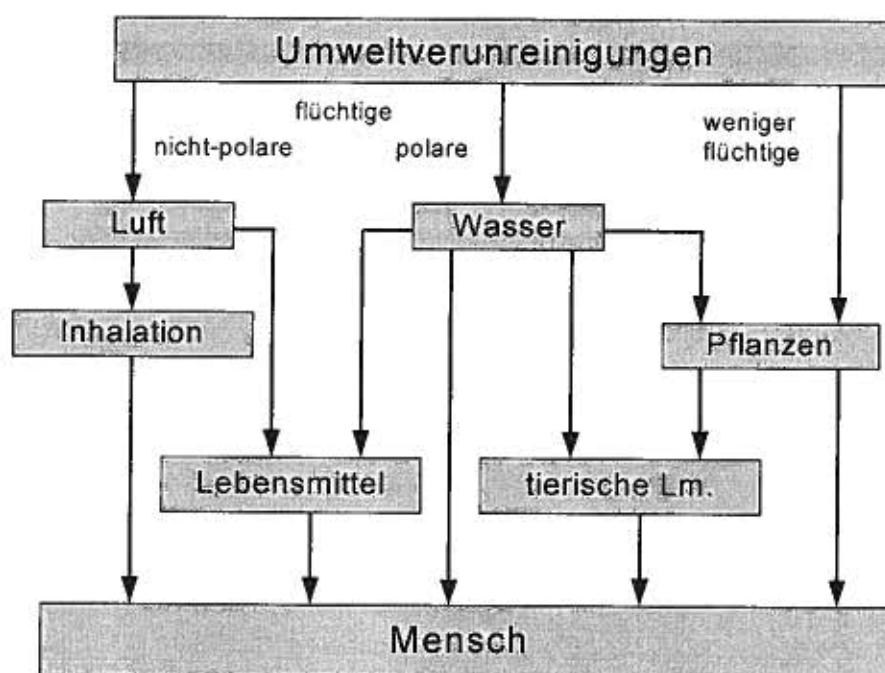


März 1995 / 297W

Forschungsanstalt
für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld-Bern

Über einige flüchtige organische Verunreinigungen in Milch und Milchprodukten

R. Imhof, R. Gauch, R. Sieber
und J.O. Bosset



Über einige flüchtige organische Verunreinigungen in Milch und Milchprodukten*

About some Volatile Organic Pollutants in Milk and Dairy Products

Key words: Milk, Dairy product, Volatile organic pollutant

René Imhof, Roland Gauch, Robert Sieber und Jacques Olivier Bosset
Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft (FAM), Liebefeld-Bern

Einleitung

Lebensmittel allgemein, aber auch im speziellen Milch und Milchprodukte, können verschiedene Substanzen enthalten, deren Anwesenheit in einem Lebensmittel unerwünscht sind. Diese Fremdstoffe können aus der Umwelt über die verschiedensten Wege in die Milch und damit auch über die Verarbeitung in die Milchprodukte gelangen. Zur Umwelt, wie sie hier definiert wird, gehört alles, was in Kontakt mit Milch und Milchprodukten treten kann, sei es bereits bei der Kuh und deren Futter, seien es Gegenstände und Apparate bei der Milchgewinnung und -verarbeitung sowie Verpackungen von Milch und Milchprodukten, eingeschlossenen Verpackungen, die zum Transport der untersuchten Proben verwendet werden. In diesem Zusammenhang darf auch die Luft nicht ausser acht gelassen werden, da Milch aufgrund ihrer Fettphase eine gewisse Affinität zu flüchtigen Stoffen aufweist.

Diese Fremdstoffe lassen sich neben natürlichen Toxinen wie den Mykotoxinen und anderen im grossen und ganzen in zwei Gruppen unterteilen: Rückstände und Umweltkontaminanten. Als Rückstände werden Substanzen in Lebensmitteln bezeichnet, die in diese nach bewusster Anwendung gelangt sind, während es sich bei den Umweltkontaminanten oder den Verunreinigungen um Substanzen handelt, die bereits in der Umwelt vorhanden sind und unbeabsichtigt in die Lebensmittel gelangen. Dabei kann aufgrund eines Gehaltes an einer bestimmten Substanz nicht immer klar zwischen Verunreinigung und Rückstand unterschieden werden, wie unten noch diskutiert wird. Einen Überblick über die Schadstoffsituation in Milch

* Erweiterte Fassung des Vortrages gehalten an der 106. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Lebensmittel- und Umweltchemie, Oberägeri, 9. September 1994

und Milchprodukten zeigt die Tabelle 1. Eine ausführliche Besprechung verschiedener Schadstoffe findet sich in einer kürzlich erschienenen Monographie des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes (2), in der jedoch die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie die radioaktiven Substanzen nicht behandelt wurden.

Tabelle 1. Schadstoffe in Milch und Milchprodukten (1)

Stoff bzw. Stoffklasse	Klassifizierung
Chlorkohlenwasserstoff-Pestizide	Rückstände
Sonstige Insektizide	Rückstände
Nitrat, Nitrit, Nitrosamine	Rückstände
Tierarzneimittel	Rückstände
Reinigungs- und Desinfektionsmittel	Rückstände
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	Rückstände, Umweltkontaminanten
Schwermetalle	Umweltkontaminanten
Radioaktive Substanzen	Umweltkontaminanten
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	Umweltkontaminanten
Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane	Umweltkontaminanten
Mykotoxine	natürliche Toxine

Neben den in Tabelle 1 erwähnten verschiedenen Rückständen und Umweltkontaminanten existieren in der Umwelt und in Lebensmitteln noch verschiedene flüchtige organische Verunreinigungen (3, 4). Zu diesen zählen neben den in dieser Arbeit untersuchten chlorierten Kohlenwasserstoffen noch Aceton, Alkohole, aromatische (Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Trimethylbenzol) und aliphatische (Octan, Decan, Undecan) Kohlenwasserstoffe, Kohlenstofftetrachlorid, Formaldehyd und Terpene (5). Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Nachweis verschiedener flüchtiger organischer Verunreinigungen in Milch und Milchprodukten und versucht, deren Natur und Konzentrationsbereich sowie, wenn möglich, deren Ursprung zu beschreiben. Auch wenn diese Verbindungen in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen, können einige die Qualität von Milch und Milchprodukten beeinträchtigen.

Methodik zum Nachweis einiger flüchtiger organischer Verunreinigungen in Milch und Milchprodukten

Die Besonderheit dieser Forschungsarbeit liegt darin, dass die Analyse der flüchtigen organischen Verunreinigungen bei der Planung der Untersuchung nicht als Hauptziel definiert wurde. Eigentlicher Untersuchungsgegenstand waren vielmehr die flüchtigen erwünschten Aromakomponenten der Milch und Milchprodukte sowie die Abklärung des möglichen mikrobiologischen Ursprungs (6–9). Im Verlaufe dieser Arbeit zeigte sich, dass verschiedene flüchtige organische Verunrei-

nigungen häufig oder sogar systematisch vorhanden waren. Es wurde deshalb entschieden, die vorhandenen GC-MS-Datenbanken der FAM nachträglich gezielt auf diese Verbindungen hin auszuwerten, nicht aber auf chlorierte Pestizide. Diese Erläuterungen sind deshalb notwendig, um die Wahl sowohl der analysierten Proben wie auch des analytischen Messvorganges zu verstehen.

Qualitative Analyse

Die erwähnten organischen Verbindungen weisen eine hohe Flüchtigkeit auf. An der FAM werden solche Substanzen üblicherweise mittels dynamischer Dampf-raumanalyse mit Gaschromatographie und einer anschliessenden Detektion durch Massenspektrometrie im TIC-Modus mit Scans von 19 bis 250 Masseneinheiten nachgewiesen (10). Die Komponenten werden dann durch den Vergleich ihres Massenspektrums mit Referenzspektren in Datenbanken identifiziert. Anschliessend wird durch Einspritzen von Reinsubstanzen noch die Retentionszeit überprüft und somit die Identifikation positiv bestätigt.

Die MS-Detektion stellt hier nicht die geeignetste Methode dar: ein EC-Detektor wäre z. B. für die halogenierten Verunreinigungen deutlich empfindlicher und präziser, in gewisser Hinsicht auch ein FI-Detektor. Um die gewählten, meistens in Spuren vorhandenen Substanzen in einem ziemlich hohen Rauschpegel der Total-Ion-Chromatogramme festzustellen, wurden deshalb diese nachträglichen Untersuchungen mit definierten, für die entsprechenden Substanzen charakteristischen Massenfragmenten ausgeführt. Dieses Messprinzip eines Pseudo-Selected Ion Monitoring (SIM)-Modus erhöht die Selektivität, aber nicht besonders die Empfindlichkeit der Messung. In einem echten SIM-Modus würden nicht alle Fragmente einer ausgedehnten Massenskala (TIC-Modus), sondern nur noch einige spezifische, gezielt ausgewählte gesucht werden. Dadurch können mehr Scans pro Zeiteinheit gemessen werden.

