

# Moschusverbindungen : brauchbare Indikatoren für Trinkwasserverunreinigungen?

Autor(en): **Noser, Jürg / Sutter, Alfred / Auckenthaler, Adrian**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **91 (2000)**

Heft 1

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981858>

## **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.

# Moschusverbindungen: Brauchbare Indikatoren für Trinkwasserverunreinigungen?

Jürg Noser, Alfred Sutter und Adrian Auckenthaler, Kantonales Laboratorium  
Basel-Landschaft, Liestal

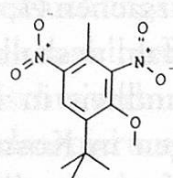
Eingegangen 2. Juli 1999, angenommen 4. November 1999

## Einleitung

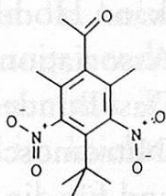
Moschus stammt aus den Drüsensekreten des im Himalaja lebenden männlichen Moschustieres. Das Sekret ist eine alte Duftnote, das neben Rosenöl zu den begehrtesten Duftstoffen zählt. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden künstliche Moschusduftstoffe synthetisiert, die sich chemisch von den natürlichen Stoffen unterscheiden. Heute haben die künstlich hergestellten Moschusduftstoffe die grösste Bedeutung (1). Weltweit werden jährlich ca. 7000 t dieser Duftstoffe künstlich hergestellt, die in Kosmetikartikeln, Seifen, Reinigungsmitteln und Parfums Verwendung finden. Diese 7000 t teilen sich in etwa 2500 t *Nitro-* und etwa 4300 t *polycyclische Moschusverbindungen* auf (2).

Indien und China sind die grössten Produzenten von Nitromoschusverbindungen (Di- und Trinitrobenzolverbindungen). In der EG wurde der Jahresverbrauch an Moschus-Xylol (siehe Abb. 1) für 1993 auf 500 t geschätzt (3). In der Abbildung 1 sind einige der häufigsten Nitromoschusverbindungen dargestellt. Da einige dieser Verbindungen als toxikologisch bedenklich einzustufen sind (5, 7), wurden sie teilweise durch die polycyclischen Moschusverbindungen ersetzt. Die polycyclischen Moschusduftstoffe sind auf Indan und Tetralin aufgebaute unterschiedlich substituierte Verbindungen (siehe Abb. 2). Allein von der polycyclischen Moschusverbindung «Galaxolide®» beträgt die Produktion weltweit ca. 1000 t/Jahr (4).

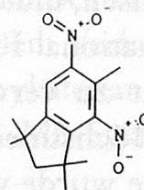
Nebst diesen beiden Gruppen von künstlichen Moschusverbindungen haben auch die natürlichen Moschusstoffe Bedeutung erlangt. Sie sind makrocyclische Verbindungen mit einem Heteroatom. Sie werden vor allem in der Parfümindustrie eingesetzt, da sie den künstlichen (Nitro- und polycyclischen Moschusduftstoffen)



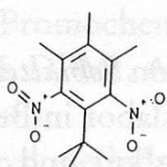
Moschus-Ambrette



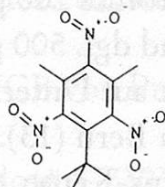
Moschus-Keton



Moschus-Mosken

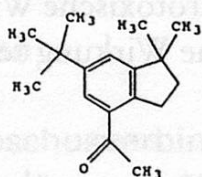


Moschus-Tibeten

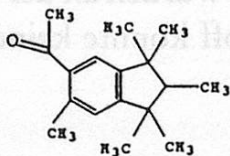


Moschus-Xylol

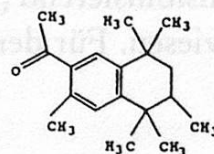
Abbildung 1 Formeln der 5 wichtigsten Nitromoschusverbindungen



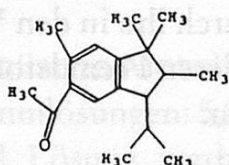
ADBI  
Celestolide®



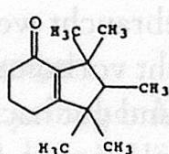
AHDl  
Phantolide®



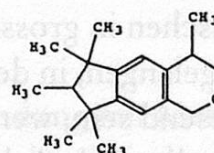
AHTN  
Tonalide®



ATll  
Traseolide®



DPmI  
Cashmeran®



HHCB  
Galaxolide®

Abbildung 2 Formeln und Strukturen der sechs untersuchten polycyclischen Moschusverbindungen

in Geruch und in der Fixation überlegen sind. Diese natürlichen Stoffe werden heute in einigen 100 Tonnen künstlich hergestellt (5).

Alle Moschusverbindungen sind lipophil. So fand man Nitromoschusverbindungen, vorwiegend Moschus-Xylol und Moschus-Keton, in Fischen und Krabben im  $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich. Selbst in der Muttermilch wurden Nitromoschusverbindungen gefunden (1). Von den Nitromoschusstoffen sind Moschus-Xylol und Moschus-

Keton im g/kg Körpergewichtsbereich kontaktsensibilisierend. Moschus-Ambrette wirkt neurotoxisch, mutagen und kann Hodenatrophie verursachen (1, 6).

