

Rückstände von chlorierten Insektiziden und polychlorierten Biphenylen in Humanmilch = Residues of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human milk samples

Autor(en): **Disler, R.L. / Glatt, V. / Meier, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **75 (1984)**

Heft 2

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982708>

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.

Rückstände von chlorierten Insektiziden und polychlorierten Biphenylen in Humanmilch

Residues of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Human Milk Samples

R. L. Disler, V. Glatt und W. Meier
Kantonales Laboratorium Zürich (Leitung Dr. E. Romann)

Einleitung

Im April 1972 wurde in der Schweiz in Publikums- und Gewerbeprodukten die Verwendung der persistenten chlorierten Kohlenwasserstoffe wie DDT und Lindan bis auf wenige weiterhin zugelassene Verwendungsarten verboten (1), während die Verwendung der polychlorierten Biphenyle (PCB) in Kondensatoren und Transformatoren immer noch toleriert wird. Ein Grund für dieses Verbot war die Tatsache, daß sich diese Stoffe im menschlichen Fett über die Nahrungskette Wasser – Pflanze – Tiere – tierische Produkte anreichern und beim Stillen an den Säugling abgegeben werden, wobei Werte beobachtet wurden, die z. T. erheblich über den für Konsummilch festgelegten Grenzwerten lagen (2, 3).

Auch in der Bundesrepublik Deutschland ist die Verwendung der erwähnten chlorierten Insektizide verboten, während südlich der Alpen diese Mittel noch eingesetzt werden, was zwangsläufig zu höhern Rückständen in der Humanmilch führt (4).

Bereits im Frühjahr 1981 wurden am Kantonalen Laboratorium Zürich 41 Proben Humanmilch auf Rückstände an chlorierten Insektiziden untersucht. Dabei zeigte sich im Vergleich mit Resultaten des Kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt und verschiedenen Untersuchungsanstalten der BRD, daß sich diese Rückstände in der Humanmilch seit 1971 deutlich verringert hatten. Mit den neuesten Untersuchungen vom Sommer 1983 kann dieser Trend bestätigt werden.

Experimenteller Teil

Reagentien

Hexan z. Rückstandsanalyse
Dichlormethan z. Rückstandsanalyse

Diethylether p. a.

Florisil, 60–100 mesh, über Nacht auf 550 °C erhitzen

Florisil, desaktiviert mit 3% Wasser (Florisil 3% Wasser) nach dem Erkalten im Exsikkator, mit 3% (G/G) Wasser desaktivieren, in einem gut verschlossenen Gefäß während 30 Minuten schütteln und vor Gebrauch während 12 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahren.

Florisil, desaktiviert mit 5% Wasser (Florisil 5% Wasser) nach dem Erkalten im Exsikkator mit 5% (G/G) Wasser desaktivieren, in einem gut verschlossenen Gefäß während 30 Minuten schütteln und vor Gebrauch während 12 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahren.

Natriumsulfat p. a., wasserfrei, über Nacht auf 550 °C erhitzen.

Geräte

Schüttelmaschine

Rotationsverdampfer

Chromatographierohre: i. D. 25 mm, Länge 40 cm, mit Teflonküken
i. D. 7 mm, Länge 10 cm, mit Teflonküken

Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor

Extraktion

Die säulenchromatographische Extraktion und Reinigung erfolgte nach der Sammelmethode S 9 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (5), wobei von 5 g Humanmilch ausgegangen wurde und dementsprechend die halbe Menge Florisil 3% Wasser eingesetzt wurde. Der Abdampfrückstand wurde in total 1 ml Hexan aufgenommen und über eine kleine Florisilsäule, gefüllt mit 2 g Florisil 5% Wasser und 0,5 g Natriumsulfat, gereinigt. Die Elution erfolgte mit 15 ml Hexan und anschließend mit 10 ml Hexan : Diethylether = 94 : 6. Das 1. Eluat enthält die Verbindungen HCB, α - und γ -HCH, DDE, DDT und die PCB; das 2. Eluat enthält β -HCH, Heptachlorepoxid und Dieldrin. Diese Eluate wurden sowohl direkt als auch nach 10facher (1. Eluat) bzw. 8facher Aufkonzentrierung (2. Eluat) in den Gaschromatographen injiziert.