Quantitative Analyse

Die Quantifizierung der untersuchten Verbindungen wurde wie die qualitative Analyse der Lebensmittelproben im Scan-Modus durchgeführt. Die Substanzen wurden mengenmässig durch eine Standard-Additions-Methode bestimmt. Ausgehend von einer 1000- $\mu\text{g/kg}$ -Stammlösung aller Substanzen in pasteurisierter Vollmilch wurden in einer Verdünnungsreihe Lösungen mit dem Gehalt von 250, 125, 62, 32, 16 und 1 $\mu\text{g/kg}$ hergestellt und gemessen. Aus den Peakhöhen dieser 6 Verdünnungen und dem Blindwert ($n = 6$) wurde anschliessend durch lineare Regression eine Kalibrierkurve berechnet (7).

Weil in diesem Bereich die Messungssicherheit eine grosse Rolle spielt, wurde rechnerisch eine Nachweisgrenze auf folgender Basis festgesetzt (Abb. 1). Die Peakhöhe muss mindestens dreimal so hoch sein wie das durchschnittliche Rauschen des Untergrundes. Substanzen mit Peakhöhen unterhalb dieser Ausschlussgrenze, die im Pseudo-SIM-Modus positiv durch Massenspektrum und Reten-

tionszeit nachgewiesen wurden, werden als «Spuren» gekennzeichnet. Ihre Konzentration wird in den Resultatetabellen als «< x» angegeben, wobei x die Nachweisgrenze darstellt. Substanzen, die im Pseudo-SIM-Modus nicht feststellbar waren, werden als nicht detektierbar (n. d.) bezeichnet. Substanzen mit Peakhöhen über der Nachweisgrenze wurden dem entsprechenden Bereich zwischen zwei Messpunkten der Quantifizierung zugeordnet. Bewusst wurde hier auf die genaue Konzentrationsangabe verzichtet, obwohl die Responsefaktoren der einzelnen Substanzen bestimmt worden sind.

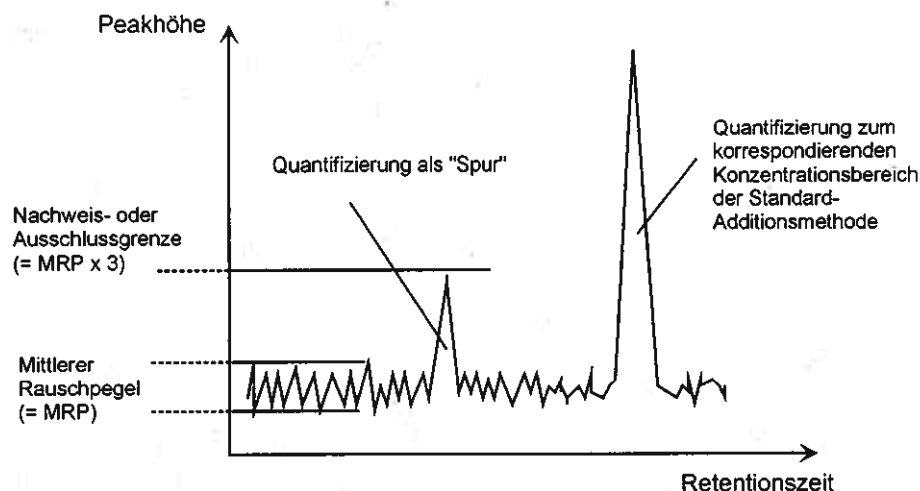


Abb. 1. Prinzip der Quantifizierung von positiv identifizierten Verbindungen

Vorkommen einiger flüchtiger organischer Verunreinigungen in Milch und Milchprodukten

Diese Untersuchung erstreckte sich auf pasteurisierte Vollmilch und thermisch vorbehandelte Milch (10 min/90 °C), die zur Herstellung von Joghurt verwendet wurde, sowie auf frisch fermentierte Milchprodukte und auf Käse. Bei den dabei berücksichtigten Komponenten handelt es sich um weit verbreitete chlorierte organische Substanzen, Monostyrol und Acetonitril. Diese wurden anhand ihrer Häufigkeit in der seit Jahren in der FAM untersuchten Milch und Milchprodukten ausgewählt. Deshalb hat diese Liste einen willkürlichen Charakter und kann in keinem Falle als umfassend betrachtet werden. Daneben werden die Ausführungen der hier vorgestellten Verbindungen mit einer Diskussion über Phthalatester und Chlorphenole ergänzt, bei denen es sich um weniger flüchtige organische Verbindungen handelt.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Bei den hier erfassten chlorierten Kohlenwasserstoffen handelt es sich um folgende Substanzen: Dichlormethan, Chloroform (Trichlormethan), 1,1,1-Tri-

chlorethan, Trichloreth(yl)en, Perchloreth(yl)en (Tetrachlorethylen), 1,4-Dichlorbenzol.

Linderer und *Guthy* (11) untersuchten mittels GC-Headspace-Analyse (ECD) den Einfluss von Reinigungslösungen auf den Gehalt verschiedener chlorierter organischer Verbindungen in Milch. Dabei fanden sie in Rohmilch aus Einzelgemelken, Hoftank und vor den Reinigungsversuchen Gehalte an Chloroform, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlormethan, Trichlorethylen und Perchlorethylen, die unter 1 µg/l lagen (Tabelle 2). In Milch wurden zudem verschiedene chlorierte Benzole im Mikrogrammbereich nachgewiesen (12).

Tabelle 2. Gehalte an chlorierten Verunreinigungen in Rohmilch (µg/l) (11)

Verunreinigung	Rohmilch aus		Rohmilch vor den Reinigungsversuchen		
	Einzelgemelk n = 6	Hoftank n = 4	Mittelwert n = 6	Minimum	Maximum
Chloroform	< 0,10	0,24	0,75	0,52	1,00
1,1,1-Trichlormethan	0,30	0,26	0,39	0,28	0,59
Tetrachlormethan	0,04	0,06	0,02	< 0,01	0,05
Trichlorethen	0,02	0,09	< 0,01		< 0,01
Tetrachlorethen	0,21	0,18	0,20	0,17	0,34

Während in gewöhnlicher pasteurisierter Milch nur Dichlormethan und Chloroform in Spuren, d.h. in Mengen von unter 1 µg/kg, nachgewiesen wurden, fanden sich in thermisch vorbehandelter Milch zur Herstellung frisch fermentierter Milchprodukte Spuren aller untersuchten Substanzen, 1,4-Dichlorbenzol auch in deutlich höheren Mengen (1–16 µg/kg) (Tabelle 3). Inwieweit die thermische Vorbehandlung einen Einfluss auf den Nachweis dieser Substanzen hat, konnte nicht ermittelt werden.

Unter den 39 untersuchten Reinstämmen aus 13 Species und Mischkulturen für die Herstellung von frisch fermentierten Milchprodukten fand sich ein Stamm von *Lactobacillus* (Lb.) *helveticus*, der eine signifikante Zunahme von 1,4-Dichlorbenzol gegenüber der Ausgangsmilch aufwies.

Frisch fermentierte Milchprodukte (Joghurt klassisch und mild, Bifidus-Produkte, klassische Sauermilch) zeigten keine signifikanten Zunahmen der untersuchten Substanzen (Tabelle 4). Im grossen und ganzen unterschieden sie sich – bezogen auf die untersuchten Verunreinigungen – nicht signifikant von der verwendeten Ausgangsmilch.

In den Käseproben fanden sich überall nur Spuren der untersuchten chlorierten Kohlenwasserstoffe (Tabelle 5). Einzig in einigen Emmentalerproben wurden Dichlormethan und 1,4-Dichlorbenzol in Konzentrationen zwischen 1 und 16 µg/kg gemessen. Dabei spielte die Zone der Probenahme (Zentrum oder Rand mit Rinde) keine Rolle. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass die untersuchten Substanzen aus der Milch stammen und nicht durch äussere Einflüsse wie Reifung oder Lagerung in das Produkt gelangen. Die gegenüber pasteurisierter Milch

Tabelle 3. Flüchtige organische Verunreinigungen in Vollmilch und Milch zur Herstellung von frisch fermentierten Milchprodukten

Milch- produkte	n	Dichlormethan		Chloroform		1,1,1-Trichlorethan		Trichlorethylen		1,4-Dichlorbenzol		Acetonitril		Monostyrol	
		µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.
past. VM, Joghurt- basis*	3/8	< 1	3	< 1	4	n. d.		n. d.		n. d.		< 16	1	< 1	4
	10/43	< 1	21	< 1	30	< 16	5	< 1	11	< 1	20	< 16	42	< 1	41
										1-16	11			1-16	2

n = Anzahl Proben; 1. Zahl Anzahl Chargen, 2. Zahl Mehrfachbestimmungen

n. d. = nicht detektierbar

* = Milch zur Herstellung von Joghurt: pasteurisierte Milch auf 90 °C während 10 min erhitzt (9)

pos. = Anzahl positiver Proben

Tabelle 4. Flüchtige organische Verunreinigungen in frisch fermentierten Milchprodukten (Joghurt, Acidophilus-Bifidus-Sauermilch, Sauermilch)

n	Dichlormethan		Chloroform		1,1,1-Trichlorethan		Trichlorethylen		1,4-Dichlorbenzol		Acetonitril		Monostyrol	
	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.
13/59	< 1	22	< 1	41	< 16	6	< 1	19	< 1	28	< 16	43	< 1	36
					16-32	1			1-16	28	16-32	8	1-16	14

