# Modellversuche über den Verbleib von Pestiziden in Molke und Quark, ausgehend von künstlich kontaminierter Magermilch

Autor(en): Habegger, M. / Sprenger, M.

Objekttyp: Article

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Band (Jahr): 64 (1973)

Heft 2

PDF erstellt am: **25.05.2024** 

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982294

#### 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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek* ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

# Modellversuche über den Verbleib von Pestiziden in Molke und Quark, ausgehend von künstlich kontaminierter Magermilch

M. Habegger und M. Sprenger Knorr Nährmittel AG, Zürich\*

## Einleitung

Bei routinemäßigen Untersuchungen von Milchprodukten auf Pestizide zeigte sich, daß der Pestizidgehalt in fettreichen Produkten höher lag als bei fettarmen (z. B. 1, 2). In Magermilch mit einem Fettgehalt von weniger als 0,2 % konnten jeweils keine Pestizide, d. h. < 0,001 ppm nachgewiesen werden. Auch in Molke konnten keine Pestizide nachgewiesen werden.

Man kann daraus schließen, daß die Pestizide eine ausgesprochene Affinität zur lipophilen Phase in einem Milchprodukt besitzen. Ob ebenfalls eine Affinität der Pestizide zum Milcheiweiß besteht, wurde durch Modellversuche mit künstlich kontaminierter, fettfreier Magermilch als Ausgangsmaterial zur Quark-Herstellung abgeklärt.

# Experimenteller Teil

Je 500 ml Magermilch wurden mit bekannter Menge von Pestiziden (gelöst in Hexan) kontaminiert. Die anschließende Pasteurisation erfolgte bei 85 ° C während 3 Minuten in einem Becherglas. Nach Abkühlung auf 32 ° C wurde die Magermilch mit 25 ml Säurewecker-Kultur beimpft. Die Bebrütung bei 32 ° C dauerte ca. 6 Stunden bis zur Erreichung des pH-Wertes von 4,73. Das Koagulat wurde mit einem Messer sorgfältig geschnitten, während 5 Minuten stehen gelassen und hernach durch ein Käsetuch über Nacht abgetropft. Man erhielt 100 bis 120 g Käsebruch (Streubereich der 10 angesetzten Versuche) und 330 bis 360 g Molke. Der pH-Wert der Molkenproben betrug 4,63 bis 4,69. Aus der Tabelle 1 sind die zugegebenen Pestizide und deren Konzentration in den 10 angesetzten Versuchen ersichtlich. Die 4 Ausgangs-, 10 Molke- und 10 Käseproben wurden auf die verschiedenen Pestizidrückstände untersucht, wobei die Analytikerin keine Kenntnis des Kontaminationsgrades der Proben besaß. Die Rückstandsanalysen wurden nach folgender Methode durchgeführt:

- Extraktion mit n-Hexan
- Entwässerung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<sup>\*</sup> Abteilung Rückstandsanalytik und Milchtechnologie des Forschungsinstituts der Knorr-Nährmittel AG, Leutschenbachstraße 46, CH-8050 Zürich.

- Clean-up mit Alox-Säule (Akt. IV)

— Qualitative und quantitative Erfassung der Pestizide aufgrund von Eichlösungen und Recovery-Versuchen (Vergleiche 3, 4).

# GC-Bedingungen:

- Gaschromatograph Varian 2100

- Ni<sup>63</sup> EC-Detector

— Säule A: 3 % DC-200 auf Gas-chrom Q 100/120 mesh

— Säule B: 1,5 % OV-17 und 2,0 % QF-1 auf Varoport 30

— Säulentemperatur 180 ° C

— Detektortemperatur 290  $^{\circ}$  C

— Injektionstemperatur 225 ° C

- Stickstoffstrom: 60 ml/Min. bei DC-200 Säule

40 ml/Min. bei OV-17/QF-1 Säule

— Attenuator: 8 · 10<sup>-10</sup> (Signal für 0,1 ng Lindan ca. 10—30 cm).

### Resultate und Diskussion

Die Rückstandsangaben in ppm stellen Mittelwerte (aus Säule A und B) dar. Werte unter 0,001 ppm blieben unberücksichtigt, da in diesem Bereich mit einem relativen Fehler von mindestens ± 100 % gerechnet werden muß. In der Tabelle 1 sind die Resultate der Rückstandsanalysen zusammengestellt. Alle Resultate sind als ppm (parts per million), bezogen auf das Untersuchungsmaterial, angegeben.

Da die pH-Werte der Molkenproben nur gering voneinander abwichen, dürfte der Einfluß der untersuchten Pestizide im ppm-Bereich auf die Säurewecker-

Aktivität bedeutungslos sein.

In allen Quark-Proben konnte eine signifikante Anreicherung der Pestizide festgestellt werden, wobei der Anreicherungsfaktor von 2 bis 6, bezogen auf die eingesetzte Pestizidmenge in Magermilch, ungefähr dem Verhältnis der Menge von Ausgangsmagermilch zur Menge des gewonnenen Quarks entspricht.

In den Molkenproben konnten lediglich geringe Mengen von Pestiziden (0,01 ppm und weniger) nachgewiesen werden, die von den stark kontaminierten Ausgangsmaterialien (1 ppm) herrührten. Bei einer Ausgangskontaminierung von 0,1 ppm und weniger ließ sich in der entsprechenden Molke kein Pestizidrückstand (d. h. < 0,001 ppm) nachweisen.

In den Quark-Proben, die aus DDT- resp. Dieldrin-kontaminierter Magermilch hergestellt wurden, konnten interessanterweise auch geringe Mengen von DDD

und Aldrin nachgewiesen werden.

Eine Affinitätstendenz der Pestizide zur proteinreichen Phase scheint in einem Milchprodukt offensichtlich zu sein. Aufgrund früherer Ergebnisse (1, 2) und der vorliegenden Befunde dürfte diese Tendenz zu den einzelnen Phasen in der Reihenfolge Fett/Protein/Wasser abnehmen.

Bei fettarmen Milchprodukten ist daher die Beurteilung des Pestizidgehaltes, bezogen auf die Fettbasis (nach schweiz. Lebensmittelverordnung), etwas pro-

Versuch Nr.	Magermilchkontaminierung		Gefundene Pestizide	Gefundene Pestizide
	Eingesetzt	Gefunden	in Molke	in Quark
1	nichts	< 0,001+	< 0,001+	0,002 Lindan
2	0,1 Lindan	35	< 0,001+	0,001 Dieldrin 0,44 Lindan
	,	7		0,001 Dieldrin
3	0,01 Dieldrin	35	< 0,001+	0,02 Dieldrin
4	0,1 DDT	35	< 0,001+	0,39 DDT
				0,005 DDD
5	0,01 DDE	*	< 0,001+	0,05 DDE
6	0,01 Lindan	0,007 Lindan	< 0,001+	0,04 Lindan
	0,01 Dieldrin	0,01 Dieldrin		0,06 Dieldrin
	0,01 DDE	0,012 DDE		0,005 Aldrin
				0,06 DDE
7	1,0 DDT	1,1 DDT	0,01 DDT	1,9 DDT
	1,0 Lindan	0,6 Lindan	0,003 Lindan	0,02 DDD
				2,5 Lindan
8	0,5 Dieldrin	35	< 0,001+	1,1 Dieldrin
				0,05 Aldrin
9	1,0 Lindan	*	0,005 Lindan	2,4 Lindan
10	0,5 DDD	0,48 DDD	0,008 DDD	1,8 DDD
1 2/ 10	a find a free day to the	arms are allowed		

<sup>+</sup> die Angabe < 0,001 bezieht sich jeweils auf ein einzelnes der untersuchten Pestizide; sie bedeutet die statistisch gesichterte Nachweisgrenze.

\* wurde nicht geprüft, da die Recovery-Werte aufgrund von früheren Untersuchungen bei Milchprodukten im Bereich von 60 bis 110 % liegen.

blematisch. Vor allem ist eine kritische Beurteilung erforderlich bei rezeptierten Produkten, die z. B. kontaminierte Früchte oder Gemüse enthalten, die nach den für sie festgelegten Toleranzen nicht zu beanstanden sind. Ebenso problematisch dürfte die Beurteilung von fettarmen Produkten sein, die in pestizidbehandelten Räumen gelagert werden und durch Diffusion der Pestizide eine zusätzliche Kontaminierung erleiden.

# Zusammenfassung

Aus künstlich mit verschiedenen Pestiziden kontaminierter Magermilch wurde Quark und Molke hergestellt. Die in diesen Produkten resultierenden Rückstände wurden untersucht. Die Pestizide gingen hauptsächlich in die Quark-Phase über, wobei die Molke praktisch rückstandsfrei blieb. Die Affinitätstendenz der Pestizide zu den einzelnen Phasen in einem Milchprodukt dürfte in der Reihenfolge Fett/Protein/Wasser abnehmen.

Bei fettarmen und rezeptierten Milchprodukten ist daher die Beurteilung des Pestizidgehaltes, bezogen auf die Fettbasis, etwas problematisch.

### Résumé

Du séré et du petit-lait a été préparé à partir de lait maigre contaminé artificiellement avec divers pesticides. Les résidus de pesticides ont été dosés dans les produits obtenus. Les pesticides passent principalement dans le séré; le petit-lait en est pratiquement exempt. L'affinité des pesticides va en décroissant dans la graisse, les protéines et l'eau. L'appréciation de la teneur en pesticides, rapportée à la graisse, est donc problématique dans les produits composés pauvres en graisse.

## Summary

The carry-over of various pesticides into whey and curd during the manufacture of quark or cottage cheese curd from contaminated skimmilk was investigated. Pesticides carried over mainly into the end fraction, whereas the whey fraction remained practically free of pesticides. The results show the following affinity preference for pesticides in dairy products: (1) fat, (2) protein, (3) water. Calculating the pesticide content in relation to the fat content therefore, seems problematic, especially when dealing with low fat and formulated dairy products.

Frl. U. Rutz möchten wir an dieser Stelle für die Durchführung der Pestizidrückstandsanalysen bestens danken.

#### Literatur

- 1. Li C. F. et al.: Journal of AOAC 53, 127-139 (1970).
- 2. Habegger M.: Unveröffentlichte Resultate.
- 3. Lawrence J. H.: Journal of AOAC 52, 817-824 (1969).
- 4. Pesticide Analytical Manual, Vol. I, II and III, US. Dep. of Health, Education and Welfare, FDA.