).

Lediglich bei Muscon und Thibetoliden gab es bei der massenspektrometrischen Bestimmung Interferenzen. Die relativ unspezifischen Massenspektren (z. B. ist der Basepeak 55 von Muscon eine häufig im Untergrund vorhandene Masse) erschweren die Quantifizierung anhand der substanzspezifischen Massenspuren. Die Verbindungen konnten deshalb nicht in allen untersuchten Kosmetika quantifiziert werden. Jedoch sind Muscon und Thibetolide nicht umweltrelevant. Sie sind in der kosmetischen Industrie nur von untergeordneter Bedeutung.

Die vorgestellte Methodik wurde bei der Untersuchung von über 40 Kosmetikartikeln (Aftershave, Body Lotions, Cremes, Badezusätze usw.) im Routinebetrieb erfolgreich erprobt. Die erhaltenen Extrakte waren im Falle der GC/ECD-Analysen praktisch matrixfrei (Abb. 1). Bei den massenspektrometrischen Bestimmung von Thibetoliden und Muscon wurden vereinzelt Interferenzen festgestellt.

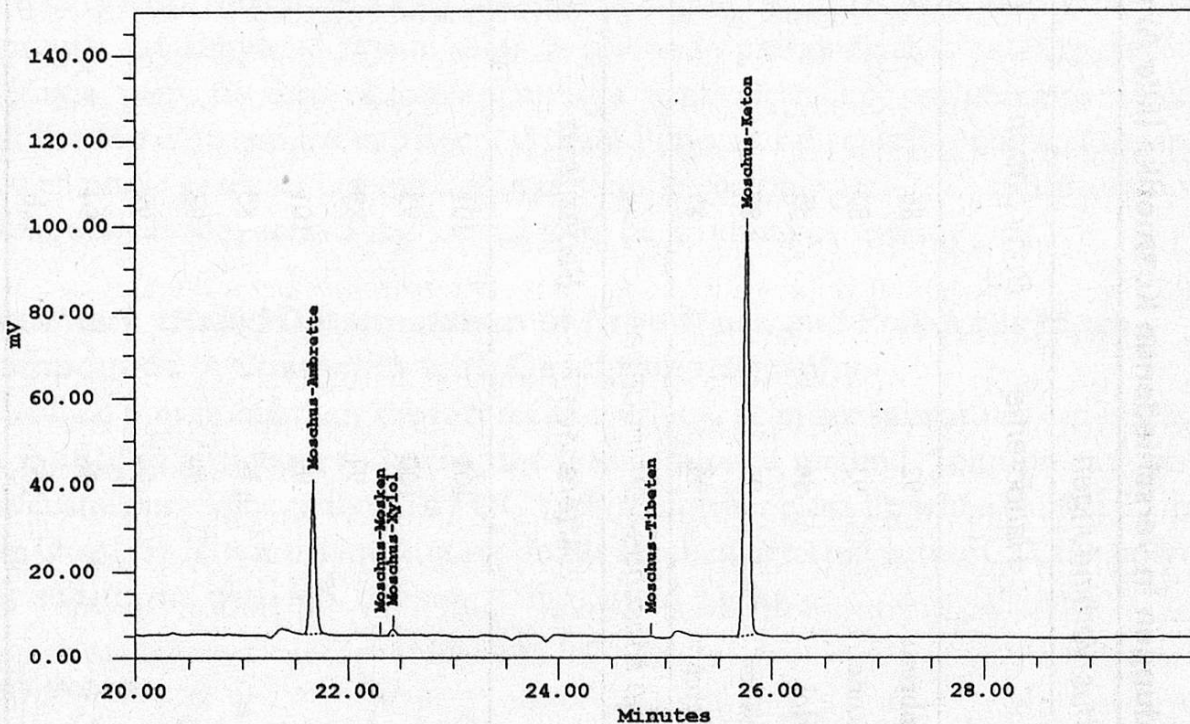


Abbildung 1 **GC/ECD-Chromatogramm (DB-17-Kapillare) einer body lotion. Die Probe enthielt 11 mg/kg Moschus-Xylol, 960 mg/kg Moschus-Keton sowie 395 mg/kg des verbotenen Moschus-Ambrette**

**Tabelle 2**  
**Wiederfindungen in verschiedenen Kosmetika (alle Angaben in %)**

*Nitromoschus-Verbindungen*

	<i>Handcreme</i>	<i>Body Lotion</i>	<i>Dusch-Gel</i>	<i>Shampoo</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standard- abweichung</i>
Moschus-Ambrette	92	85	92	94	91	3,4
Moschus-Ketone	93	87	97	99	94	4,6
Moschus-Xylol	86	85	95	85	88	4,2
Moschus-Mosken	95	88	92	89	91	2,7
Moschus-Tibeten	95	89	89	90	91	2,5

*Polycyclische Moschus-Verbindungen*

	<i>Aftershave</i>	<i>Badezusatz</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standard- abweichung</i>
Galaxolide	101	101	101	0,0
Tonalide	100	93	97	3,5
Celestolide	94	89	92	2,5
Cashmeran	97	101	99	2,0
Thibetolide	n.b. <sup>1</sup>	85	85	0,0
Versalide	94	93	94	0,5
Traseolide	98	98	98	0,0
Phantolide	96	94	95	1,0
Muscon	100	n.b. <sup>1</sup>	100	0,0

Wie aus den Produktionszahlen der Riechstoffindustrie zu erwarten ist, waren die Duftstoffe Galaxolide (HHCB) und Tonalide (AHTN) häufig nachweisbar, hingegen konnten Moschus-Keton und -Xylol nur vereinzelt detektiert werden. Die Produktion der Nitromoschus-Duftstoffe ist auch stark rückläufig.