Abkürzungen siehe Tabelle 3

Tabelle 5. Flüchtige organische Verunreinigungen in verschiedenen Käsen

Käsesorte	n	Dichlormethan		Chloroform		1,1,1-Trichlorethan		Trichlorethylen		1,4-Dichlorbenzol		Acetonitril		Monostyrol	
		µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.
Emmentaler	29	< 1	14	< 1	14	< 16	7	< 1	1	< 1	11	< 16	4	< 1	14
Gruyère	5	1-16	2	< 1	5	n. d.		n. d.		1-16	6	16-32	6	1-16	3
Appenzeller	2	< 1	2	n. d.		< 16	2	n. d.		< 1	1	16-32	4	< 1	2
Tête de Moine	4	< 1	1	n. d.		< 16	4	n. d.		< 1	2	16-32	1	< 1	1
andere	7	< 1	4	< 1	4	< 16	3	n. d.		< 1	1	16-32	4	< 1	4
		1-16	3	1-16	5	< 16	3	< 1	2	< 1	3	< 16	3	< 1	3
						16-32	2			1-16	1	16-32	2	1-16	1

Abkürzungen siehe Tabelle 3

Tabelle 6. Flüchtige organische Verunreinigungen in Wasser (Reinheitskontrolle des im Labor verwendeten Wassers)

Produkt	n	Dichlormethan		Chloroform		1,1,1-Trichlorethan		Trichlorethylen		1,4-Dichlorbenzol		Acetonitril		Monostyrol	
		µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.
entionisiert ¹	27	n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		< 16	3	n. d.	
entionisiert ²	6	n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.	
NaCl ges. ³	10	n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		< 16	9	< 16	10	n. d.	

¹ = Entionisiertes Wasser (Milli-Q-Qualität), zusätzlich 20 min ausgekocht (mit Antischaummittel)

² = Entionisiertes Wasser (Milli-Q-Qualität), zusätzlich 20 min ausgekocht (ohne Antischaummittel)

³ = Entionisiertes Wasser (Milli-Q-Qualität), heiss gesättigt mit NaCl zusätzlich 20 min ausgekocht

Abkürzungen siehe Tabelle 3

tendenziell leicht höheren Werte könnten durch die Aufkonzentration der Fettphase um den Faktor 8 bis 10 im Verarbeitungsprozess erklärt werden.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe konnten mit Ausnahme des 1,4-Dichlorbenzols weder in entionisiertem Wasser (inklusive Antischaummittel) noch in mit Natriumchlorid gesättigtem Wasser nachgewiesen werden (Tabelle 6).

Perchlorethylen, das anfangs der 80er Jahre ein ernstzunehmendes Problem darstellte (13), konnte mit der verwendeten Methode nur in einer Milchcharge in Spuren nachgewiesen werden.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe wurden bereits verschiedentlich in Käse nachgewiesen:

- Dichlormethan in Parmesan, Beaufort, Appenzeller (10) und Cheddar (14–16),
- Chloroform in Parmesan (in 21 von 21 Proben) (17), Cheddar (14, 15) und verschiedenen Käsesorten (18),
- Tetrachlormethan in Parmesan (in 15 von 21 Proben) (17), Cheddar (15) und in verschiedenen Käsesorten (18),
- 1,1,1-Trichlorethan in Parmesan, Fontina, Comté, Appenzeller (10), Cheddar (15) und verschiedenen Käsesorten (18),
- Trichlorethylen in Fontina (10), Cheddar (15), in verschiedenen Käsen (18),
- Perchlorethylen in verschiedenen Käsesorten (18),
- 1,4-Dichlorbenzol in Comté und Appenzeller (10) sowie
- Di- und Trichlorbenzol in spanischen Käsen (19). Ein Überblick über die gefundenen Gehalte einiger dieser Substanzen in Käse findet sich in Tabelle 7. Heikes (15) hat die gleichen flüchtigen Verunreinigungen auch in Milchpulver und sieben Butterproben nachgewiesen.

Chlorierte Phenole

In der hier durchgeführten Auswertung von Daten zu flüchtigen organischen Verunreinigungen wurden die chlorierten Phenole nicht eingeschlossen. Da in einer kürzlich erschienenen Publikation über deren Vorkommen in Käserinde berichtet wird (20), sollen die chlorierten Phenole in diesem Zusammenhang dennoch erwähnt werden.

Ausgangspunkt war dabei das Auftreten des Aromafehlers «phenolisch» oder «Zapfengeschmack» in Schmelzkäse, was auf hohe Konzentrationen an Trichlorphenolen, im speziellen an 2,4,6-Trichlorphenol, im Käse als Ausgangsmaterial zurückgeführt werden konnte. Daraufhin wurden 70 Käserinden und 7 Käse (Rinde wie auch Zentrum) auf das Vorkommen von Pentachlorphenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, 2,4,6- und 2,4,5-Trichlorphenol untersucht. Zwei Proben mit Fremdgeschmack in der Käserinde wiesen hohe Konzentrationen an Pentachlorphenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, 2,4,6- und 2,4,5-Trichlorphenol (zwischen 140 und 490 µg/kg) auf. Im weiteren wurde Pentachlorphenol in einer einzigen Probe in einer Konzentration von 19 µg/kg und in 16 Fällen in Konzentrationen unterhalb von 3 µg/kg, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol in 4 Proben in Konzentrationen von 24 bis 55 µg/kg und in weiteren 6 Proben unter 10 µg/kg, 2,4,6-Trichlorphenol in 16

Tabelle 7. Chlorierte Kohlenwasserstoffe in Käse

Käsesorte (Referenz-Nr.)	n	Dichlormethan		Trichlormethan		Tetrachlormethan		1,1,1-Trichlorethan		Trichlorethylen		Perchlorethylen		Dichlorbenzol	
		µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.	µg/kg	pos.
Parmesan (17)	21	1-16	1	0,04% ¹	21	0,40% ¹	15	16-32	1	n. d.		n. d.		1-16	1
Parmesan (10 [*])	1	n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.	
Mahon (10 [*])	1	n. d.		n. d.		n. d.		< 16	1	< 1	1	n. d.		< 1	1
Fontina (10 [*])	1	n. d.		1-16	1	n. d.		16-32	1	n. d.		n. d.		< 1	1
Comté (10 [*])	1	n. d.		1-16	1	n. d.		< 16	1	n. d.		n. d.		n. d.	
Beaufort (10 [*])	1	n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.		n. d.	
Greve Arvihco (unv.)	1	n. d.		n. d.		n. d.		< 16	1	< 1	1			n. d.	
Rothburger (unv.)	1	1-16	1	1-16	1	1-10	14	1-10	24	1-10	7	1-10	17	n. d.	
Cheddar (15)	2	52		63		10-100	5	10-100	11	10-100	25	10-100	7	n. d.	
verschiedene (18)	48			> 100	4	> 100		> 100		> 100	10				

1 % = Konzentration ausgedrückt in relativer %-Fläche (statt in µg/kg)

* = Die in der Referenz (10) angegebenen Messwerte wurden hier im Pseudo-SIM-Modus weiterverarbeitet und in µg/kg umgerechnet
(je nach Komponenten liegt die Nachweisgrenze bei 1 oder 16 µg/kg; siehe Text)

unv. = unveröffentlichte Messwerte

Abkürzungen siehe Tabelle 3

Proben (8 über 50 µg/kg) und 2,4,5-Trichlorphenol in 33 Proben (9 über 50 µg/kg) gefunden. In der Folge wurde noch Milch (in lyophilisierter Form) von drei Käsereien auf Trichlorphenole untersucht und 2,4,5-Trichlorphenolkonzentrationen von 15,5 bis 18,3 µg/kg festgestellt, nicht aber die anderen Chlorphenole. In je zwei Rahmproben von drei Käsereien waren gelegentlich Spuren der verschiedenen Chlorphenole vorhanden (20). In der Literatur finden sich wenige Angaben über die Konzentration der Milch an Chlorphenolen. *Bjerke* et al. (21) haben Untersuchungen zum «Carry over» vier verschiedener chlorphenolhaltiger Herbizide in Milch und Rahm durchgeführt und nach der Verabreichung von 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure an Kühe 2,4,5-Trichlorphenol in der Milch festgestellt. Auch *Harding* und *Morris* (22) fanden in Milch eine Chlorphenolkontamination.

