

Süßstoffspuren in Natürlichen Mineralwässern als Kriterium für eine anthropogene Beeinflussung

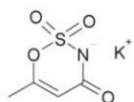


Dr. Jürgen Buhlert, Dr. Peter Gottesmann, Ralf Grabher, Hermann Brezger

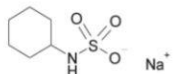
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Sigmaringen, Hedingerstr. 2/1, D-72488 Sigmaringen
e-mail: Juergen.Buhlert@cvuasig.bwl.de / Peter.Gottesmann@cvuasig.bwl.de

Einführung und rechtliche Grundlagen

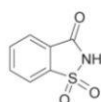
Künstliche Süßstoffe, insbesondere Acesulfam, Cyclamat und Saccharin finden als Zuckerersatzstoffe in zahlreichen Lebensmitteln, Arzneimitteln und Kosmetika Verwendung. Sie werden in hohen Dosen konsumiert und größtenteils unverändert wieder ausgeschieden. Toxikologisch gelten sie als unbedenklich. Sie sind sehr gut wasserlöslich.



Acesulfam-K



Cyclamat-Na



Saccharin

Deutsche [1] und Schweizer [2] Arbeitsgruppen erkannten diese Substanzen als ideale Marker für abwasserbeeinflusste Grund- und Oberflächenwässer. Sie zeichnen sich zum Teil durch ihre schwere natürliche Abbaubarkeit aus und im Gegensatz zu anderen sogenannten Abwassertracern kommen sie in der Natur nicht vor. Ihr Pfad zu den Trinkwasserressourcen wird durch die Kette Lebensmittel - Mensch - Abwasser - Abwasserklärung - Oberflächen- und Grundwässer eindeutig gezeichnet. Trinkwasserbefunde mit Spuren Mengen gelegentlich bis in den einstelligen µg/L-Bereich bestätigen, dass diese Substanzen auch die Barrieren der Trinkwassergewinnung je nach Verfahrensweise mehr oder minder überwinden können. [3]

§ 2 der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung vom 01. Dezember 2006 (BGBl. I S. 1036) fordert für Natürliches Mineralwasser vor Verunreinigungen geschützte Wasservorkommen mit Wasser von ursprünglicher Reinheit. Als Voraussetzung hierfür müssen also Mineralwasserressourcen durch ihre besonderen geologischen Gegebenheiten von dem voran beschriebenen Einflusspfad ausreichend abgeschirmt sein. Die Messung von Süßstoffspuren als Indikator für eine Abwasserbeeinflussung stellt ein probates Verfahren dar, die geforderte ursprüngliche Reinheit zumindest in dieser Hinsicht zu überprüfen.

In der Anlage Ia der „Allgemeinen Verwaltungsvorschrift über die Anerkennung und Nutzungsgenehmigung von Natürlichem Mineralwasser“ vom 09.03.2001 (BAnz. 2001. S. 4605) wird für Arzneimittel ein Orientierungswert von 0,05 µg/L als Kriterium für die ursprüngliche Reinheit genannt. Eine Verunreinigung von Grundwasser durch Arzneimittelrückstände erfolgt meist über vergleichbare Eintragungspfade wie bei den künstlichen Süßstoffen. Für diese kann daher der Orientierungswert von 0,05 µg/L in Hinblick auf den Nachweis einer anthropogen bedingten Verunreinigung entsprechend angewendet werden.

Analytischer Teil

Probenvorbereitung

1 mL entgastes, klares Mineralwasser wird mit 100 µL interner Standard-Mischung (jeweils ca. 3 µg/L Acesulfam-d4*, Cyclamat-d11*, Saccharin-¹³C6* in Reinstwasser) versetzt und zur Injektion (50 µL) in das LC-MS/MS-System verwendet. Zur Kalibrierung werden definierte Süßstoffmischungen (in Reinstwasser) im Konzentrationsbereich von 0,005 µg/L bis 1,5 µg/L entsprechend behandelt.

LC-MS/MS-Messbedingungen

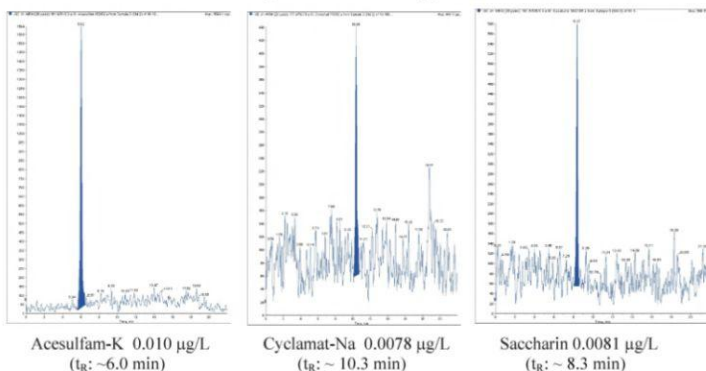
- 1) LC:
- HP 1200, Fa. Agilent
 - Säule : Phenomenex Luna C18, 3 µm, 150/3 mm
 - Eluent : A) 0,77g NH₄Ac (ca. 10 mmol) auf 1000 g mit H₂O aufgefüllt
B) 0,77g NH₄Ac (ca. 10 mmol) auf 800 g mit MeOH aufgefüllt
 - Fluss : 0,4 mL/min
 - Gradient : Zeit 0 0,5 9 12 14 15 22 min
% B 5 5 50 90 90 5 5
 - Säulentemp. : 35 °C
 - Injektionsvol. : 50 µL
- 2) MS/MS: API 5500, Fa. Applied Biosystems
- Scan-Type : MRM -
 - Resolution : Q1, unit Q2, unit
 - Massenspektren : Acesulfam : m/z 161,9 > 81,8 (100%), 161,9 > 77,7 amu (30-33%)
Acesulfam-d4 : m/z 165,9 > 86,1 amu
Cyclamat : m/z 177,9 > 79,7 (100%), 177,9 > 96,0 amu (< 5%)
Cyclamat-d11 : m/z 188,9 > 79,7 amu
Saccharin : m/z 181,6 > 105,9 (100%), 181,6 > 62,0 amu (10-15%)
Saccharin-¹³C6 : m/z 187,9 > 105,9 amu