Gaschromatographische Bedingungen

Gaschromatograph	Perkin Elmer, Modell 3920 B	
Glassäulen, i. D. 2 mm	Länge 90 cm	Länge 180 cm
Säulenfüllung	3% OV 101	5% OV 210
	Chromosorb G AW-DMCS	Gaschrom Q
	100/120 mesh	80/100 mesh
Trägergas Stickstoff	35 ml/min	35 ml/min
Temperaturen	Injektor	270 °C
	Interface	270 °C

Temperaturen	Ofen	170 °C
	Detektor ECD ⁶³ Ni	300 °C
Empfindlichkeit	x 64	x 32
Injektionsvolumen	1 µl	1 µl

Die Injektionen erfolgten mit einem Einspritzautomaten (Perkin Elmer, Modell AS 100), wobei die Probe nach der Injektion mit Hilfe eines Metallsplitters auf die beiden verschiedenen polaren Säulen im Verhältnis 1 : 1 verteilt wurde. Die Chromatogramme wurden mit dem Hewlett-Packard-System 3357 ausgewertet. Mittels eines Basic-Programmes wurde aus den jeweils 2 Rapporten einer Injektion ein Rapport erstellt, in dem nur noch die Verbindungen aufgeführt wurden, welche auf beiden Säulen identifiziert worden waren. Nach jeweils 6 Proben wurden 2 Standardlösungen injiziert und damit das System neu kalibriert. Die zwei Standardlösungen entsprachen in ihrer Zusammensetzung den 2 Eluaten der Florisilreinigung. Für die Bestimmung der PCB wurde ein Aroclor-1254 Standard verwendet und dessen 7 Hauptpeaks mit den entsprechenden Peaks in der Probe verglichen.

Resultate

Vergleich mit den ADI-Werten

Es wurden total 73 Humanmilchproben von insgesamt 48 Müttern untersucht. Die Werte von Ausländerinnen wurden für die folgenden Betrachtungen gestrichen, da z. T. sehr hohe Rückstände gefunden wurden, welche die Durchschnittswerte verfälschen würden (siehe weiter unten). Für die 30 Schweizerinnen wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Mittelwerte und Bereiche ermittelt.

Tabelle 1. Rückstände von Organochlorpestiziden und PCB in Humanmilch von Schweizerinnen

Pestizid	Mittelwert (µg/Liter)	Bereich (µg/Liter)	Anzahl Werte
HCB	3,7	1–13	30
Σ-HCH (α-, β-, γ-HCH)	5,3	1–24	30
Σ-DDT (DDE + DDT)	24,8	1–76	30
PCB	33,7	10–85	30
Dieldrin	0,5	0,1– 1,0	6
Heptachlorepoxyd	0,8	0,1– 1,4	8

In der Tabelle 2 ist die durchschnittliche tägliche Pestizidaufnahme eines Säuglings bezüglich der ADI-Werte dargestellt. Für die Berechnung wurde angenommen, daß ein 3,5 kg schwerer Säugling pro Tag 700 ml Humanmilch trinkt.

Tabelle 2. Aufnahme von Organochlorpestiziden bezüglich der ADI-Werte

Pestizid	Durchschnittswert in der Humanmilch ($\mu\text{g}/\text{Liter}$)	ADI «Säugling» ($\mu\text{g}/\text{Säugling}$)	Anteil am ADI (%)
HCB	3,7	2,1*	(125)
Σ -HCH	5,3	35 (6)**	10
Σ -DDT	24,8	17,5 (6)	100
PCB	33,7	3,5 (7)	680
Dieldrin	0,5	0,35 (6)	100
Heptachlorepoxyd	0,8	1,75 (6)	30

* Der 1974 festgelegte ADI-Wert wurde 1978 zurückgezogen.

** ADI-Wert für Lindan.

Die gefundenen Rückstände in der Humanmilch der 30 Schweizerinnen geben zu keinen großen Bedenken Anlaß, erreichen doch die Mittelwerte mit Ausnahme der PCB höchstens die ADI-Werte. Immerhin ist festzuhalten, daß für Hexachlorbenzol kein ADI-Wert mehr festgelegt ist und daß im Extremfall für DDT der ADI-Wert um das Dreifache überschritten wird. Nach einer kürzlichen Mitteilung der Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (8) ist der ADI-Wert von β -HCH ca. 10 mal kleiner als derjenige von Lindan. Da sich die Rückstände für Σ -HCH zu 80–90% aus β -HCH zusammensetzen, würde somit der Anteil von β -HCH am ADI-Wert ebenfalls ca. 100% betragen.