Monostyrol

Monostyrol wurde in verschiedenen Proben von Milch, frisch fermentierten Milchprodukten und Käsen in Konzentrationen unter 16 µg/kg gefunden, jedoch nicht in entionisiertem Wasser und in mit NaCl gesättigtem Wasser (Tabellen 3–6). Frisch fermentierte Milchprodukte zeigen bei deutlich mehr Proben höhere Konzentrationen an Monostyrol als die zugehörige Ausgangsmilch. Trotzdem konnte statistisch gesehen in keinem der in Labor- und Praxisversuchen hergestellten Produkte eine signifikante Zunahme ermittelt werden.

Keine Überraschung waren die deutlich erhöhten Werte bei Naturejoghurt im Polystyrolbecher gegenüber den Labor- und Praxisproben im Glas. In einer, mit einer modifizierten dynamischen GC-MS-Dampfdruckanalyse, in der FAM durchgeführten Untersuchung (unveröffentlichte Resultate) über die maximale Lagerungszeit von Joghurt nature wurden im Kopfraum von sämtlichen ungeöffneten Joghurtbechern aus Polystyrol deutliche Monostyrolkonzentrationen gefunden, aber nie in denjenigen von ungeöffneten Joghurtbechern aus Glas (Abb. 2)*. Kaffeerahm wird oft in kleinen braunen oder weissen Kunststoffbechern aus Polystyrol serviert. Da Polystyrol immer noch Reste der geruchsaktiven Ausgangssubstanz Monostyrol enthält, ist es nicht überraschend, dass in Polystyrol abgepackten Kaffeerahmportionen diese Substanz nachgewiesen werden kann. In einer Untersuchung des Kantonalen Laboratoriums Bern (23) wurde in 8 Kaffeerahmproben aus solchen Bechern Monostyrol in Mengen von 12 bis 34 µg/kg nachgewiesen, in 7 Proben aus Braunglas oder Karton-Polyethylen dagegen nicht. Der Geschmack des Kaffeerahms wurde dadurch nicht beeinflusst.

In verschiedenen Käsen wie Parmesan (10), Comté (10, 24), Vacherin français (25), Mozzarella (26) und anderen Weichkäsen (27, 28) konnte Monostyrol bereits verschiedentlich in Spuren nachgewiesen werden. Nach *Gilbert* und *Startin* (29) war in Cottage cheese und Weichkäsen ein Monostyrolgehalt von 5, in Fruchtjog-

* Diese Untersuchung wurde damals nur im Kopfraum des Joghurtbeckers und nicht im Joghurt selber durchgeführt, damit die Note «frisch» (Acetaldehyd) besser charakterisiert werden konnte.

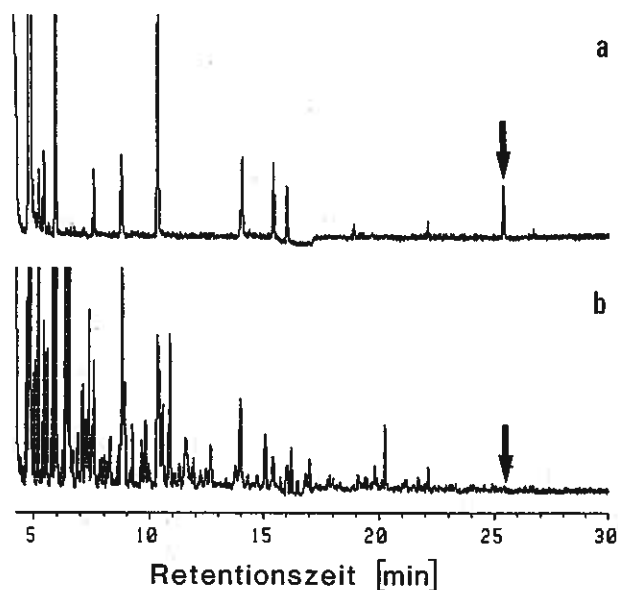


Abb. 2. Dynamische GC-MS-Dampfzellanalyse von Joghurt nature in Polystyrol- (a) und Glasbechern (b) Legende: ↓ = Monostyrol

ghurt von 4 und in Rahm von 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vorhanden. Dagegen stellten *Adda et al.* (30) in einem Weichkäse eine erstaunlich hohe Konzentration von 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ fest.

Acetonitril

Wie schon beim Monostyrol beobachtet, zeigt auch der Vergleich von thermisch vorbehandelter Milch und den daraus hergestellten Produkten, dass in einigen Produktproben deutlich höhere Konzentrationen an Acetonitril als in der Ausgangsmilch gemessen wurden. Bei den untersuchten Reinstämmen und Mischkulturen für die Herstellung von frisch fermentierten Milchprodukten konnten allerdings bis auf eine Ausnahme keine Hinweise auf eine statistisch signifikante Produktion von Acetonitril gefunden werden. Bei einem Reinstamm von *Lb. acidophilus* wurde eine signifikante Acetonitrilzunahme gegenüber der Ausgangsmilch beobachtet. Auch bei einem Versuch mit verschiedenen joghurtähnlichen Produkten wurde vorerst eine statistisch signifikante Zunahme des Acetonitrilgehalts festgestellt. Nachprüfungen in der verwendeten Milch (Blindwert) ergaben jedoch, dass der hier relativ breite Ethanolpeak den unmittelbar nachfolgenden Acetonitrilpeak überlagerte. In diesen Blindwerten wurde ohne Ausnahme das maskierte Acetonitril durch die Pseudo-SIM-Suche einwandfrei identifiziert und bestätigt. Das gefundene Acetonitril muss also aus der jeweils verwendeten Milch stammen. Auffallend dabei ist, dass in den Käseproben tendenziell mehr Acetonitril gefunden wurde als in Milch oder in frisch fermentierten Milchprodukten. Hier

könnte der gleiche Aufkonzentrierungseffekt wirksam sein, wie er schon bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen postuliert wurde.

In einer Untersuchung an 6 verschiedenen europäischen AOC-Käsen wurde Acetonitril in signifikanten Mengen in Parmesan und Appenzeller sowie als Spuren in Beaufort und Comté gefunden (10).

Phthalatester

Unter den in der vorliegenden Arbeit berücksichtigten Milchprodukten wurden keine Phthalatsäureester nachgewiesen, was auf die angewandte dynamische Dampfraumanalysemethode zurückzuführen sein könnte, da schwerflüchtige Komponenten mit geringerer Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Phthalate wurden jedoch bereits in Milch (31–33), Rahm, Butter (33) und Käse (31, 33) gefunden. *Petersen* (32) hat in 8 von 15 Milchproben noch Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) in Mengen über der Nachweisgrenze (50 bis 140 µg/l) gefunden, nachdem in Dänemark die Verwendung dieses Weichmachers für Milchleitungen bereits im August 1989 verboten worden war. DEHP wurde in roher Milch in einer Konzentration von 180 bis 280 µg/kg, in fettarmer Milch von < 10 bis 70 µg/kg und in verarbeiteter Milch von < 12 bis 90 µg/kg DEHP und 60 bis 320 µg/kg Gesamtphtalate gefunden, in spanischen bzw. englischen Rahmproben waren es 1930 µg/kg bzw. 600 bis 3000 µg/kg DEHP und 4000 bis 20 000 µg/kg Gesamtphtalate, in Milchprodukten auf der Handelsstufe < 10 bis 55 000 µg/kg DEHP mit einem maximalen Phthalatgehalt von 3000 µg/kg, und in Käse betrugen die höchsten Konzentrationen 17 000 µg/kg DEHP und 114 000 µg/kg Gesamtphtalate (33). *Cocchieri* (31) fand in 20 mit Plastik verpackten Käseproben im Mittel 1080 µg/kg (Maximum: 4570) und in 26 von 50 Milchproben 210 µg/kg DEHP (Maximum: 1200).

Ursprung der flüchtigen organischen Verunreinigungen in Milch und Milchprodukten

Abklärung einer eventuellen Laborkontamination

Der Ursprung der in dieser Arbeit beschriebenen organischen flüchtigen Verunreinigungen lässt sich aus dem zur Verfügung stehenden Zahlengut nicht ableiten. Um eine zuverlässige Interpretation der erhaltenen Resultate zu ermöglichen, musste unbedingt noch abgeklärt werden, ob Spuren in den Produkten durch Laborkontaminationen erzeugt wurden. Für die Probenaufbereitung wurden 4 bis 8 g Probenmaterial mit gesättigter Natriumchloridlösung auf 20 g ergänzt. Die leichtflüchtigen Substanzen wurden mit hochreinem Stickstoff ausgetrieben, auf Aktivkohle absorbiert, anschliessend thermisch desorbiert und durch GC-MS analysiert. Das verwendete Wasser, die gesättigte Natriumchloridlösung und das

Antischaummittel wurden auf die untersuchten Verunreinigungen getestet (Tabelle 6). In 3 von 27 Wasserproben wurden Spuren von Acetonitril gefunden. Wasserproben mit und ohne Zusatz von Antischaummittel zeigten keinen Unterschied. In gesättigter Solelösung wurden in allen 10 Proben Spuren von Acetonitril und in 9 von 10 Proben Spuren von 1,4-Dichlorbenzol gefunden. Diese Resultate lassen zwei Möglichkeiten zu. Entweder ist das verwendete Kochsalz kontaminiert oder beide Komponenten sind schon im Wasser vorhanden und werden durch den Aussalzungseffekt nachweisbar. In beiden Fällen würde man erwarten, dass in allen Lebensmittelproben Acetonitril und 1,4-Dichlorbenzol mindestens in Spuren nachgewiesen würden. Dies ist aber nicht der Fall. Beide Komponenten könnten allerdings bei der Verdünnung mit fetthaltigen Proben wie Milch oder Käse durch Diffusion in die Fettphase wieder unter die Nachweisgrenze fallen. Spuren von Acetonitril und 1,4-Dichlorbenzol könnten bei allen unseren Messungen also auch eine Laborkontamination darstellen*.

