**Zeitschrift:** Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux

de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 91 (2000)

Heft: 1

**Artikel:** Moschusverbindungen : brauchbare Indikatoren für

Trinkwasserverunreinigungen?

**Autor:** Noser, Jürg / Sutter, Alfred / Auckenthaler, Adrian

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-981858

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 19.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# 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**

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 Parfumindustrie eingesetzt, da sie den künstlichen (Nitro- und polycyclischen Moschusduftstoffen)

## Abbildung 1 Formeln der 5 wichtigsten Nitromoschusverbindungen

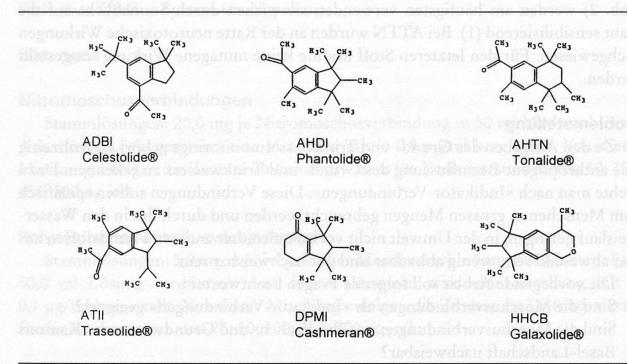


Abbildung 2 Formeln und Strukturen der sechs untersuchten polycyclischen Moschusverbindungen

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 µg/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 ATTN 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 Wasser-kreislauf gelangen, in der Umwelt nicht vorkommen, mit anderen Fremdstoffen anund 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 Filmdicke
(Msp-Friedli# 122-5532)
SPME – Autosampler – System von VARIAN

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
Nitromschusstoffe in Leitungswasser und Kläranlagenausläufen, Januar 1997

| Probe-<br>nahmeort | M-Xylol<br>ng/l | M-Keton<br>ng/l | M-Ambrette<br>ng/l | M-Tibeten<br>ng/l | M-Mosken<br>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 Untersuchungsresultaten 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

| Probe-<br>nahme- | ННСВ | AHTN | ADBI | AHMI | ATII | DPMI  | Summe der<br>Moschusstoffe |
|------------------|------|------|------|------|------|-------|----------------------------|
| ort              | ng/l | ng/l | ng/l | ng/l | ng/l | ng/l  | 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 Untersuchungsresultate 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
ADBI, AHMI, AHTN, ATII, DPMI, HHCB in Flüssen und Bächen des Kantons BaselLandschaft; Probenahmen zwischen Januar und April 1997

| Probe-<br>nahmeort/            | ННСВ | AHTN | ADBI | AHMI | ATII | DPMI  | Summe der<br>Moschus- |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|-------|-----------------------|
| Datum                          | ng/l | ng/l | ng/l | ng/l | ng/l | ng/l  | stoffe ng/l           |
| Rheinwasser/Januar 1997        | 25   | 30   | <10  | <10  | <10  | < 500 | 55 mill               |
| Ergolz/Januar 1997             | 260  | 200  | < 10 | 15   | 10   | < 500 | 485                   |
| Ergolz/März 1997               | 80   | 45   | <10  | < 10 | < 10 | < 500 | 125 A A A             |
| 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 | A 125                 |
| Diegterbach (Sissach)/         | 10   | 10   | < 10 | <10  | <10  | < 500 | 20                    |
| 14. März 1997                  |      |      |      |      |      |       |                       |
| Hintere Frenke/15. März 1997   | 10   | 10   | <10  | <10  | <10  | < 500 | 20 A.R.A.             |

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 Untersuchungsresultate 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-<br>nahmeort | Ort        | HHCB    | AHTN       | ADBI  | AHMI         | ATII  | DPMI       | Summe der<br>Moschus- |
|--------------------|------------|---------|------------|-------|--------------|-------|------------|-----------------------|
| Nonator A          |            | ng/l    | ng/l       | ng/l  | ng/l         | ng/l  | ng/l       | stoffe ng/l           |
| Birs,              | 18. J. 19. | B134    | are All Ac | j. 04 | na di Nasana | en es | QQA, yankı | s Fritzenskar dage. S |
| 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 Untersuchungsresultate (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.

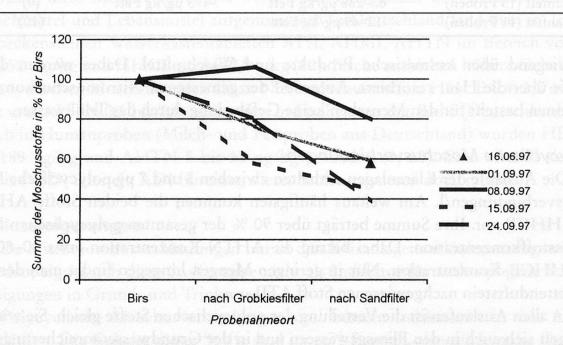


Abbildung 3 Verlauf der gesamten Moschusstoffkonzentration in den Reinigungsstufen der Trinkwasseraufbereitungsanlage Aesch: Birswasser = 100% (Summe aller 6 Moschusverbindungen)

#### 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   | TEACHER TRACTED BLOCK | (8)       |
| Humanfett (15 Proben)   | 67-288 µg/kg Fett | -173 μg/kg Fett       | (9)       |
| Humanfett (11 Proben)   | 12–49 μg/kg Fett  |                       | (10)      |

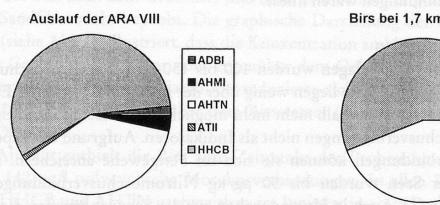
vorwiegend über kosmetische Produkte und Waschmittel. Dabei werden diese Stoffe über die Haut resorbiert. Aufgrund der gemessenen Nitromoschuskonzentrationen besteht für den Menschen keine Gefährdung durch das Trinkwasser.

## 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).



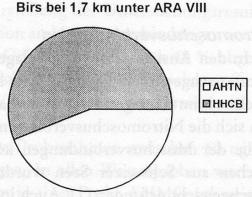


Abbildung 4 Verteilung der polycyclischen Moschusverbindungen im ARA-Auslauf und in der Birs unterhalb der ARA VIII

Über die polycyclischen Moschusverbindungen existieren wenige toxikologische Daten. Nach neuesten Untersuchungen wirken AHTN und ADBI induzierend auf Monooxigenasen 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 also who to the course filter decreased the amount of polycyclic parks and the course of the co

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'effluant 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 étappes 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-keton 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 Ohloff, 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 Janzowksi, C., Vetter, A., Burkart, C., Thielen, C., Eisenbrand, G. und Kohlmüller, D.: Invitro 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