Die «International Fragrance Association» (IFRA) empfahl deshalb, Moschus-Ambrette nicht zu verwenden. Das Bundesamt für Gesundheit in Bern erliess Verbote und Höchstmengen für Nitromoschusverbindungen in Kosmetika. Moschus-Ambrette wurde verboten und für die einzelnen Stoffe der restlichen Nitromoschusverbindungen folgende Höchstmengen festgesetzt:

- für Deodoranten und Hautpflegemittel 50 ppm,
- für Rasierwasser und Tonics 200 ppm
- und Eau de Toilette und dgl. 500 ppm (7).

Diese Regelung basiert auf Untersuchungen von *Schlatter* et al. (9, 10) und vom Kantonalen Laboratorium Bern (13). Im Kantonslabor in Bern sind in Eau de Cologne vorwiegend Moschus-Keton (bis 1470 mg/kg) und wenig Moschus-Xylol (bis 70 µg/kg) nachgewiesen worden.

Auch die polycyclischen Moschusverbindungen wurden in Humanmilch- und Humanfettproben im µg/kg-Bereich nachgewiesen. Über die Toxikologie der polycyclischen Moschusstoffe ist wenig bekannt. HHCB und AHTN (Formeln siehe Abb. 2) werden am häufigsten verwendet; sie wirken durch Sonnenlicht auf die Haut sensibilisierend (1). Bei AHTN wurden an der Ratte neurotoxische Wirkungen nachgewiesen. Für den letzteren Stoff konnte keine mutagene Wirkung festgestellt werden.

## Problemstellung

Zu den Aufgaben des Grund- und Trinkwassermonitorings gehört es, frühzeitig eine anthropogene Beeinflussung des Grund- und Trinkwassers zu erkennen. Dazu suchte man nach «Indikator-Verbindungen». Diese Verbindungen sollten spezifisch vom Menschen in grossen Mengen gebraucht werden und durch ihn in den Wasserkreislauf gelangen, in der Umwelt nicht vorkommen, mit anderen Fremdstoffen an- und abwesend sein, wenig abbaubar und gut nachweisbar sein.

Die vorliegende Arbeit soll folgende Fragen beantworten:

- Sind die Moschusverbindungen als «Indikator-Verbindungen» geeignet?
- Sind die Moschusverbindungen im Oberflächen- und Grundwasser des Kantons Basel-Landschaft nachweisbar?
- Lassen sich diese Stoffe relativ einfach, schnell und sicher im Grundwasser nachweisen?

Die Arbeit umfasste nicht alle Oberflächenwasser und Grundwasser des Kantons, sondern konzentrierte sich auf die Fragestellung nach den Indikator-Eigenschaften dieser Verbindungen.

Dazu wurden folgende Probenarten untersucht: drei Toiletten-Duftsteine, ausgewählte ARA-Ausläufe, Flüsse sowie ausgewählte Trinkwasser aus gefährdeten Grundwasserströmen.

## Experimentelles

Als Untersuchungsmethode wurde das Solid phase microextraction (SPME)-Verfahren gekoppelt mit GC-Iontrap angewendet. Bei diesem Verfahren adsorbieren die Moschusverbindungen an einer mit Polydimethylsiloxan beschichteten Fiber. Die adsorbierten Stoffe werden im Injektor des GC-MS-Systems thermisch desorbiert.

### Chemikalien, Geräte

Moschus-Xylol, Moschus-Keton, Moschus-Ambrette, Moschus-Mosken, Moschus-Tibeten von Promochem

AHTN, ADBI, AHMI, DPMI, ATII und HHCB von Promochem

Methanol, analytisch rein

SPME-Fiber, 7 µm Polydimethylsiloxan (Supelco# 5-7303)

Säule: J&W-Scientific: DB-5ms; 30 m; 0,25 mm ID; 0,25 µm Filmstärke

(Msp-Friedli# 122-5532)

SPME – Autosampler – System von VARIAN

GC – MS (Saturn III) von VARIAN

Vials zum SPME – System von Supelco

### Lösungen

#### Nitromoschusverbindungen

Stammlösungen: 20,0 mg je Nitromoschusverbindung in 50 ml Methanol lösen. Aus diesen Lösungen wird eine Mischung mit je 0,8 µg/ml hergestellt. Von dieser Mischung erfolgen die Zusätze zu Leitungswasser für Konzentrationen von 50; 100; 250; 500 ng je/l.

#### Polycyclische Moschusverbindungen

Stammlösungen: 5,0 mg je polycyclischer Moschusverbindung mit Methanol auf 50,0 ml Lösung verdünnen. Aus diesen Lösungen wird eine Mischung mit je 0,1 µg/ml hergestellt. Von dieser Mischung erfolgen die Zusätze zu Leitungswasser für Konzentrationen von 25; 50; 100; 250; 500 ng je/l.

### Ausführung

Alle Glasgeräte müssen für diese Analytik sorgfältig gereinigt werden!