Die Möglichkeit einer Verunreinigung des Probenmaterials durch Verpackungsmaterial wurde ebenfalls geprüft, konnte jedoch in dieser Untersuchung nicht nachgewiesen werden.

Es ist bekannt, dass gewisse Substanzen wie Schwermetalle oder auch Perchlorethylen nur in geringen Konzentrationen aus den Futtermitteln in die Milch übergehen, da die Kuh den Grossteil dieser aufgenommenen Stoffe im Gewebe einlagert (Schwermetalle in Knochen; Perchlorethylen in fettreichen Geweben). Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen zu erwarten. Deshalb sind chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Milch nicht oder nur in geringen Konzentrationen nachweisbar. Dagegen können sie in gewissen Sauermilchprodukten bei mehreren Proben nachgewiesen werden. Ein vermehrtes Auftreten bei den Käsen kann mit der Aufkonzentrierung um den Faktor 8 gegenüber der Milch erklärt werden.

Allgemeine Betrachtungen

In der Literatur finden sich für den Ursprung der flüchtigen organischen Verbindungen einige Hinweise (3). Umweltverunreinigungen können als flüchtige organische Verbindungen, je nach ihrer Polarität und Flüchtigkeit, auf verschiedenen Wegen in den Stoffwechsel des Menschen gelangen (Abb. 3). Nichtpolare flüchtige Verbindungen können sich in der Luft verflüchtigen und werden inhaliert oder können Lebensmittel kontaminieren, während polare flüchtige eine grössere Affinität zu flüssigen Phasen aufweisen. So können letztere beispielsweise aus dem Boden in das Grundwasser ausgewaschen werden. Pflanzen nehmen neben den polaren auch weniger flüchtige Verbindungen aus dem Boden auf. Verunreinigte Pflanzen wie auch Trinkwasser werden als Lebensmittel direkt oder indirekt über das Vieh als tierische Lebensmittel vom Menschen verzehrt (34). Solche flüchtige organische Verbindungen werden dank ihrer Fettlöslichkeit auch als Lösungsmittel

* Acetonitril ist bei den hier berücksichtigten Verunreinigungen die einzige Substanz, die regelmässig in der FAM als HPLC-Eluent verwendet wird.

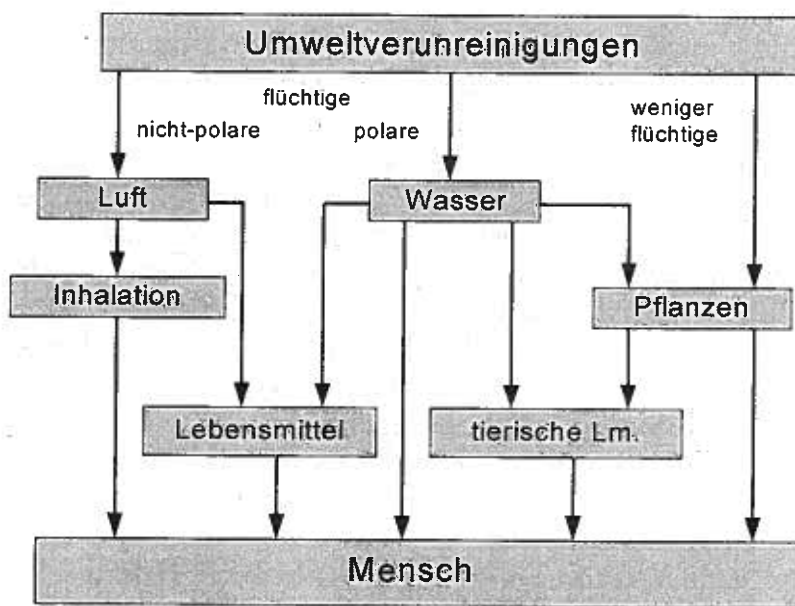


Abb. 3. Wege der Exposition von organischen flüchtigen Umweltverunreinigungen

eingesetzt, so dass sie dann auch durch verarbeitete (Kraft-)Futtermittel nach Verabreichung an Nutztiere bis in die Nahrungskette gelangen können. Daneben sind sie auch Bestandteile von Verpackungen, aus denen sie bei Kontakt in ein Lebensmittel migrieren können. Nicht auszuschließen ist, dass einige unter diesen Substanzen auch durch Mikroorganismen gebildet werden.

Luft

Grob et al. (35) haben gezeigt, dass in Luft vorhandenes Trichlorethylen, Perchlorethylen, Toluol und Benzol in Lebensmittel übertreten können. Wurden verschiedene Lebensmittel einer Luftkonzentration von $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dieser Substanzen ausgesetzt und dabei die Gleichgewichtskonzentrationen (d. h. maximal erreichbare Konzentrationen in Lebensmitteln bei einem bestimmten Gehalt in der Luft) bestimmt, so wurden in Butter, Rahm und Käse folgende Gehalte gefunden (Tabelle 8). Die Möglichkeit, dass auch andere chlorierte Kohlenwasserstoffe wie

Tabelle 8. Gehalt ($\mu\text{g}/\text{kg}$) an Trichlorethylen, Perchlorethylen (Tetrachlorethylen), Toluol und Benzol in Milchprodukten nach Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur mit einer Luftkonzentration von $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (35)

Milchprodukt	Trichlorethylen	Perchlorethylen	Toluol	Benzol
Butter	1300	3300	2200	900
Rahm (35% Fett)	1000	2500	1400	600
Schlagrahm	400	1100	800	300
Parmesan	700	1800	900	400
Tilsiter	500	1300	600	400

Dichlormethan, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan oder 1,4-Dichlorbenzol aus der Luft in ein Lebensmittel übergehen können, ist nicht von vornherein auszuschliessen, da diese Substanzen vorwiegend fettlöslich, aber in kleinsten Mengen immer noch gut wasserlöslich sind. Auch beim Perchlorethylen ist ein Übergang aus der Gasphase festzustellen. So haben *Pfannhauser* et al. (18) bei einem Perchlorethylengehalt von $8600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Gasphase nach 7 Tagen eine Konzentration von $410 \mu\text{g}/\text{kg}$ in Frischkäse und von $2060 \mu\text{g}/\text{kg}$ in Käse nachgewiesen. Da heute die Kontamination der Lebensmittel mit Perchlorethylen zum grossen Teil über die Luftverunreinigung verursacht wird, haben *Grob* et al. (36) gefordert, dass eher für die Luft Limiten anzusetzen sind als für Lebensmittel.

Daneben ist es durchaus möglich, dass noch andere Quellen in der Nähe von Lebensmitteln zu einer Verunreinigung beitragen können. Als ein solcher Fall kann hier das Beispiel des Auftretens von Aromafehlern bei Emmentaler erwähnt werden, die durch die Emission flüchtiger Substanzen aus einem Epoxiharzboden eines Reifungskellers verursacht wurden (37).

Wasser

In Trinkwasser können verschiedene dieser flüchtigen organischen Verunreinigungen nachgewiesen werden. Als Beispiele sind hier folgende Befunde aus den Jahresberichten der kantonalen Laboratorien der letzten Jahre zu erwähnen. Im Kanton Bern wurde das Trinkwasser aus 23 Grundwasserfassungen und 5 grösseren Wasserversorgungen auf DEHP untersucht. In 8 Trinkwasserproben war der DEHP-Gehalt unter $0,2 \mu\text{g}/\text{l}$ und in 20 zwischen $0,2$ bis $0,7 \mu\text{g}/\text{l}$ (38). Auch das Kantonale Laboratorium Basel-Land hat in den Jahren 1989 und 1991 das Trinkwasser auf flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe untersucht (39, 40). In 69 Proben wurde 1989 ein mittlerer Gehalt an Chloroform von $0,3$ (maximaler Wert $2,5$) $\mu\text{g}/\text{l}$, an 1,1,1-Trichlorethan von $0,4$ (maximaler Wert: $1,5$) $\mu\text{g}/\text{l}$, an Trichlorethylen von $0,3$ (maximaler Wert: $0,9$) $\mu\text{g}/\text{l}$ und an Perchlorethylen von $1,5$ (maximaler Wert: 8) $\mu\text{g}/\text{l}$ nachgewiesen. In 26 Proben wurde 1991 ein Gehalt an Perchlorethylen zwischen $0,3$ und $7 \mu\text{g}/\text{l}$ gemessen, einige Proben enthielten Spuren von Trichlorethylen (zwischen $0,5$ und $3,2 \mu\text{g}/\text{l}$) und von 1,1,1-Trichlorethan (zwischen $0,1$ und $0,8 \mu\text{g}/\text{l}$).