## **Dank**

Wir danken der Firma Givaudan-Roure für die Bereitstellung der Referenzsubstanzen.

## **Zusammenfassung**

Mit der vorgestellten Bestimmungsmethode lassen sich Nitromoschus- und polycyclische Moschus-Verbindungen relativ einfach in Kosmetika quantifizieren. Dank des laminar cup liners (13) lassen sich einfache Lösungsmittelextrakte von kosmetischen Stoffen ohne nennenswerte Störungen durch Matrixpeaks direkt gaschromatographieren. Die Detektion erfolgt einerseits mit ECD für die Nitromoschus-Verbindungen, andererseits mit GC/MS für die polycyclischen Moschus-Ersatzstoffe. Die vorgestellte Methodik erlaubt die präzise, mit vergleichsweise wenig Aufwand verbundene Quantifizierung von Moschus-Ersatzstoffen in Kosmetika zwischen 1 mg/kg und 2 g/kg.

## **Résumé**

La détermination quantitative des substances aromatisantes comme les nitromusks et leurs substitués à base des aromates polycycliques dans les produits cosmétiques est simple et rapide selon la méthode présentée. Les extraits d'acétate d'éthyle peuvent être chromatographiés sans clean up préliminaire grâce à l'utilisation d'un laminar cup liner (13) dans l'injecteur du système chromatographique en phase gazeuse. Les nitro-musks sont détectés par ECD, les substitués polycycliques par MS, entre 1 mg/kg et 2 g/kg de produit cosmétique.

## **Summary «Rapid Determination of Nitro Musk and Polycyclic Musk Compounds in Cosmetics with Gaschromatography»**

Nitro musks and their substitutes like polycyclic musk substitutes can be easily quantified in cosmetics following the forementioned method. Solution extracts of the cosmetics can be analysed by GC without further clean up when using a laminar cup liner (13). The nitro musk compounds are then detected with ECD, the polycyclic substitutes with MS, between 1 mg/kg and 2 g/kg.

## **Key words**

Nitro Musk, Polycyclic Musk, Cosmetics, GC/MS, GC/ECD

## Literatur

- 1 *Rimkus, C. und Wolf, M.*: Nachweis von polycyclischen Moschusduftstoffen in Fisch- und Humanproben. *Lebensmittelchemie* **51**, 81 (1997).
- 2 *Rebmann, A., Wauschkuhn, C. und Waizenegger, W.*: Polycyclische Moschus-Verbindungen in Fischen und Humanmilch. *Lebensmittelchemie* **52**, 51 (1998).
- 3 *Ramseier, C., Raggini, S. und Eymann, W.*: Muttermilchuntersuchungen der letzten 25 Jahre am Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt: Organochlorpestizid-, PCB- und (neu) Nitromoschus-Rückstände. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **89**, 741–757 (1998).
- 4 Eidg. Departement des Innern: Verordnung über kosmetische Mittel (VKos), Stand 30. 1. 1998. Eidg. Drucksachen- und Materialverwaltung, Bern.
- 5 Kantonaler Vollzug der Lebensmittelgesetzgebung. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **87**, 464–467 (1996), zitiert aus dem Jahresbericht des Kantonalen Laboratoriums Bern, 155–158 (1995).
- 6 *Schlatter, J. und Hunyady, G.*: Moschus-Xylol in Lebensmitteln und Kosmetika. *Bulletin des BAG Nr. 30*, 546–549 (1993).
- 7 Chemische Landesuntersuchungsanstalt Freiburg. Jahresbericht 1996, 83 (1997).
- 8 *Kokot-Helbling, K., Schmid, P. und Schlatter, Ch.*: Die Belastung des Menschen mit Moschus-Xylol – Aufnahmewege, Pharmakokinetik und toxikologische Bedeutung. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **86**, 1–13 (1995).
- 9 *Sommer, C.*: Gaschromatographische Bestimmung von Nitromoschusverbindungen in Kosmetika und Waschmitteln. *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* **89**, 108–111 (1993).
- 10 *Eschke, H.-D., Traud, J. und Dibowski, H.-J.*: Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten. *Z. Umweltchem. Ökotox.* **6**, 183–189 (1994).
- 11 Baudepartement Basel-Stadt, Gewässerschutzamt: Qualität der Oberflächengewässer im Kanton Basel-Stadt. Untersuchungs-jahr 1997, 16.–17. März 1998.
- 12 *Sommer, C.*: Nitromoschusverbindungen in Kosmetika und Waschmitteln. *Parfümerie und Kosmetik* **78**, 22–24 (1997).
- 13 CE Instruments. Instruction Manuals GC 8000 Top Series, «laminar cup liner».
- 14 *Grob, K., Biedermann, M. and Giuffre, A.M.*: Determination of organophosphorus insecticides in edible oils and fats by splitless injection of the oil into GC (Injector-internal Headspace Analysis). *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.* **198**, 325 (1994).
- 15 *Roux, B., Eymann, W., Figueiredo, V. und Zehring, M.*: Rapid determination of pesticides in milk by GC. *Chimia* **52**, 444 (1998).

Korrespondenzadresse: Dr. Markus Zehring, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, Kannenfeldstrasse 2, Postfach, CH-4012 Basel