- In ein gereinigtes Autosampler-Vial werden 10,0 ml Kalibrationslösung (Leitungswasser mit entsprechendem Zusatz) oder 10,0 ml Probelösung in ein 12 ml-Autosampler-Vial pipettiert.
- Das Vial luftdicht verschliessen und am GC-MS mit SPME untersuchen:

## SPME-GC-MS

### 1. SPME

Liquid sampling (Fiber taucht ein)

Adsorptionszeit: 20 min mit Agitation (= Vibration)

Desorptionszeit: 30 min

### 2. GC für Nitromoschus- und polycyclische Verbindungen gleiches Temperaturprogramm

Ofen:

50 °C auf 180 °C mit 5°/min

180 °C auf 220 °C mit 2,5°/min

220 °C auf 290 °C mit 10°/min

290 °C während 5 Minuten halten

Injektor: 320 °C isotherm

### 3. MS (Saturn III, Ion trap von VARIAN)

60–350 m/z, fullscan

EI-mode

## Elutionsreihenfolge

Die Tabelle 1 enthält die Elutionsreihenfolge der Nitromoschusverbindungen.

Tabelle 1

### Elutionsreihenfolge der Nitromoschusverbindungen und Masse zu dessen Detektion

Verbindung	Retentionszeit	Masse zur Detektion
Ambrette	29,3 min	m/z = 253
Xylol	30,0 min	m/z = 282
Mosken	30,5 min	m/z = 263
Tibeten	31,5 min	m/z = 251
Keton	32,5 min	m/z = 279

## Qualitätssicherung

Vor jeder Probenserie wurden die Kalibrationslösungen untersucht. Dadurch konnte die SPME-Fiber auf ihre Funktionstüchtigkeit und die Korrelationskoeffizienten der Kalibrationsgeraden überprüft werden. Die Koeffizienten sollten  $r > 0,99$  sein.

Eine Lösung mit 50 ng/l je polycyclische Moschusstoffe wurde 4-mal untersucht. Die Standardabweichungen lagen alle unter 15 %: ADBI 9 %, AHMI 6 %, AHTN 12 %, ATII 7 % und für HHCB 14 %. Die arithmetischen Mittelwerte der einzelnen Stoffe aus den vier Lösungen lagen innerhalb des Streubereichs der Kalibrationsgeraden, nämlich 5 % bis 10 % Abweichung gegenüber dem wahren Wert. Eine Ausnahme bildete HHCB mit 25 % Abweichung. Polycyclische Moschusverbindungen sind einiges stärker lipophil (fettlöslich) als die Nitromoschusverbin-

dungen. Sie beeinflussen die Adsorption von Nitromoschusverbindungen negativ, da sie von der Fiber stärker adsorbiert werden.

### Auswertung

Die Quantifizierung erfolgt nach der Methode des extremen Standards. Dabei werden die Peakflächen der einzelnen Massen der entsprechenden Moschusverbindung mit der Fläche des Peaks der Probe nach der linearen Regression berechnet.

### Resultate

Im ersten Abschnitt werden die Untersuchungsergebnisse der Nitromoschusverbindungen besprochen und dann im zweiten Abschnitt die Resultate der polycyclischen Moschusverbindungen.

Im zweiten Abschnitt sind die Resultate nach dem Eintrag dieser Stoffe in das Abwasser oder in das Oberflächenwasser gegliedert. Sie gelangen über die kommunale Kanalisation in die Kläranlage. Von dort über den Kläranlagenauslauf in den Fluss. Das Oberflächengewässer kann ins Grundwasser infiltrieren.

### Nitromoschusstoffe

Die Bestimmungsgrenze für diese Stoffklasse liegt bei etwa 25–50 ng Substanz/l Wasser. In den Ausläufen der Kläranlagen fand man 100 bis 150 ng/l Moschus-Keton. Die anderen Nitromoschusverbindungen waren nicht nachweisbar (vgl. Tabelle 2). In 10 Grundwasserproben waren keine Nitromoschusverbindungen nachweisbar, diese Proben stammten aus für Verunreinigungen gefährdeten Grundwasser-Pumpwerken. In drei Duft- bzw. Desinfektionssteinen für die Toilette wurden die fünf Nitromoschusverbindungen Moschus-Ambrette, Moschus-Mosken, Moschus-Keton, Moschus-Tibeten und Moschus-Xylol nicht nachgewiesen (Bestimmungsgrenze: ca. 500 ppb).

Die gemessenen Moschus-Keton-Konzentrationen sind in den ARA-Ausläufen etwa 4-mal grösser als die Bestimmungsgrenze. Da das geklärte Wasser aus der Kläranlage im Vorfluter um ein Vielfaches verdünnt wird und deshalb die Nitromoschusgehalte unter der Bestimmungsgrenze liegen, verzichtete man auf weitere Untersuchungen der Oberflächenwasser.