Über das Trinkwasser können Milch und Milchprodukte mit solchen flüchtigen organischen Verbindungen verunreinigt werden, sei es über das Tränkewasser für die Kühe oder beispielsweise bei der Verarbeitung von Milch zu Cottage cheese als Waschwasser des Bruchs.

Futtermittel

Das Vorkommen des Perchlorethylens in Milch wurde anfangs der 80er Jahre untersucht. Damals zeigte sich, dass das Perchlorethylen, das bei der Herstellung von Fleischmehl, Fleischknochenmehl und Knochenmehl als Fettlösungsmittel verwendet wurde, in Lebensmittel tierischer Herkunft übergehen kann. Nach Verabreichung von 100 mg Perchlorethylen in einem Milchviehfutter wurden in

der Abendmilch durchschnittlich 101 ± 60 und in der Morgenmilch 30 ± 9 $\mu\text{g/kg}$ Perchlorethylen nachgewiesen, was einer Übergangsrate von 1% entspricht (41). Zimmerli et al. (13) fanden 1983 in 43 Milchproben einen mittleren Perchlorethylengehalt von 10, in 23 Käseproben von 120 und in 16 Butterproben von 500 $\mu\text{g/kg}$. Die mittlere tägliche Aufnahme der Bevölkerung wurde damals auf etwa 160 μg geschätzt. Aufgrund der hier ermittelten Resultate für Milch und Käse dürfte heute die Perchlorethylenbelastung der schweizerischen Bevölkerung deutlich tiefer liegen.

Das Vorhandensein der chlorierten Phenole in Milch und Milchprodukten kann mit zwei unterschiedlichen Wegen erklärt werden. Die Bildung von 2,4,6-Trichlorphenol in Käse lässt sich auf die Verwendung von Javelwasser oder P₃-142 als Reinigungs- und Desinfektionsmittel von Käsebankungen zurückführen. Dabei reagiert aktives Chlor schon in niedrigen Konzentrationen und bei tiefen Temperaturen mit Phenol aus dem Lignin des Holzes spezifisch zum 2,4,6-Trichlorphenol. Diese Verbindung war während mehreren Monaten aus dem Holz in den reifenden Käse diffundiert und hatte sich dort angereichert (Bosset et al., persönliche Mitteilung). Das Vorkommen von 2,4,5-Trichlorphenol muss aufgrund der in der Käse-reimilch festgestellten Konzentrationen als Verunreinigung erklärt werden (20). Unter den verschiedenen möglichen Ursachen erweist sich der Abbau des Insektizids Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) als eine der wahrscheinlichsten. Denn aus dem Hexachlorcyclohexan entstehen durch Hydroxylierung unter anderem 2,3,4,6-Tetrachlorphenol und 2,4,5-Trichlorphenol (42). Dass Hexachlorcyclohexan im Pansen abgebaut wird, wurde bereits von Heeschen et al. (43) gezeigt.

Bildung durch Mikroorganismen

Mikroorganismen in fermentierten Milchprodukten sind durchaus in der Lage, auch an sich unerwartete Syntheseleistungen zu vollbringen. So haben beispielsweise Adda et al. (30) gezeigt, dass das in Weichkäse gefundene Styrol von *Penicillium caseicolum* gebildet werden kann, und nach Spinnler et al. (44) war die Styrolbildung von der Temperatur abhängig. In einem solchen Falle kann nicht von Verunreinigung, d. h. Umweltkontaminant, gesprochen werden.

Bei den untersuchten 39 Reinstämmen aus 13 Species konnten nur zwei Stämme ermittelt werden, die signifikante Zunahmen eines der untersuchten Stoffe gegenüber der verwendeten Ausgangsmilch aufwiesen. Ein Stamm von *Lb. helveticus* produzierte eine relative Zunahme von 1,4-Dichlorbenzol von 60%, ein Stamm von *Lb. acidophilus* eine solche von 40% bei Acetonitril. Beide Produktionen sind innerhalb des Experimentes zwar statistisch gut abgesichert ($P < 0,05$). Trotzdem sollten diese Befunde mit Vorsicht interpretiert werden. Die Ergebnisse stammen aus einer kleinen Stichprobe (3 parallele Ansätze mit je einer Dreifachbestimmung), und die Messunsicherheit im Bereich der Nachweisgrenze ist relativ gross. Weitere Versuchsreihen mit grösseren Stichproben und unter Verwendung optimaler Detektoren (ECD beziehungsweise NPD) sollten die hier präsentierten Ergebnisse überprüfen. In den Versuchen mit Mischkulturen für die Herstellung von frisch

fermentierten Milchprodukten wurde weder im Labor- noch im Praxisversuch eine signifikante Zunahme eines der untersuchten Stoffe festgestellt.

Migration aus der Verpackung

In Milchprodukten auftretendes Styrol muss jedoch auch als Verunreinigung angesehen werden, wie verschiedene Untersuchungen gezeigt haben. Als Beispiel kann dafür das Auftreten von Monostyrol aus Polyesterverpackungen in Kaffee-rahm (23) und in Rahm, Fruchtojoghurt und Weichkäsen (29) angeführt werden. Dabei ist die Migration aus der Verpackung vom Fettgehalt des Lebensmittels abhängig (45).

Die gleiche Feststellung muss auch für den Phthalatester, der bereits mehrfach in Milchprodukten gefunden wurde, gemacht werden. Für verpackte Lebensmittel kann eine Migration aus dem Verpackungsmaterial als mögliche Erklärung gegeben werden (46, 47). Di-(2-ethylhexyl)phthalat ist der meist verwendete Weichmacher für PVC. In Migrationsstudien, bei denen Milchleitungen mit unterschiedlichem DEHP-Gehalt im PVC (7, 8, 2, 40, 37 g DEHP/kg PVC) mit Milch in Kontakt gebracht wurden, konnte nach einem Tag ein DEHP-Gehalt von 1200 bis 1900 µg/l festgestellt werden (48).

Andere Quellen

Diese obenerwähnten Quellen sind als nicht umfassend zu bezeichnen. Die Anwendung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln bei Rohrmelkanlagen kann beispielsweise den Gehalt an Chloroform in Milch noch zusätzlich erhöhen, wie dies *Linderer* und *Guthy* (11) gezeigt haben. Wurde Rohmilch durch Rohrleitungen befördert, die zuvor mit einer Reinigungslösung von 5 g/l und Nachspülen gereinigt waren, erhöhte sich der Chloroformgehalt in der Milch von 0,75 auf ca. 1,5 µg/l, ohne vorheriges Nachspülen waren es mehr als 2 µg/l. Bei einer solchen zusätzlichen Belastung kann jedoch nicht mehr allein von einer Verunreinigung gesprochen werden.

Lebensmittelrechtliche Beurteilung von Verunreinigungen

Flüchtige organische Verbindungen können als nichtpolare Verbindungen in die Luft gelangen und so auch Lebensmittel kontaminieren. Die Lebensmittelkontrolle stösst dort an ihre Grenzen, wenn sie solche, über die Luft kontaminierte Lebensmittel beurteilen muss. So haben *Grob* et al. (35) am Beispiel des Perchlorethylens gezeigt, dass die strikte Einhaltung eines Lebensmitteltoleranzwertes bei perchlorethylenkontaminierten Lebensmitteln als undurchführbar eingeschätzt werden muss. Sie haben deshalb vielmehr einen Lufttoleranzwert gefordert.

Tabelle 9. Zugelassene Höchstkonzentrationen für verschiedene Fremdstoffe (Entwurf der Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln, 1993)

Fremdstoff	Lebensmittel	Toleranzwert µg/kg	Grenzwert µg/kg	Bemerkungen
Chlorierte Lösungsmittel				
Dichlormethan	allgemein (ausser Trinkwasser)	50		einzelne oder zusammen, ausgenommen Dichlormethan aus der Herstellung von Aromen aus natürlichen Aromaträgern
1,2-Dichlorethan	allgemein (ausser Trinkwasser)	100		
1,1-Dichloreth(yl)en	Trinkwasser		20	
1,2-Dichloreth(yl)en	Trinkwasser		30	
Halogenkohlenwasserstoffe, flüchtige	Trinkwasser		30	
	Trinkwasser	25	50	
Perchloreth(yl)en (Tetrachlorethen)	Trinkwasser	10		Summe, wenn Wasser gechlort Summe, ohne Tetrachlormethan, aus Umweltkontamination stammend bezogen auf Fett
Tetrachlormethan	tierische Fette	200		
1,1,1-Trichlorethan	Trinkwasser		40	
Trichloreth(yl)en	Trinkwasser		2	
Trichlormethan (Chloroform)	Trinkwasser		2000	
	Trinkwasser		70	
	Trinkwasser		200	

Die Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln schreibt für verschiedene der hier untersuchten organischen flüchtigen Verunreinigungen Toleranz- oder Grenzwerte vor (Tabelle 9). Diese sind vor allem für das Trinkwasser gültig. Beim Tetrachlorethen (Perchlorethylen) wird für tierische Fette ein Toleranzwert von 200 µg/kg, bezogen auf das Fett, angeführt.