Messgrenzen und analytische Anmerkungen

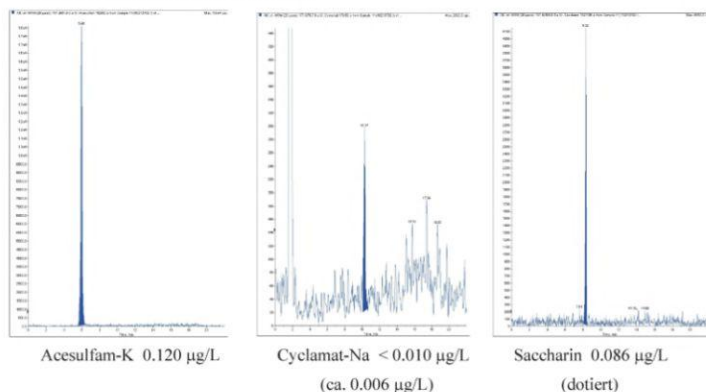
Mit Bestimmungsgrenzen um 0,01 µg/L und linearen Kalibrierbereichen bis deutlich über 1,5 µg/L hinaus werden die zu erwartenden Messkonzentrationen gut abgedeckt. Die Messempfindlichkeiten können durch Erhöhung des Injektionsvolumens auf z. B. 100 µL (f=2) und durch Nachsäulen-zudosierung einer LC-MS-tauglichen Base (z.B. TRIS) teilweise noch deutlich gesteigert werden (Acesulfam f=2, Cyclamat f=5, Saccharin f=3-4).

Acesulfam erweist sich wegen seiner höchsten Nachweisempfindlichkeit und offensichtlich besten Langzeitstabilität als Leitsubstanz und ist auch in Relation zu den beiden anderen Substanzen am häufigsten zu finden. [2] Cyclamat leidet unter der geringen Messempfindlichkeit der zweiten Spur (Bestimmungsgr. ca. 0,2 µg/L). Saccharin tritt am seltensten auf und gelegentlich stören Blindwerte um 0,05 - 0,2 µg/L, die nach bisherigen Erkenntnissen über Probenvials eingebracht werden.

Süßstoffstandards an der Messgrenze von ca. 0,01 µg/L

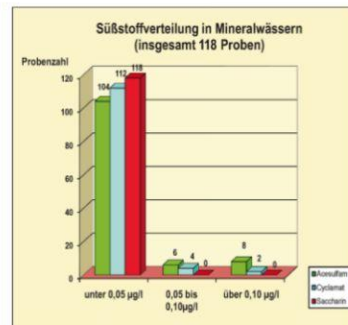
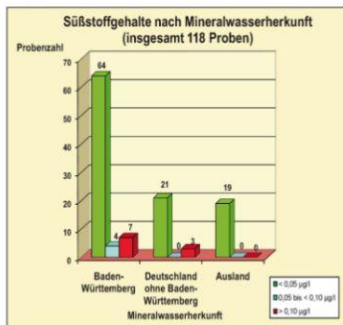


Mineralwasserprobe mit Süßstoffen



Ergebnisse

2009 und 2010 wurden am Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Sigmaringen verschiedene Produkte der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung aus dem In- und Ausland auf Rückstände von Süßstoffen untersucht. [4] In der überwiegenden Zahl der Proben waren die Substanzen nicht nachweisbar oder lagen unter dem Wert von 0,05 µg/L. Bei den positiven Befunden reichten die Gehalte bis 3,2 µg/L für Acesulfam-K und 0,52 µg/L für Cyclamat-Na. Die Möglichkeit einer betriebsinternen Kontamination konnte in Einzelfällen durch eine Probenahme direkt am Mineralwasserbrunnen ausgeschlossen werden.



Literatur:

- [1] M. Scheurer, H.-J. Brauch, F.T. Lange, Analytical and Bioanalytical Chemistry 2009, 394(6), 1585-1594. [2] I.J. Buerge, H.R. Buser, M. Kahle, M.D. Muller, T. Poiger, Environmental Science and Technology 2009, 43(12), 4381-4385. [3] M. Scheurer, F.R. Störck, H.-J. Brauch, F.T. Lange, Water Research 2010, 44, 3573-3584. [4] Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Sigmaringen, Jahresbericht 2009.

*Fa. Campro Scientific GmbH, Berlin

Unsere Mitarbeiterinnen aus dem Trinkwasserbereich, Frau Margarita Gluitz und Frau Michaela Reim, sowie aus dem zentralen Messbereich, Frau Sabine Cataldo und Frau Lorena Gehrman, gilt unser besonderer Dank für ihren stets engagierten und zuverlässigen Einsatz.