Tabelle 2

### Nitromoschusstoffe in Leitungswasser und Kläranlagenausläufen, Januar 1997

Probe- nahmeort	M-Xylol ng/l	M-Keton ng/l	M-Ambrette ng/l	M-Tibeten ng/l	M-Mosken ng/l
Leitungswasser	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
ARA I	< 25	ca. 100	< 25	< 25	< 25
ARA II	< 25	ca. 150	< 25	< 25	< 25
ARA III	< 25	ca. 100	< 25	< 25	< 25

## Polycyclische Moschusverbindungen

Für die polycyclischen Moschusverbindungen beträgt die Bestimmungsgrenze je Stoff ca. 10 ng/l, einzig für DPMI liegt die Bestimmungsgrenze bei 500 ng/l.

## Toilettenduftsteine

Drei Toilettenduftsteine, die in die Toilettenschüssel gehängt werden können, wurden auch auf die polycyclischen Moschusverbindungen untersucht. Ein Artikel enthielt 100 mg/kg AHTN, ein anderer Duftstein 450 mg/kg ATII, und im dritten Duftstein waren keine der sechs Verbindungen nachweisbar.

## Ausläufe der Kläranlagen

Im März 1997 wurden die Ausläufe von sechs verschiedenen Kläranlagen auf diese Verbindungen untersucht. Aus den in der Tabelle 3 dargestellten Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass die beiden Verbindungen HHCB und AHTN am häufigsten vorkommen, wobei die HHCB-Konzentration immer über der von AHTN lag. Die ADBI-, AHMI-, ATII-Gehalte sind deutlich kleiner. Auffallend ist auch die gleichbleibende Konzentrationsreihenfolge: HHCB > AHTN >> AHMI > ADBI (eine Ausnahme) > ATII. Die Summe der Moschusverbindungen ist im µg/l-Bereich.

Tabelle 3

### Gehalte an polycyclischen Moschusverbindungen einiger Kläranlagenausläufe, 17./18. März 1987

Probenahmeort	HHCB ng/l	AHTN ng/l	ADBI ng/l	AHMI ng/l	ATII ng/l	DPMI ng/l	Summe der Moschusstoffe ng/l
ARA II	3400	2400	85	100	40	< 500	6025
ARA III	2800	1900	70	90	40	< 500	4900
ARA IV	3200	2020	140	115	50	< 500	5525
ARA V	2700	1700	70	100	30	< 500	4570
ARA VI	1900	1400	55	100	40	< 500	3495
ARA VII	3900	2800	80	120	60	< 500	6960

## Untersuchungen einiger ausgewählter Oberflächenwasser aus dem Kanton Basel-Landschaft

Die obenstehenden Untersuchungsergebnisse lassen vermuten, dass diese Duftstoffe auch in den Fließgewässern gefunden werden. Deshalb wurden folgende Fließgewässer auf die polycyclischen Moschusverbindungen untersucht: Rhein, Ergolz, Birs, Diegterbach und hintere Frenke. In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt. In den Fließgewässern fand man AHTN und HHCB, wobei die HHCB-Konzentration etwa gleich oder höher war als der AHTN-Gehalt. Die gemessenen Konzentrationen lagen teilweise an der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l.



Tabelle 4

**ADB I, AHMI, AHTN, ATII, DP MI, HHCB in Flüssen und Bächen des Kantons Basel-Landschaft; Probenahmen zwischen Januar und April 1997**

Probe- nahmeort/ Datum	HHCB ng/l	AHTN ng/l	ADB I ng/l	AHMI ng/l	ATII ng/l	DP MI ng/l	Summe der Moschus- stoffe ng/l
Rheinwasser/Januar 1997	25	30	<10	<10	<10	<500	55
Ergolz/Januar 1997	260	200	<10	15	10	<500	485
Ergolz/März 1997	80	45	<10	<10	<10	<500	125
Ergolz/25. April 1997	100	50	<10	<10	<10	<500	150
Birs bei Aesch/13. März 1997	85	55	<10	<10	<10	<500	140
Bils bei Muttenz/13. März 1997	70	55	<10	<10	<10	<500	125
Diegterbach (Sissach)/ 14. März 1997	10	10	<10	<10	<10	<500	20
Hintere Frenke/15. März 1997	10	10	<10	<10	<10	<500	20

Die gesamte Konzentration an Moschusverbindungen war im Bereich von 100 bis 500 ng/l bei belastetem Oberflächenwasser bzw. bei 20 ng/l bei wenig belasteten Fließgewässern. Infiltriert das Flusswasser ins Grundwasser, so kann das Infiltrat weiter verdünnt, und die Stoffe können teilweise abgebaut und adsorbiert werden. Die Konzentration der einzelnen Stoffe sinkt unter die Bestimmungsgrenze, sie sind mit diesem Analysenverfahren nicht mehr nachweisbar.

### Polycyclische Moschusverbindungen in Trinkwasser

Im März und April 1997 wurden neun Trinkwasserproben aus von anthropogenen Verunreinigungen gefährdeten Pumpwerken auf die polycyclischen Moschusstoffe untersucht. In keiner der neun Trinkwasserproben waren Moschusverbindungen nachweisbar. Zusätzlich wurde gezielt der Einfluss von ARA-Ausläufen auf das Fließgewässer (Vorfluter) und der Einfluss des Fließgewässers (Vorfluters) auf das Grundwasser untersucht. Diese Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 5 zu finden. Die ermittelten Konzentrationen der ARA-Ausläufe sind gleich wie bei den anderen Kläranlagenausläufen (vgl. Tabelle 3).