Die in dieser Untersuchung in Milch, fermentierten Milchprodukten und Käse gefundenen Konzentrationen an organischen flüchtigen Verunreinigungen liegen deutlich unter diesen, auf Trinkwasser anwendbaren Toleranz- und Grenzwerten.

Schlussfolgerung

Diese Arbeit zeigt, dass die Konzentration dieser flüchtigen organischen Verbindungen in Milch und Milchprodukten im Bereich von 1 bis 20 µg/kg und somit nahe an der Nachweisgrenze der angewandten Methode liegt. Diese Werte befinden sich deutlich unter den Toleranz- und Grenzwerten der Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln. Aufgrund der sehr tiefen gemessenen Konzentrationen lässt sich sagen, dass ihr Vorhandensein für die Konsumenten im Moment keine akute Gefahr darstellt. Chlorierte organische Verbindungen aber kommen in der Natur nicht vor, unser Stoffwechsel ist nicht auf sie vorbereitet, und die Auswirkungen einer ständigen Einnahme von Spuren dieser Substanzen auf den Organismus sind wenig abgeklärt. Die Tatsache, dass in allen in dieser Studie untersuchten Produkten und auch in zahlreichen anderen Publikationen häufig solche Spuren gefunden wurden, zeigt, dass das Vorkommen dieser Substanzen ubiquitären Charakter aufweist. Ein Nahrungsmittel, in der heutigen Umwelt hergestellt, gelagert und transportiert, kann nicht unbelasteter sein als die Umgebung, in der es produziert wird. Das Beispiel der Reinigungslösungen zeigt, dass es nicht immer leicht ist, zwischen Verunreinigung und Rückständen in verarbeiteten Milchprodukten zu unterscheiden. Bei Analysen im Spurenbereich muss zudem zwingend auch das Risiko einer eventuellen Kontamination der Proben im Laboratorium in Betracht gezogen und sorgfältig abgeklärt werden. Dies besonders, wenn in benachbarten Laboratorien mit gleichen Substanzen gearbeitet wird.

Aufgrund der beschriebenen Besonderheit bei der Auswertung der Daten (Anwendung einer nichtoptimierten Analysenmethode) wie auch der relativ kleinen Probenanzahl kann diese Arbeit nicht als abschliessend taxiert werden. Weitere Untersuchungen mit einer grösseren Anzahl an Proben und bekannter Herkunft sollten Aufschluss darüber geben, ob es sich um ein Problem handelt, dem die Lebensmittelkontrolle mehr Aufmerksamkeit zu schenken hat. Dabei wäre es interessant, auch Rohmilch sowie biologisch-dynamisch produzierte Produkte in die Untersuchungen einzuschliessen.

Dank

Der Erstautor dankt dem Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) für einen Forschungsbeitrag, womit die Auswertung dieser Daten ermöglicht wurde.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Natur und die Konzentration einiger flüchtiger organischer Verunreinigungen (meist definiert als Substanzen, die bereits in der Umwelt vorhanden sind) untersucht, die oft in Milch und verschiedenen Milchprodukten nachgewiesen wurden. Eine dynamische Dampfraumanalyse wurde mit Hilfe einer gaschromatographischen Trennung und einer massenspektrometrischen Detektion ausgeführt. Die Datenauswertung erfolgte nachträglich mit einem Pseudo-SIM-Modus des TIC-Signals in der zur Verfügung stehenden Datenbank der FAM. Es wurde eine Quantifizierungsmethode verwendet, die auf der Additionstechnik beruht. Die behandelten Verunreinigungen gehören verschiedenen Stoffklassen an. Es wurden fünf chlorierte Kohlenwasserstoffe, halogenierte Phenolderivate wie auch Monostyrol und Acetonitril gefunden. Die nachgewiesenen Konzentrationen liegen nahe der Nachweisgrenze der verwendeten Methode. Phthalsäureester konnten wahrscheinlich wegen ihrer schwachen Flüchtigkeit nicht nachgewiesen werden. Diese flüchtigen organischen Verunreinigungen wurden bereits mehrmals in der Literatur beschrieben.

Résumé

Le présent travail est consacré à l'étude de la nature et de la concentration de quelques polluants organiques volatils (provenant de l'environnement) souvent mis en évidence dans le lait et les produits laitiers. A cette fin, on a utilisé une méthode d'analyse dynamique d'effluves avec une séparation par chromatographie gazeuse et une détection par spectrométrie de masse. L'exploitation des chromatogrammes a été effectuée «rétroactivement» en mode «pseudo-SIM» sur la base de banques de données de GC-MS (en mode TIC) de la FAM. La quantification des résultats a été effectuée par une technique d'ajouts standards. Les polluants considérés appartiennent à diverses classes de substances. Il s'agit de 5 composés chlorés, de quelques dérivés halogénés du phénol, du monostyrène et de l'acétonitrile. Les teneurs en ces composés se situent au voisinage des limites de détection analytique. Les esters de l'acide phthalique n'ont pas pu être mis en évidence en raison probablement de leur faible volatilité. Ces diverses substances ont été maintes fois décrites dans la littérature.

Summary

This study describes the identity and concentration of different volatile organic compounds frequently detected as environmental pollutants in milk and fermented milk products. The substances were analysed by a dynamic headspace GC-MS-method. Quantification was carried out by a standard addition method. The compounds were identified by comparing single ions from the total ion current with data held in a GC-MS library of the Federal Dairy Research Institute. Five chlorinated hydrocarbons, chlorinated phenol derivatives as well as monostyrene and acetonitrile were detected. Most of the compounds were present in the low

µg/kg range or in traces near the detection limit. Esters of phthalic acid were not detected, possibly due to their relatively low volatility. The findings were compared with literature data.

Literatur

1. NN: Monograph on residues and contaminants in milk and milk products. International Dairy Federation Special Issue 9101, 1-189 (1991).
2. NN: Schadstoffe, Verunreinigungen und EG-Hygienerichtlinie. Dt. Milchwirt. 39, 605-610 (1989).
3. Bloemen, H.J. and Burn, J.: Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment. Blackie Academic & Professional, Glasgow 1993.
4. Page, B.D., Conacher, H.B., Salminen, J., Nixon, G.R., Riedel, G., Mori, B., Gagnon, J. and Brousseau, Y.: Survey of bottled drinking water sold in Canada. Part 2. Selected volatile organic compounds. J. Ass. Off. Anal. Chem. Int. 76, 26-31 (1993).
5. Wallace, L.A.: VOCs and the environment and public health-exposure. In: Bloemen, H.J. and Burn, J., Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment, p. 1-24. Blackie Academic & Professional, Glasgow 1993.
6. Imhof, R.: Bildung von flüchtigen Aromakomponenten durch Starterorganismen und ihr Beitrag an das resultierende Aroma in frisch fermentierten Milchprodukten. Dissertation Universität Bern, 1994.
7. Imhof, R. and Bosset, J.O.: Quantitative GC-MS analysis of volatile flavour compounds in pasteurized milk and fermented milk products applying a standard addition method. Lebensm.-Wiss. u. -Technol. 27, 265-269 (1994).
8. Imhof, R., Glättli, H. and Bosset, J.O.: Volatile organic aroma compounds produced by thermophilic and mesophilic mixed strain dairy starter cultures. Lebensm.-Wiss. u. -Technol. in press.
9. Imhof, R., Glättli, H. and Bosset, J.O.: Volatile organic aroma compounds produced by thermophilic and mesophilic single strain dairy starter cultures. Lebensm.-Wiss. u. -Technol. 27, 442-449 (1994).
10. Bosset, J.O. and Gauch, R.: Comparison of the volatile flavour compounds of six European 'AOC' cheeses by using a new dynamic headspace GC-MS method. Int. Dairy J. 3, 359-377 (1993).
11. Linderer, M. und Guthy, K.: Untersuchungen zur Problematik von Rückständen in Milch nach Reinigungs- und Desinfektionsmassnahmen. Dt. Milchwirt. 45, 778-782 (1994).
12. Jan, J.: Chlorobenzene residues in market milk and meat. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 74, 420-425 (1983).
13. Zimmerli, B., Zimmermann, H. und Müller, F.: Perchlorethylen in Lebensmitteln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 73, 71-81 (1982).
14. Horwood, J.F.: Headspace analysis of cheese. Aust. J. Dairy Technol. 44, 91-96 (1989).
15. Heikes, D.L.: Purge and trap method for determination of volatile halocarbons and carbon disulfide in table-ready foods. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 70, 215-226 (1987).
16. Wood, A.F., Aston, J.W. and Douglas, G.K.: A cold-trap method for the collection and determination of headspace compounds from cheese. Austr. J. Dairy Technol. 49, 42-47 (1994).