Hingegen überschreiten die Durchschnittswerte der gefundenen PCB-Rückstände den ADI-Wert um ein Mehrfaches. Eine Reduktion der PCB-Belastung der Humanmilch ist somit anzustreben, wenn auch bis heute keine nachteiligen Effekte beim Säugling festgestellt werden konnten. Allerdings sind Langzeitwirkungen der PCB bei Aufnahme relativ hoher Dosen während einer kurzen Zeit im Wachstumsalter noch nicht erforscht (9).

Vergleich mit der BRD

In der Tabelle 3 sind die Resultate von Humanmilchproben von schweizerischen und bundesdeutschen Untersuchungsämtern für die wichtigsten Kontaminanten zusammengestellt.

Tabelle 3. Rückstände an Organochlorpestiziden in Humanmilch bez. Fett (Werte in mg/kg Milchfett)

Jahr	Untersuchungslabor	HCB	Σ -HCH	Σ -DDT	PCB
1971	Basel (3)	1,0	n. b.	4,5	n. b.
1974	Münster (10)	2,65	0,679	3,51	6,5
1978	Basel (3)	0,54	0,36	2,3	2,0
1979	Münster (10)	1,5	0,34	2,0	4,0
1980	Baden-Württemberg (11)	0,99	0,24	1,77	3,2
1981	Baden-Württemberg (11)	0,79	0,18	1,51	1,41
1981	Münster (12)	0,486	0,33	1,32	2,74
1981	Offenburg (13)	0,469	0,22	1,16	1,945
1981	Zürich	0,133	0,25	1,38	1,79
1982	Baden-Württemberg (11)	0,70	0,22	1,20	2,03
1982	Offenburg (14)	0,60	0,221	1,294	2,02
1983	Zürich	0,131	0,224	0,83	1,47

n. b. = nicht bestimmt

Aus der Tabelle 3 und den Abbildungen 1 und 2 ist ersichtlich, daß sich seit 1971 bzw. 1974 die Rückstände an Organochlorpestiziden in Humanmilch von Schweizerinnen und Deutschen stetig verringert haben. Interessant ist die Feststellung, daß offensichtlich die bundesdeutsche Bevölkerung stärker mit Hexachlorbenzol belastet ist als die schweizerische Bevölkerung. Unsere 1981 und 1983

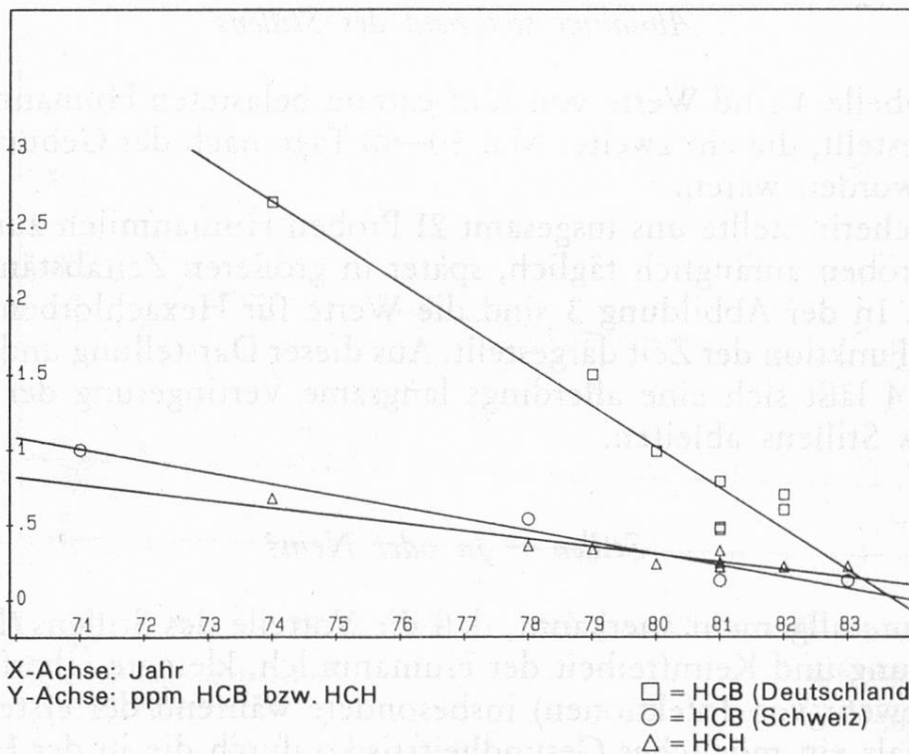


Abb. 1. Organochlorpestizide in Humanmilch bez. Fett

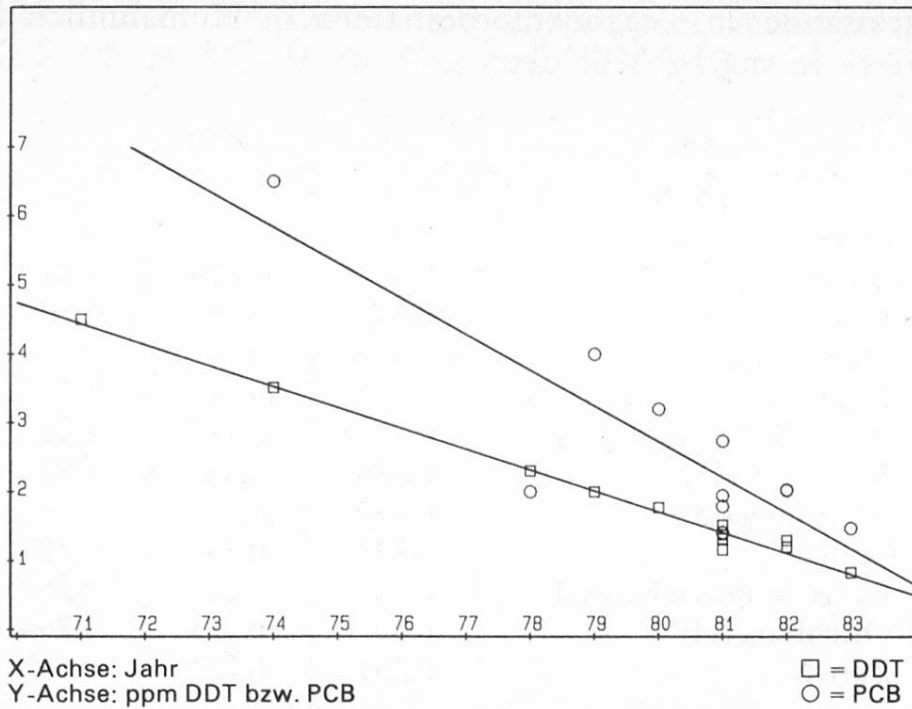


Abb. 2. Organochlorpestizide in Humanmilch bez. Fett

gefundenen Rückstände von 0,13 ppm Hexachlorbenzol bez. Milchfett stimmen recht gut mit dem Wert von 0,19 ppm überein, der 1982 im Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt im menschlichen Fett von 15- bis 30jährigen Personen für Hexachlorbenzol bestimmt wurde (15).

Abnahme während des Stillens

In der Tabelle 4 sind Werte von fünf extrem belasteten Humanmilchproben zusammengestellt, die ein zweites Mal 30–40 Tage nach der Geburt des Kindes untersucht worden waren.

Eine Zürcherin stellte uns insgesamt 21 Proben Humanmilch zur Verfügung, wobei die Proben anfänglich täglich, später in größeren Zeitabständen abgegeben wurden. In der Abbildung 3 sind die Werte für Hexachlorbenzol, Σ -DDT und PCB in Funktion der Zeit dargestellt. Aus dieser Darstellung und den Werten aus Tabelle 4 läßt sich eine allerdings langsame Verringerung der Rückstände während des Stillens ableiten.

Stillen — Ja oder Nein?

Es ist heute allgemein anerkannt, daß die Vorteile des Stillens (Nährstoffzusammensetzung und Keimfreiheit der Humanmilch, kleinere Überfütterungsgefahr und Abwehr von Infektionen) insbesondere während der ersten 6 Monate größer sind als ein mögliches Gesundheitsrisiko durch die in der Humanmilch festgestellten Rückstände, die sich zudem stetig verringern (2, 16). Um ein allfälli-

Tabelle 4. Organochlorpestizide in Humanmilch in Funktion der Zeit, Werte in mg/kg Milchfett

Herkunft	Tage nach Geburt	HCB	Σ -HCH	Σ -DDT	PCB	Fett %
Türkei	8	0,045	0,945	23,5	0,84	2,6
	31	0,03	0,93	19,4	0,97	3,6
Griechenland	5	4,65	0,86	0,31	0,31	1,6
	35	2,7	0,56	0,11	0,30	5,0
Ungarn	4	0,13	4,1	6,8	1,75	1,6
	35	0,1	0,25	4,3	1,63	4,3
Indien	3	0,08	0,85	3,45	1,0	2,2
	35	0,05	0,58	2,3	0,78	2,3
Japan	6	0,055	1,42	1,05	0,67	3,4
	42	0,06	1,45	1,66	0,72	4,2

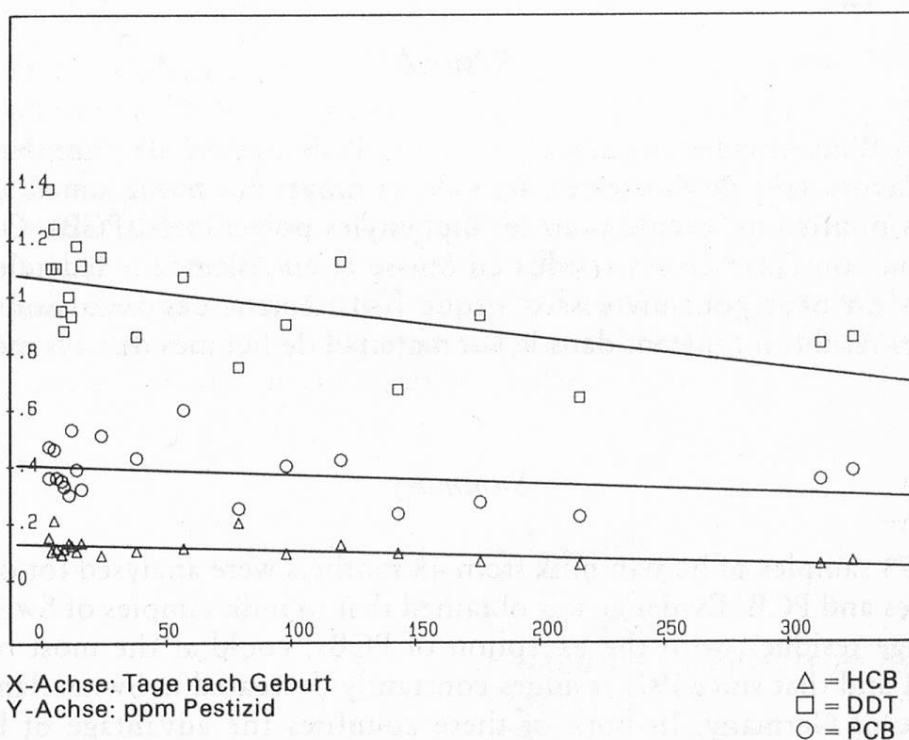


Abb. 3. Organochlorpestizide in Humanmilch bez. Fett. Abnahme während des Stillens

ges Gesundheitsrisiko besser abschätzen zu können, wäre es wünschenswert, wenn auch für Hexachlorbenzol ein ADI-Wert bekannt wäre.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Huch vom Universitätsspital Zürich und Herrn Dr. P. Sigg von der Pflegerinnenschule Zürich für die zur Verfügung gestellten Proben Humanmilch. Den Leitern der Chem. Landesuntersuchungsanstalten von Stuttgart und Offenburg danken wir, daß wir die Resultate von Humanmilchuntersuchungen aus ihren Jahresberichten zitieren durften. Außerdem danken wir Herrn C. Muff vom Kantonalen Laboratorium Zürich für die Milchfettbestimmungen.

Zusammenfassung

Insgesamt wurden 73 Proben Humanmilch von 48 Müttern auf Rückstände an Organochlorpestiziden und PCB untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Mittelwerte der Rückstände in der Humanmilch von Schweizerinnen mit Ausnahme der PCB die für einen Säugling umgerechneten ADI-Wert höchstens erreichen und daß sich in der Schweiz und in der Bundesrepublik Deutschland die Rückstände seit 1971 stetig verringert haben. In diesen Ländern ist somit der Vorteil des Stillens größer als ein allfälliges Gesundheitsrisiko. Hingegen wurden in Humanmilchproben von Frauen aus südlichen Ländern Rückstände gefunden, die zu großen Bedenken Anlaß geben.

Résumé

Des résidus d'insecticides organochlorés et de PCB ont été déterminés dans 73 laits maternels. Dans les laits de Suissesses, les valeurs moyennes n'ont jamais dépassé l'ADI établi pour les nourissons, exépté pour les biphényles polychlorés (PCB). On a remarqué une diminution constante de ces résidus en Suisse et en Allemagne fédérale depuis 1971. Dans ces pays on peut poursuivre sans risque l'allaitement des nourissons. Par contre, on a trouvé des résidus inquiétant dans le lait maternel de femmes de pays méditerranéens.

Summary

A total of 73 samples of human milk from 48 mothers were analysed for organic chlorinated pesticides and PCB. Evidence was obtained that in milk samples of Swiss mothers individual average residues, with the exception of PCBs, could at the most reach a baby's estimated ADI and that since 1971 residues constantly decreased in Switzerland and the Federal Republic of Germany. In both of these countries the advantage of breast-feeding clearly outgrows any possible health hazard. Pesticide residues in milk samples of South European mothers, however, were at a level of serious concern.

Literatur

1. Verordnung über verbotene giftige Stoffe, Art. 8 (23. 12. 1971).
2. Tönz, O.: Pestizide in der Muttermilch. Neue Zürcher Zeitung 75–76 (7. 10. 1981).
3. Schüpbach, M. R. und Egli, H.: Organochlorpestizide und polychlorierte Biphenyle in Muttermilch. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **70**, 451–463 (1979).
4. Baluja, G., Hernandez, L. M., Gonzales, J., and Rico, C.: Presence of Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and mercury in Spanish human milk samples. Bull. Environm. Contam. Toxicol. **28**, 573–577 (1982).
5. Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Methode S 9: Organochlor- und Organophosphorpestizide. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1976.
6. ADI-Werte der FAO/WHO. In: FAO Plant Production and Protection Paper No. 11, Pesticide residues in food index and summary 1965–1978. FAO, Rome 1978.
7. Cordle, F., Corneliussen, P., Jelinek, C., Hackley, B., Lehmann, R., McLaughlin, J., Rhoden, R., and Shapiro, R.: Human exposure to polychlorinated bihenyls and polybrominated bihenyls. Environm. Health Perspec. **24**, 157–172 (1978).
8. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln: Hexachlorcyclohexan-Kontamination – Ursachen, Situation und Bewertung. Mitteilung IX. Verlag Harald Boldt, Boppard 1981.
9. Weber, H. und Schlatter, Ch.: Beurteilung der Toxikologie der polychlorierten Biphenyle und deren Verunreinigungen. Bulletin Bundesamt Gesundheitswesen Nr. 43, 537–540 (1981).
10. Acker, L.: Die Rückstandssituation in der Bundesrepublik Deutschland – Versuch einer Bestandesaufnahme. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **35**, 1–20 (1981).
11. Chemische Untersuchungsanstalten, Chemische Untersuchungsämter der Städte Stuttgart und Pforzheim, Baden-Württemberg, Bericht über Humanmilchuntersuchungen 1980–1982 (1983).
12. Meemken, H. A., Habersaat, K. und Groebel, W.: Zur Belastung von Muttermilch mit Chlorkohlenwasserstoffen aus wollwachshaltigen Crèmes. Lebensmch. gerichtl. Chem. **36**, 51–53 (1982).
13. Jahresbericht der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Offenburg (1981).
14. Jahresbericht der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Offenburg (1982).
15. Jahresbericht des Kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt (1982).
16. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln: Rückstände und Verunreinigungen in Frauenmilch. Kurzmitteilung über Ergebnisse eines Kolloquiums in Gießen (1982).

R. L. Disler
V. Glatt
Dr. W. Meier
Kantonales Laboratorium Zürich
Postfach
CH-8030 Zürich