Die Vorfluter Birs und Frenke enthielten nach den Kläranlagenausläufen um einen Faktor 20 bis 30 tiefere Konzentrationen als in den entsprechenden Ausläufen selbst. Eindeutig sichtbar ist der Einfluss eines ARA-Auslaufs auf das Fließgewässer. Nach dem Zufluss des ARA-Auslaufs zum Fließgewässer sind die Gehalte gegenüber jenen vor dem Zufluss signifikant erhöht.

Bei der Infiltration ins Grundwasser erfolgt eine Verdünnung des Flusswassers. Das infiltrierte Birswasser hat etwa fünf Tage zum Pumpwerk A. Der Flusswasseranteil im Grundwasser bei diesem Pumpwerk A beträgt etwa 10 bis 20 %; das heisst das Flusswasser wird um 5- bis 10-mal verdünnt.

Tabelle 5

**Einfluss der Kläranlagenausläufe auf den Vorfluter und auf ein gefährdetes Grundwasserpumpwerk; Zusammenstellung in Flussrichtung des Gewässers**

Probe- nahmeort	Ort	HHCB ng/l	AHTN ng/l	ADBI ng/l	AHMI ng/l	ATII ng/l	DPMI ng/l	Summe der Moschus- stoffe ng/l
Birs, Höhe ARA VIII	km 0	57	35	<10	<10	<10	<500	92
ARA VIII	km 0,1	2590	1690	93	115	65	<500	4553
Birs, bei Pumpwerk A	km 1,7	106/102	82/82	<10	<10	<10	<500	186
Pumpwerk A	km 1,7	<10	<10	<10	<10	<10	<500	<10
Frenke, Höhe ARA I	km 0	18	<10	<10	<10	<10	<500	18
ARA I	km 0,1	1170	1700	73	97	38	<500	3078
Vordere Frenke, bei Pumpwerk B	km 5,2	53	39	<10	<10	<10	<500	92
Pumpwerk B	km 5,2	<10	<10	<10	<10	<10	<500	<10

Dieser Verdünnungsfaktor reicht aus, dass die Gehalte der einzelnen Stoffe an oder unter der Bestimmungsgrenze liegen. Tatsächlich konnten in den entsprechenden Pumpwerken keine der fünf polycyclischen Moschusverbindungen nachgewiesen werden; der Gehalt lag unterhalb der Bestimmungsgrenze.

### Untersuchungen an der Versickerungsanlage/Grundwasseranreicherungsanlage in Aesch

In Aesch im Kanton Basel-Landschaft wird Birswasser aufbereitet. Das Flusswasser wird erst über einen Grobkiesfilter, dann einen Sandfilter gereinigt und schliesslich über einen Schluckbrunnen in den Grundwasserstrom infiltriert.

Im Juni und an den vier Montagen im September 1997 wurden Wasserproben von der Birs nach dem Grobfilter und nach dem Sandfilter gezogen. Im Juni wurde der Sandfilter nicht beprobt. Die graphische Darstellung der Untersuchungsergebnisse (siehe Abb. 3) illustriert, dass die Konzentration an Moschusverbindungen nach dem Grobfilter gleich war oder gegenüber dem Gehalt in der Birs bis 40 % abgenommen hat. Nach dem Sandfilter reduzierte sich der Gehalt an Moschusstoffen um 20 % bis 60 % gegenüber dem Birswasser (Konzentration des Birswassers = 100 %).

Absolut enthielt die Birs zum Zeitpunkt der Probenahmen zwischen 60 ng/l und 142 ng/l polycyclische Moschusverbindungen. In allen Wasserproben waren nur HHCB und AHTN nachweisbar; im Juni war in einer Probe AHMI nachweisbar.

Nebst der Wasserreinigung über die beiden Filterstufen wird das Birswasser in einer Versuchsanlage über einen Feinkiesfilter geleitet. Auch nach dieser Stufe

wurde das Wasser auf die Moschusverbindungen untersucht. Die Gehalte lagen zwischen 89 % und 185 % (Mittelwert: 124 %; Median: 106 %), bezogen auf die in der Birs gemessenen Konzentrationen. Weshalb die Konzentration nach dem Feinkiesfilter höher als in der Birs ist, kann nicht erklärt werden.

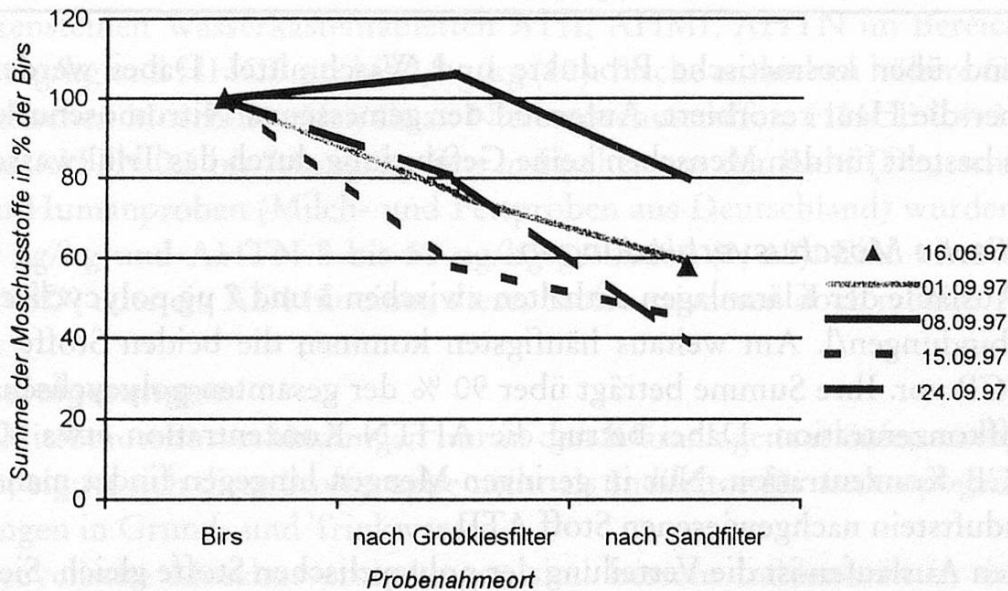


Abbildung 3 **Verlauf der gesamten Moschusstoffkonzentration in den Reinigungsstufen der Trinkwasseraufbereitungsanlage Aesch: Birswasser = 100%** (Summe aller 6 Moschusverbindungen)

## Diskussion

Mit der SPME-GC-MS-Analysenmethode ist es möglich, Moschusverbindungen bis in den ng/l-Bereich zu bestimmen. Bei 25 ng/l war das Signal mindestens 2- bis 5-mal grösser als die entsprechenden Blindwerte. Die Kalibrationsgeraden der einzelnen Moschusverbindungen waren linear.

### Nitromoschusverbindungen

In den Ausläufen der Kläranlagen wurden 100 bis 150 ng/l Wasser Moschus-Keton nachgewiesen. Diese Gehalte liegen wenig über der Bestimmungsgrenze. Ein Nachweis im Fliessgewässer ist deshalb nicht mehr möglich. Aus diesem Grund eignen sich die Nitromoschusverbindungen nicht als Indikatoren. Aufgrund der Lipophilie der Moschusverbindungen können sie sich im Fettgewebe anreichern. In Fischen aus Schweizer Seen wurden bis 90 µg/kg Nitromoschusverbindungen Frischgewicht gefunden (1). Auch in Humanproben aus der Schweiz wurden diese Verbindungen nachgewiesen (Tabelle 6).

Für das in Kläranlagenausläufen gefundene Moschus-Keton liegen sehr wenige toxikologische Daten vor. Die Aufnahme von Nitromoschusverbindungen erfolgt

**Tabelle 6**  
**Nitromoschusverbindungen in Humanproben**

Probenart	Moschus-Xylol	Moschus-Keton	Literatur
Frauenmilch (10 Proben)	–250 µg/kg Fett		(8)
Humanfett (15 Proben)	67–288 µg/kg Fett	–173 µg/kg Fett	(9)
Humanfett (11 Proben)	12–49 µg/kg Fett		(10)

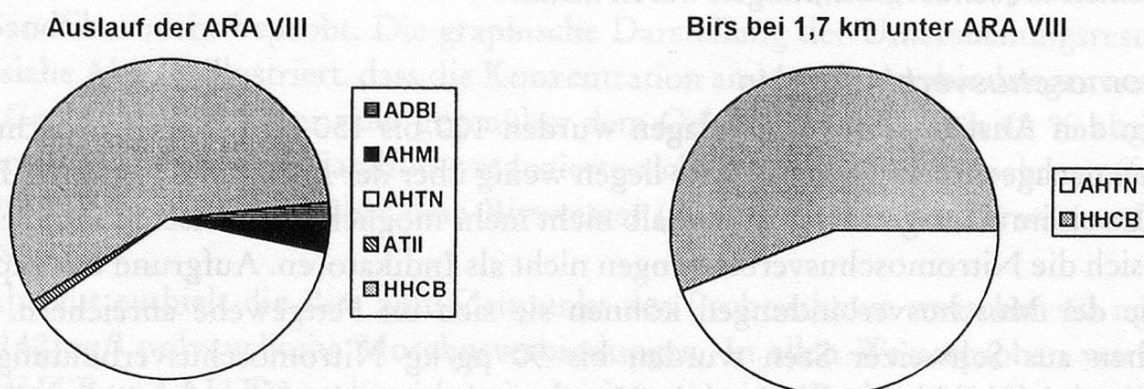
vorwiegend über kosmetische Produkte und Waschmittel. Dabei werden diese Stoffe über die Haut resorbiert. Aufgrund der gemessenen Nitromoschuskonzentrationen besteht für den Menschen keine Gefährdung durch das Trinkwasser.

### Polycyclische Moschusverbindungen

Die Ausläufe der Kläranlagen enthalten zwischen 3 und 7 µg polycyclische Moschusverbindungen/l. Am weitaus häufigsten kommen die beiden Stoffe AHTN und HHCB vor. Ihre Summe beträgt über 90 % der gesamten polycyclischen Moschusstoffkonzentration. Dabei betrug die AHTN-Konzentration etwa 60–80 % der HHCB-Konzentration. Nur in geringen Mengen hingegen findet man den im Toilettenduftstein nachgewiesenen Stoff ATII.

In allen Ausläufen ist die Verteilung der polycyclischen Stoffe gleich. Sie widerspiegelt sich auch in den Fließgewässern und in der Grundwasseranreicherungsanlage, wie die Abbildung 4 illustriert. In dieser Darstellung wurde die Verteilung der Moschusstoffe in der Birs mit jener Verteilung des Auslaufs der ARA Birs I verglichen. Deutlich erkennbar ist die ähnliche Verteilung der beiden Stoffe AHTN und HHCB. ADBI, AHMI und ATII waren in der Birs nicht nachweisbar.

Der Nachweis der polycyclischen Duftstoffe zeigt dessen weite Verbreitung im Haushalt und in der Industrie an. HHCB und AHTN sind in den untersuchten Fließgewässern im Kanton Basel-Landschaft am meisten zu finden. Dies deckt sich mit Untersuchungen aus Deutschland (1, 12).



**Abbildung 4** Verteilung der polycyclischen Moschusverbindungen im ARA-Auslauf und in der Birs unterhalb der ARA VIII

Über die polycyclischen Moschusverbindungen existieren wenige toxikologische Daten. Nach neuesten Untersuchungen wirken AHTN und ADBI induzierend auf Monooxygenasen und werden zu cytotoxischen Metaboliten umgewandelt (11). Ebenso soll HHCB auf menschliche Enzyme hemmend wirken (14).

Auch diese Moschusduftstoffe werden zur Hauptsache über Kosmetikartikel, Waschmittel und Lebensmittel aufgenommen. In Deutschland fand man in Toilettenbeckensteinen Wasserkastentabletten ATII, AHMI, AHTN im Bereich von 10 bis 250 mg/kg und HHCB gar bis 2,5 g/kg (12). Fische enthielten höhere Gehalte an polycyclischen Moschusstoffen als an Nitromoschusstoffen: HHCB 0,4–3,8 mg/kg Fett und AHTN 0,5 bis 7,1 mg/kg Fett in Fischen aus der Ruhr (Deutschland) (1). Auch in Humanproben (Milch- und Fettproben aus Deutschland) wurden HHCB 16–189 µg/kg und AHTN 8 bis 58 µg/kg gefunden (1, 12). Eine virtuell sichere Dosis (VSD) oder ein ADI für einen dieser Stoffe existieren noch nicht.

### Schlussfolgerungen

Da Nitromoschusverbindungen nur in den Kläranlagenausläufen nachgewiesen wurden, eignet sich diese Stoffgruppe nicht als Indikator für anthropogene Verunreinigungen in Grund- und Trinkwasser.

Polycyclische Moschusverbindungen sind bessere Indikatoren in den ARA-Ausläufen. Die Gehalte dieser Stoffe sind im µg/l-Bereich, also dürften die Gehalte in den Abwasserleitungen, die zur Kläranlage führen, deutlich höher sein. Am häufigsten kommen die beiden Stoffe AHTN und HHCB vor. Sie sind aufgrund ihrer hohen Konzentrationen in den ARA-Ausläufen auch in den Fließgewässern noch nachweisbar. Dass die polycyclischen Moschusverbindungen adsorbiert oder abgebaut werden, zeigten Untersuchungen an der Grundwasseranreicherungsanlage in Aesch. Mit SPME-GC-MS sind diese Stoffe in Oberflächen- und Grundwasser schnell und sicher nachweisbar. Die Methode erfordert eine minimale Probenvorbereitung. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. 10 ng/l, ausser bei DPMI bei ca. 500 ng/l.

### Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. *P. Wenk* für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

### Zusammenfassung

Moschusverbindungen wurden mit der Solid Phase Microextraction (SPME) gekoppelt mit GC-MS in Kläranlagenausläufen, verschiedenen Fließgewässern sowie Trinkwasser untersucht. Von den Nitromoschusduftstoffen konnte nur 100 ng/l Moschus-Keton in den Kläranlagenausläufen nachgewiesen werden. Polycyclische Moschusverbindungen liessen sich in den ARA-Ausläufen und in den Fließgewässern zwischen 20 ng/l und 6 µg/l nachweisen. Jedoch in Grund- und Trinkwasser waren diese Stoffe nicht nachweisbar. Am häufigsten waren die AHTN und HHCB

nachweisbar. An der Grundwasseranreicherungsanlage in Aesch nahm der Gehalt an polycyclischen Moschusstoffen über die Grobreinigungsstufen zwischen 20 bis 60 % im Vergleich zum verwendeten Flusswasser ab.

Die polycyclischen Verbindungen sind aufgrund ihres Vorkommens und ihrer hohen Konzentration in den ARA-Ausläufen und Fließgewässern als Indikatoren geeignet, die Nitromoschusstoffe jedoch nicht.

## Résumé

Une recherche du musc a été effectuée par Solid Phase Microextraction (SPME) couplé à un GC-MS sur des échantillons provenant d'effluent de stations d'épuration, de cours d'eau et d'eau potable. Parmi les liaisons nitro-musc, seuls 100 ng/l de ceto-musc ont été trouvés dans les effluents de stations d'épuration. Des liaisons polycycliques du musc ont été décelées dans les effluents de stations d'épuration et les cours dans des quantités de 20 ng/l à 6 µg/l. Ces substances n'ont pas été décelées dans l'eau potable. Il s'agissait le plus souvent d'AHTN et d'HHCB. En fonction de l'eau de rivière utilisée, la teneur en liaisons polycycliques du musc à la station de captage d'Aesch diminue de 20 à 60 % au long des étapes d'épuration.

Au contraire des liaisons nitro-musc, les liaisons polycycliques peuvent être utilisées comme indicateurs en raison de leur concentration élevée dans les effluents de stations d'épuration et les eaux courantes.

## Summary «Are Musc Compounds Useful Indicators for Polluted Drinking Water?»

Musc compounds were determined with solid phase microextraction (SPME) and GC-MS in sewage treatment outlets, several surface water and drinking water. Only 100 ng/l musc-ke-ton were determined in the sewage treatment outlets. The other nitro musc compounds were below the detection limit. Polycyclic musc compounds were found in sewage treatment outlets and rivers between 20 ng/l and 6 µg/l. Neither in ground water nor in drinking water were these compounds determined. AHTN and HHCB were found the most often. At groundwater enrichment plant in Aesch the coarse filter decreased the amount of polycyclic musc compounds between 20 and 60 % in comparison with the used river water.

The polycyclic musc compounds are suitable indicators, because their occurrence and their higher amounts in the sewage treatment outlets and in the rivers. But the nitromusc compounds are not usefull.

## Key words

Tracer, Nitromusk compounds, Polycyclic musk compounds, Surface water, Drinking water, SPME

## Literatur

- 1 *Rimkus, G. und Brunn, H.*: Synthetische Moschusduftstoffe – Anwendung, Anreicherung in der Umwelt und Toxikologie. *Ernährungs-Umschau* **43**, 442–449 (1996).
- 2 *Barbetta, L., Trowbridge, T. and Elidih, I.A.*: Musk aroma chemical industry. *Perfumer & Flavorist* **13**, 60–61 (1988).
- 3 *Schlatter, J. und Hunyady, G.*: Moschus-Xylol in Lebensmitteln und Kosmetika. *Bulletin des BAG* Nr. **30**, 546–549 (1993).
- 4 *Obloff, G.*: Riechstoffe und Geruchssinn – Die molekulare Welt der Düfte. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1990.
- 5 *Rebmann, A., Wauschkuhn, C. und Waizenegger, W.*: Bedeutung der Moschusduftstoffe im Wandel der Zeit. *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* **93**, 251–255 (1997).
- 6 *Schlatter, J. und Hunyady, G.*: Moschus-Xylol in Lebensmitteln und Kosmetika. Manuskript für das BAG-Bulletin, 22. Juni 1993.
- 7 *BAG*, Höchstmengen für Nitromoschusverbindungen in Kosmetika; Kreisschreiben vom BAG, 20. November 1995.
- 8 *Meier, W. und Sedlacek, H.*: Organochlorpestizide und PCB in Humanmilch – Analytik und Resultate 1992. In: Schlumpf, M. und Lichtensteiger, W. (Hrsg.), *Kind und Umwelt – Humanmilch – Daten zur Belastung mit PCB, Dioxinen, Pestiziden und Moschus-Xylol*. Band **2**, 25–47 (1993).
- 9 *Müller, S., Schmid, P. and Schlatter, C.*: Occurrence of nitro and non-nitro benzenoid musk compounds in human adipose tissue. *Chemosphere* **33**, 17–28 (1996).
- 10 *Hellbling, K.S., Schmid, P. and Schlatter, C.*: The trace analysis of musk xylene in biological samples: problems associated with its ubiquitous occurrence. *Chemosphere* **29**, 477–484 (1994).
- 11 *Janzowski, C., Vetter, A., Burkart, C., Thielen, C., Eisenbrand, G. und Kohlmüller, D.*: In-vitro Toxizität der polycyclischen Moschusduftstoffe Fixolode und Crysolide. *Lebensmittelchemie* **52**, 71 (1998).
- 12 *CLUA Stuttgart*, Jahresbericht 1996 der Chemischen Untersuchungsanstalt Stuttgart, 86–112 (1996).
- 13 *Kantonales Laboratorium Bern*, Jahresbericht (1995).
- 14 *Schlumpf, M.*: persönliche Mitteilung, ETH Zürich.

Korrespondenzadresse: Jürg Noser, Kantonales Laboratorium Basel-Landschaft, Postfach, CH-4414 Füllinsdorf