17. Barbieri, G., Bolzoni, L., Careri, M., Mangia, A., Parolari, G., Spagnoli, S. and Virgili, R.: Study of the volatile fraction of Parmesan cheese. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 1170–1176 (1994).
18. Pfannhauser, W., Gombos, J. und Thaller, A.: Halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe in Lebensmitteln: Untersuchungen über Anreicherung und Gehalte in fetthaltigen Lebensmitteln. *Ernährung* **12**, 611–615 (1988).
19. Frutos, M. de, Sanz, J. and Martinez-Castro, I.: Characterization of artisanal cheeses by GC and GC/MS analysis of their medium volatility (SDE) fraction. *J. Agric. Food Chem.* **39**, 524–530 (1991).
20. Bosset, J.-O., Sieber, R. und Schmutz, F.: Über das Vorkommen von Chlorphenolen in Käserinde und deren Herkunft – eine Übersicht. *Schweiz. Milchwirt. Forsch.* **23**, 47–52 (1994).
21. Bjerke, E.L., Hermann, J.L., Miller, P.W. and Wetters, J.H.: Residue study of phenoxy herbicides in milk and cream. *J. Agric. Food Chem.* **20**, 963–967 (1972).
22. Harding, F. and Morris, J.L.: Chlorophenol taints in liquid milk. XX. Int. Dairy Congr. E, 117 (1978).
23. Müller, U.: Jahresbericht 1993. Kantonales Laboratorium Bern.
24. Dumont, J.P., Adda, J. et Rousseaux, P.: Exemple de variation de l'arôme à l'intérieur d'un même type de fromage: le Comté. *Lebensm.-Wiss. u. -Technol.* **14**, 198–202 (1981).
25. Dumont, J.P., Roger, S., Cerf, P. et Adda, J.: Etude des composés volatils neutres présents dans le vacherin. *Lait* **54**, 243–251 (1974).
26. Moio, L., Dekimpe, J., Etievant, P.X. and Addeo, F.: Comparison of the neutral volatile compounds in Mozzarella cheese made from bovine and water buffalo milk. *Ital. J. Food Sci.* **5**, 215–225 (1993).
27. Dumont, J.P., Roger, S. et Adda, J.: Etude des composés volatils neutres présents dans les fromages à pâte molle et à croûte lavée. *Lait* **54**, 31–43 (1974).
28. Dumont, J.P., Delespaul, G., Mignot, B. et Adda, J.: Influence des bactéries psychrotrophes sur les qualités organoleptiques de fromages à pâte molle. *Lait* **57**, 619–630 (1977).
29. Gilbert, J. and Startin, J.R.: A survey of styrene monomer levels in foods and plastic packaging by coupled mass spectrometry-automatic headspace gas chromatography. *J. Sci. Food Agr.* **34**, 647–652 (1983).
30. Adda, J., Dekimpe, J., Vassal, L. et Spinnler, H.E.: Production de styrène par *Penicillium camemberti* Thom. *Lait* **69**, 115–120 (1989).
31. Cocchieri, R.A.: Occurrence of phthalate esters in Italian packaged foods. *J. Food Protect.* **49**, 265–266 (1986).
32. Petersen, J.H.: Survey of di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizer contamination of retail Danish milks. *Food Addit. Contam.* **8**, 701–706 (1991).
33. Sharman, M., Read, W.A., Castle, L. and Gilbert, J.: Levels of di-(2-ethylhexyl)phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food Addit. Contam.* **11**, 375–385 (1994).
34. Kliest, J.J.G.: VOCs and soil pollution. In: Bloemen, H.J. and Burn, J., *Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment*, p. 202–236. Blackie Academic & Professional, Glasgow 1993.
35. Grob, K., Frauenfelder, C. and Artho, A.: Uptake by foods of tetrachloroethylene, trichloroethylene, toluene, and benzene from air. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **191**, 435–441 (1990).

36. Grob, K., Artho, A. und Egli, J.: Verunreinigung von Lebensmitteln mit Perchlorethylen aus der Luft: Begrenzung für die Luft statt für die Lebensmittel! Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 82, 56–65 (1991).
37. Bosset, J.O., Biedermann, R., Gauch, R. und Pfefferli, H.: Aromafehler in der Rinde von Emmentalerkäsen, verursacht durch die Emission flüchtiger Substanzen des Epoxiharz-bodens eines Reifungskellers. Schweiz. Milchwirt. Forsch. 22, 8–11 (1993).
38. Müller, U.: Jahresbericht 1988. Kantonales Laboratorium Bern.
39. Stutz, W.: Jahresbericht 1989. Kantonales Laboratorium Basel-Landschaft, Liestal.
40. Stutz, W.: Jahresbericht 1991. Kantonales Laboratorium Basel-Landschaft, Liestal.
41. Wanner, M., Lehmann, E., Morel, J. und Christen, R.: Der Übergang von Perchlorethylen aus dem Futter in die Milch. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 73, 82–87 (1982).
42. Portig, J.: Elimination von Hexachlorcyclohexan (HCH) durch Säugetiere. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. S. 108–118. Verlag Chemie, Weinheim.
43. Heesch, W., Nijhuis, H. und Blüthgen, A.: Untersuchungen zur Bedeutung des Um- und Abbaus von Hexachlorcyclohexan (HCH) im Milchtier und in der Umwelt für die HCH-Kontamination der Milch. Milchwissenschaft 35, 221–224 (1980).
44. Spinnler, H.E., Grosjean, O. and Bouvier, I.: Effect of culture parameters on the production of styrene (vinyl benzene) and 1-octene-3-ol by *Penicillium caseicolum*. J. Dairy Res. 59, 533–541 (1992).
45. O'Neill, E.T., Tuohy, J.J. and Franz, R.: Comparison of milk and ethanol/water mixtures with respect to monostyrene migration from a polystyrene packaging material. Int. Dairy J. 4, 271–283 (1994).
46. Page, B.D. and Lacroix, G.M.: Studies into the transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminate to butter and margarine. Food Addit. Contam. 9, 197–212 (1992).
47. Gilbert, J., Castle, L., Jickells, S.M., Mercer, A.J. and Sharman, M.: Migration from plastics into foodstuffs under realistic conditions of use. Food Addit. Contam. 5, 513–523 (1988).
48. Ruuska, R.M., Korkeala, H., Liukkonen-Lilja, H., Suortti, T. and Salminen, K.: Migration of contaminants from milk tubes and teat liners. J. Food Protect. 50, 316–320 (1987).

Dr. René Imhof
 Roland Gauch
 Dr. Robert Sieber
 Dr. Jacques Olivier Bosset
 Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
 CH-3097 Liebefeld-Bern

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

It is well known that this function is the arctangent function, i.e. $f(x) = \arctan x$. The main result of this part is the following theorem:

Theorem 1. Let $f(x)$ be the function defined by the equation (1). Then for any $x \in \mathbb{R}$ the following inequality holds:

$$|f(x)| \leq \frac{1}{2} \ln(1+x^2)$$

The proof of this theorem is given in the next section. The second part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $g(x)$ defined by the equation

$$g(x) = \int_0^x \frac{t}{1+t^2} dt$$

It is well known that this function is the function $g(x) = \frac{1}{2} \ln(1+x^2)$. The main result of this part is the following theorem:

Theorem 2. Let $g(x)$ be the function defined by the equation (2). Then for any $x \in \mathbb{R}$ the following inequality holds:

$$|g(x)| \leq \frac{1}{4} \ln(1+x^2)$$

The proof of this theorem is given in the next section. The third part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $h(x)$ defined by the equation

$$h(x) = \int_0^x \frac{t^2}{1+t^2} dt$$

It is well known that this function is the function $h(x) = \frac{1}{2} \ln(1+x^2) - \frac{x^2}{2(1+x^2)}$. The main result of this part is the following theorem:

Theorem 3. Let $h(x)$ be the function defined by the equation (3). Then for any $x \in \mathbb{R}$ the following inequality holds:

$$|h(x)| \leq \frac{1}{6} \ln(1+x^2)$$

The proof of this theorem is given in the next section. The fourth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $k(x)$ defined by the equation

$$k(x) = \int_0^x \frac{t^3}{1+t^2} dt$$

It is well known that this function is the function $k(x) = \frac{1}{4} \ln(1+x^2) - \frac{x^2}{4(1+x^2)}$. The main result of this part is the following theorem: