

Spis treści

Wykaz oznaczeń.....	5
1. Zagadnienie w świetle piśmiennictwa.....	7
1.1. Wprowadzenie.....	7
1.2. Budowa i właściwości fizyczne, chemiczne oraz toksykologiczne polichlorowanych bifenyli.....	7
1.3. Źródła PCB w żywności pochodzenia zwierzęcego.....	20
1.4. PCB w mleku i wybranych produktach mleczarskich.....	23
1.4.1. Wprowadzenie.....	23
1.4.2. Mleko oraz produkty przeznaczone dla małych dzieci i niemowląt (modyfikowane mleko w proszku).....	26
1.4.3. Produkty mleczarskie.....	29
1.5. Uregulowania prawne dotyczące zapewnienia bezpieczeństwa żywności obejmujące PCB.....	32
1.6. Biodegradacja polichlorowanych bifenyli.....	35
2. Hipotezy i cele pracy.....	37
3. Materiał i metody.....	39
3.1. Wprowadzenie.....	39
3.2. Charakterystyka materiału badawczego.....	39
3.2.1. Mleko surowe.....	39
3.2.2. Jogurt, śmietana, twaróg.....	40
3.2.3. Sery podpuszczkowe twarde.....	42
3.2.4. Masło i produkty masłopodobne.....	43
3.2.5. Produkty tłuszczowe mieszane oraz tłuszcze roślinne do smarowania.....	44
3.2.6. Modyfikowane mleko w proszku przeznaczone dla niemowląt i małych dzieci.....	45
3.2.7. Materiał pobrany w trakcie procesu technologicznego.....	47
3.3. Zastosowane metody analityczne.....	52
3.3.1. Badania wstępne dotyczące wyboru metodyki oznaczania wskaźnikowych, non- i mono- <i>orto</i> kongenerów PCB w mleku i jego przetworach.....	52
3.3.2. Procedura analityczna zastosowana do analiz.....	63
3.3.3. Analiza statystyczna wyników.....	66
4. Wyniki i dyskusja.....	67
4.1. Kongenery PCB w mleku surowym i produktach mleczarskich.....	67
4.1.1. Wprowadzenie.....	67
4.1.2. Mleko surowe.....	67
4.1.3. Produkty mleczarskie.....	71
4.2. Wpływ zabiegów technologicznych stosowanych w mleczarstwie na zmiany zawartości dl-PCB w produktach gotowych.....	84
4.2.1. Masło ekstra.....	84
4.2.2. Miks tłuszczowy.....	88
4.2.3. Śmietanka pasteryzowana homogenizowana 18-proc.....	91

4.2.4. Twaróg tłusty.....	94
4.2.5. Mleko w proszku pełne.....	97
4.2.6. Wpływ kultur bakteryjnych na zmiany zawartości PCB w jogurcie — alternatywne sposoby redukcji tych związków w produktach mlecznych.....	104
4.3. Szacowanie ryzyka zdrowotnego związanego z obecnością kongenerów PCB w żywności.....	109
5. Podsumowanie i wnioski.....	117
Aneks.....	121
Literatura.....	149
Spis tabel.....	167
Spis rysunków.....	171
Summary.....	172
Zusammenfassung.....	177

5. Podsumowanie i wnioski

Szacując ryzyko zdrowotne związane z konsumpcją mleka i innych artykułów mleczarskich, stwierdzono, że zawartości analizowanych PCB kształtowały się poniżej dopuszczalnej granicy 3 pg-TEQ/g lipidów i przy obecnym poziomie konsumpcji są bezpieczne pod względem zdrowotnym, a ich pobranie z analizowaną żywnością pochodzenia mlecznego jest znacznie mniejsze niż tolerowane dzienne pobranie (TDI). Suma ndl-PCB w mleku surowym z obszaru Polski przeznaczonym do przetwórstwa kształtowała się znacznie poniżej dopuszczalnego limitu 40 ng/g lipidów. W pozostałych produktach istotnie ($p < 0,05$) większą średnią zawartość sumy kongenerów wskaźnikowych zanotowano w serach podpuszczkowych twardych wędzonych (9,51 ng/g lipidów) oraz niewędzonych (7,57 ng/g lipidów).

Porównując średnie zawartości non- i mono-*orto* kongenerów PCB w badanych produktach, wyrażone w postaci równoważników toksyczności TEQ, stwierdzono istotnie większą ($p < 0,05$) wartość TEQ dla masła (1,78 pg-TEQ/g lipidów), natomiast średnie uzyskane dla pozostałych artykułów kształtowały się poniżej 1 pg-TEQ/g lipidów. W przypadku margaryn i miksów w około 50% asortymentu stwierdzono jednak przekroczenie maksymalnej dopuszczalnej zawartości 0,75 pg-TEQ/g lipidów, obowiązującej dla olejów i tłuszczów roślinnych, uzyskując średnią wartość 0,84 pg-TEQ/g lipidów. Biorąc pod uwagę mleko modyfikowane przeznaczone dla niemowląt i małych dzieci, notowano istotnie niższe ($p < 0,05$) zawartości, w zakresie 0,0049—0,143 pg-TEQ/g lipidów (odpowiednio, 0,00017—0,0046 pg-TEQ/g produktu gotowego do spożycia przy dopuszczalnej zawartości dl-PCB 0,1 pg-TEQ/g).

Badając wpływ procesów technologicznych na zmiany pozostałości dl-PCB w wybranych produktach mleczarskich, stwierdzono istotne ($p < 0,05$) zmiany zawartości zarówno non-, jak i mono-*orto* kongenerów w toku produkcji, przy czym korelowały one silnie dodatnio ze zmianą zawartości tłuszczu w mokrej masie surowców, półproduktów i produktów końcowych. Również korelacje zmian lipidów i dl-PCB w lipidach podczas produkcji masła ekstra, miksów tłuszczowego oraz twarogu tłustego były dla wielu kongenerów silne, ale ujemne. Natomiast w przypadku produkcji śmietanki homogenizowanej pasteryzowanej oraz mleka w proszku uzyskano słabe współzależności lub ich nie stwierdzono.

Konsekwencją zmian poszczególnych kongenerów w procesie produkcyjnym były zmiany równoważnika toksyczności TEQ. Dla wszystkich analizowanych produktów zanotowano spadek TEQ, przy czym najmniejszy, 17-proc., w twarogu tłustym, a największy, 29-proc., w miksie tłuszczowym i śmietance. Powyższe zmiany, mimo iż istotne statystycznie ($p < 0,05$), nie były na tyle duże, aby zapewnić bezpieczeństwo konsumentom, gdy do produkcji trafi mleko surowe o wyższej zawartości tych związków. Wówczas ubytek badanych związków w toku produkcji może być niewystarczający. Powinno się więc zwrócić większą uwagę na prowadzenie na szerszą skalę wstępnej kontroli mleka surowego jako surowca startowego do produkcji przetworów mlecznych.

Ponadto zaobserwowano również silne korelacje ujemne pomiędzy kwasowością a zawartością kongenerów dl-PCB w mokrej masie masła ekstra ($-0,956$ — $-0,889$) oraz słabsze w przypadku miksów tłuszczowego ($-0,985$ — $-0,577$), a także mocne współzależności dodatnie odnoszące się do produkcji twarogu tłustego i mleka w proszku. Biorąc pod uwagę zmiany związków dl-PCB w lipidach wraz z kwasowością, stwierdzono silne korelacje ujemne podczas produkcji śmietanki homogenizowanej pasteryzowanej i twarogu tłustego, w przypadku zaś miksów tłuszczowego i mleka w proszku nie zanotowano żadnych zależności bądź bardzo słabe.

Analizując zmiany zawartości kongenerów PCB podczas procesu technologicznego produkcji jogurtów, stwierdzono, że żaden badany związek nie uległ całkowitej biodegradacji pod wpływem kultur bakterii fermentacji mlekowej stosowanych przy produkcji jogurtów, przy czym we wszystkich produktach wystąpił znaczny wzrost zawartości kongenerów PCB 28 (43—73%) i PCB 77 (do 17%) w stosunku do mleka przy jednoczesnym spadku zawartości pozostałych analizowanych związków. W wyniku zastosowania szczepionek kultur bakteryjnych notowano obniżenie równoważnika toksyczności jogurtów w porównaniu z mlekiem wyjściowym, przy czym maksymalny po zastosowaniu szczepionki A.B.T. (49,5%). Największa redukcja badanych związków w napoju fermentowanym ze szczepionką A.B.T. mogła być spowodowana obecnością 2 szczepów probiotycznych: *Lactobacillus acidophilus* i *Bifidobacterium sp.* Wyniki dotyczące wpływu szczepionek jogurtowych na zmiany zawartości PCB podczas produkcji jogurtów winny być potraktowane jako pilotażowe, wskazujące jednak nowy kierunek badań mogący przyczynić się do poprawy jakości fermentowanych artykułów mleczarskich pod względem ryzyka narażenia na trwałe zanieczyszczenia organiczne.

Weryfikacja postawionych hipotez pozwoliła sformułować następujące wnioski końcowe:

1. Analizowane produkty mleczne, w tym mleko z województwa zachodniopomorskiego i kilku innych rejonów Polski, pomimo obecności związków należących do trwałych zanieczyszczeń organicznych, ndl- oraz dl-PCB, nie stwarzały zagrożenia zdrowotnego dla konsumentów.

2. Spożywanie miksów i margaryn dostępnych w Polsce może przyczynić się do nadmiernego narażenia konsumentów, gdyż w ponad połowie badanego asortymentu tych produktów stwierdzono przekroczenie maksymalnej dopuszczalnej zawartości 0,75 pg-TEQ/g lipidów, obowiązującej dla olejów i tłuszczów roślinnych.

3. Mleko modyfikowane dla niemowląt i małych dzieci dostępne na zachodniopomorskim rynku charakteryzowało się bardzo niskim równoważnikiem toksyczności (TEQ_{PCB}) i pod względem zawartości związków PCB nie stwarzało zagrożenia zdrowotnego dla najmłodszych konsumentów. Oznacza to, że przy diecie dziecka opartej wyłącznie na badanych pokarmie

mlecznym dopuszczalna wartość TWI (14 pg-TEQWHO/FAO/kg masy ciała/tydzień) nie zostaje przekroczona, osiągając maksymalnie 1/4 dawki tolerowanej.

4. Istotne ubytki większości kongenerów PCB w lipidach, występujące na poszczególnych etapach cykli technologicznych produkcji badanych artykułów mleczarskich, powodowały spadek równoważnika toksyczności TEQ — od 17% w twarogu tłustym do 29% w miksie tłuszczowym i śmietance homogenizowanej pasteryzowanej.

5. Biorąc pod uwagę bezwzględne wartości zmian TEQ w lipidach oraz kwasowości w toku produkcji, zauważono, że zależności te kształtowały się różnie dla poszczególnych produktów. Dla produkcji masła ekstra oraz twarogu tłustego stwierdzono silne współzależności dodatnie ze zmianą kwasowości w procesie ($r = 0,70$ — $0,96$). Natomiast w toku produkcji śmietanki homogenizowanej pasteryzowanej wraz ze wzrostem kwasowości następował istotny spadek równoważnika toksyczności ($r = -0,95$). W przypadku miksu tłuszczowego oraz mleka w proszku powyższe zależności były słabe lub nie występowały.

6. Szczepionki jogurtowe okazały się skutecznym narzędziem obniżania równoważnika toksyczności jogurtów w porównaniu z mlekiem wyjściowym. Obecność w szczepionce jogurtowej A.B.T. dodatkowych 2 szczepów probiotycznych, *Lactobacillus acidophilus* i *Bifidobacterium sp.*, była prawdopodobnie przyczyną największej skuteczności tej szczepionki w obniżaniu wartości równoważnika toksyczności (TEQ_{PCB}) w jogurtach, prawie o 50%.

7. Zastosowanie którejkolwiek z 4 badanych kultur fermentacji mlekowej przy produkcji jogurtów nie zapewnia całkowitej biodegradacji żadnego z badanych kongenerów PCB. Przyczyniają się one do wyraźnego obniżenia zawartości większości badanych kongenerów PCB w produktach końcowych przy jednoczesnym wyraźnym wzroście zawartości PCB 28 i PCB 77, które mogą być produktami degradacji bardziej schlorowanych kongenerów.

Study of PCB congeners presence in milk and dairy products in relation to health hazards and the influence of technological process on the levels of these compounds

Summary

Dairy products are a valuable component of human diet recommended by dieticians, constituting 27—30% of total foods. However, based on literature, it is possible to note their tendency for accumulating harmful compounds. A special concern is the presence of compounds belonging to the group of persistent organic pollutants, amongst others, polychlorinated biphenyls (PCB) which may create serious health hazard for consumers due to their lipophilic character, high stability and toxicity. Particular attention should be drawn to an increased risk group — babies and young children.

As indicated by research carried out by many authors, these compounds are common in raw milk, and also in its products. Therefore, to supply the consumers with food of the lowest possible level of pollutants, it is very important to correctly estimate the influence of dairy production technological processes on changes in the levels of toxic PCB congeners.

The research carried out in this study comprised two essential parts. The first, introductory part of the research was to monitor the content of non-dioxin-like congeners (ndl-PCB) and dioxin-like ones (dl-PCB) in raw milk designated for the food industry and in dairy products with the main emphasis on infant and follow-on formulae, and also for comparison in some products of the fat industry.

To achieve that, the level of pollution with harmful PCB congeners was measured in dairy products available in Poland with the main emphasis placed on dairy products designated for babies and young children. The health hazard assessment was also carried out, based on PCB residues in the tested foods with consideration of ndl-PCBs (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180) and dl-PCBs: non-*ortho* (PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169) and mono-*ortho* (PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 156, PCB 157).

The second, fundamental part of the study was focused on the influence of technological processes in the dairy industry on changes in dl-PCB contents. These changes were assessed by collecting research material directly from production lines in industrial environments in 3 dairy plants. Additionally, a model experiment was carried out in laboratory environment, to assess whether bacterial cultures used in yoghurt production influence biodegradation of PCB congeners.

The tests included the analysis of changes in contents of dl-PCB (IUPAC number: PCB 81, PCB 77, PCB 114, PCB 105, PCB 126, PCB 156, PCB 157, PCB 169) during the production of selected dairy products and the assessment of influence of the applied technological processes on the change in PCB contents in these products. Values of TEQ_{PCB} were determined with the use of 9 dioxin-like PCB congeners, based on TEF_{2005} factors (Van den Berg and al. 2006).

The quality assessment of examined foods was carried out based on binding legal provisions related to dl-PCB and ndl-PCB (Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 and Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011)

The analyses were carried out with the use of capillary gas chromatography linked to mass spectrometry using the GC MS HP 6890/5973 instrument with installed HP-5 MS column (60 m×230 µm×0.25 µm).

When assessing health hazard related to the consumption of milk and other dairy products, it was found that the content of the examined PCBs was below the acceptable limit of 3 pg-TEQ/g lipids and at the present level of consumption, it is safe to use them with regard to health, and their intake with the examined dairy food is well below the tolerated daily intake (TDI). The amount of ndl-PCBs in raw milk designated for industrial purposes from the area of Poland is significantly below the acceptable limit of 40 ng/g lipids. In the other products, significantly ($p < 0.05$) larger average total content of indicative congeners were noted in smoked hard rennet cheeses (9.51 ng/g lipids) and non-smoked ones (7.57 ng/g lipids).

When comparing average contents of non- and mono-*ortho* PCB congeners in the tested products, expressed in the form of toxicity equivalent TEQ, it was found that TEQ for butter was significantly higher ($p < 0.05$) (1.78 pg-TEQ/g lipids) while the averages obtained for the remaining articles were below 1 pg-TEQ/g lipids. In case of margarine and mixes in approximately 50% of the range, it was found that the maximum accepted contents of 0.75 pg TEQ/g lipids, binding for oils and plant fats, were exceeded, reaching the mean value of 0.84 pg-TEQ/g lipids. Taking into consideration infant and follow-on formulae, significantly lower contents ($p < 0.05$) were noted in the range of 0.0049—0.143 pg-TEQ/g lipids (equivalent to 0.00017—0.0046 pg-TEQ/g of product ready for consumption, while the acceptable dl-PCB content is 0.1 pg-TEQ/g).

When examining the influence of technological processes on changes in dl-PCB residue in selected dairy products, significant ($p < 0.05$) changes in contents of both non- and mono-*ortho* PCB congeners during production were noted, and they were strongly positively correlated with the change in lipid contents in wet mass of raw materials, half products and end products. Also the correlation of lipid changes and dl-PCBs in lipids during production of butter extra, fat mix and full fat cottage cheese were strong for many congeners but negative, whereas during production of homogenized pasteurised cream and powdered milk only weak correlations were noted or there were none at all.

Changes in toxicity equivalent TEQ were the consequence of changes in concentrations of each congener during the production process. Reduction of TEQ was noted for all analysed products, the lowest of 17% in full fat cottage cheese, and the highest of 29% in fat mix and cream. It was acknowledged that the above changes, although statistically significant ($p < 0.05$), would not ensure safe products for consumers if the milk used for their production has a higher content of these compounds. In such a case, the reduction of the tested compounds during the technological process may not be sufficient. Therefore more attention should be paid to a wider preliminary control of raw milk as a raw material for the production of dairy products.

When analysing correlations between acidity and dl-PCB congeners content during production, a strong negative correlation in wet mass of butter extra was noted (−0.956—−0.889) a little less strong for fat mix (−0.985—−0.577) and strong positive correlations during production of full fat cottage cheese and

powdered milk. Taking into account the changes of dl-PCB compounds in lipids together with acidity, strong negative correlations were noted during production of homogenized, pasteurised cream and full fat cottage cheese but in cases of fat mix or powdered milk, no or only very weak correlations were noted. Taking into account the absolute values of TEQ changes in lipids and acidity during production of extra butter and full fat cottage cheese, strong positive correlations were noted with change of acidity during the process ($r = 0.70$ — 0.96). And during production of homogenised, pasteurised cream together with the increase in acidity, significant decreases in toxicity equivalent were noted ($r = -0.95$). In case of fat mix and powdered milk, the above correlations were weak or not present at all.

Yoghurt starter cultures turned out to be an effective tool in decreasing the toxicity equivalent of yoghurts in comparison to the starting milk. The presence of additional two starter cultures of probiotic bacteria *Lactobacillus acidophilus* and *Bifidobacterium sp.* in A.B.T Abias yoghurt starter culture was likely the reason of the highest efficiency of this culture to reduce the value of toxicity equivalent (TEQ_{PCB}) in yoghurts by nearly 50%. However, the use of any of the four tested milk fermentation cultures for the production of yoghurts and probiotic drinks does not ensure a complete biodegradation of any of the tested PCB congeners. They contribute to a distinct reduction in the contents of the tested PCB congeners in the end products, with simultaneous distinct increase in PCB 28 and PCB 77, which may result from the degradation of more chlorinated congeners.

The results related to the influence of yoghurt starter cultures on changes of PCB contents during production of yoghurts should be treated as a pilot study, showing a new direction of research, leading to an improvement in the quality of fermented dairy products in the area of exposure hazard to persistent organic pollutants.

Studie zum Vorkommen von PCB-Kongeneren in Milch und Milchprodukten im Hinblick auf gesundheitliche Risiken und zum Einfluss des Produktionsprozesses auf Konzentration der Verbindungen

Zusammenfassung

Milchprodukte bilden einen wertvollen und von Ernährungswissenschaftlern empfohlenen Bestandteil der menschlichen Ernährung, der 27—30% aller Lebensmittel ausmacht. Die einschlägige Fachliteratur weist jedoch auf eine Tendenz zur Kumulation chemischer Schadstoffe in den Erzeugnissen hin. Besonders besorgniserregend ist das Vorkommen von Verbindungen, die zu persistenten organischen Schadstoffen gezählt werden und zu denen unter anderem polychlorierte Biphenyle (PCB) gehören, die aufgrund ihrer Lipophilie, der hohen Beständigkeit und Toxizität eine Gefahr für die Gesundheit der Verbraucher darstellen können. Besonders viel Aufmerksamkeit muss auf die Gruppe mit erhöhtem Risiko gerichtet werden, die Säuglingen und Kleinkinder bilden.

Wie Untersuchungen mehrerer Autoren gezeigt haben, kommen die Verbindungen allgemein sowohl in Rohmilch, als auch in Milcherzeugnissen vor. Um den Verbrauchern möglichst schadstofffreie Lebensmittel sicherzustellen, muss man daher den Einfluss von Prozessen der Produktion von Milcherzeugnissen auf den Gehalt an den toxischen PCB-Kongeneren bestimmen.

Die für die Zwecke der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen umfassten zwei Grundteile. Den ersten, vorbereitenden Teil machte die Überwachung des Gehalts an nicht-dioxinähnlichen (ndl-PCB) und dioxinähnlichen Kongeneren (dl-PCB) von für eine industrielle Verarbeitung bestimmter Rohmilch, von Milcherzeugnissen mit besonderer Berücksichtigung modifizierter Säuglingsmilch sowie vergleichshalber von einigen Produkten der Fettindustrie aus.

Für diesen Zweck wurden Untersuchungen zum Grad der Verunreinigung von in Polen erhältlichen Milcherzeugnissen mit schädlichen polychlorierten Biphenylen mit besonderer Berücksichtigung von für Säuglinge und Kleinkinder bestimmten Milchprodukten angestellt. Es wurde auch eine Bewertung des gesundheitlichen Risikos durch PCB-Restmengen in untersuchten Lebensmitteln mit Einbeziehung der ndl-PCB (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180), der non-*ortho* dl-PCB (PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169) und mono-*ortho* dl-PCB (PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 156, PCB 157) durchgeführt.

Der zweite, wichtigste Teil der Untersuchungen umfasste dagegen eine Analyse des Einflusses von in der Milchwirtschaft verwendeten Produktionsprozessen auf Änderungen des Gehalts an dl-PCB-Kongeneren. Die Änderungen wurden bei der Entnahme des Untersuchungsmaterials berücksichtigt, die direkt an Fertigungsstraßen unter industriellen Bedingungen in drei Milchverarbeitungsbetrieben vorgenommen wurde. Zusätzlich nahm man auch einen Versuch vor, im Labormaßstab im Rahmen eines Modellexperiments zu beurteilen, wie sich die bei der Joghurtproduktion eingesetzten Bakterienkulturen auf die Biodegradation der PCB-Kongeneren auswirken.

Die Untersuchungen umfassten eine Analyse von Änderungen des Gehalts an dl-PCB (nach IUPAC-Nummern: PCB 81, PCB 77, PCB 114, PCB 105, PCB 126, PCB 156, PCB 157, PCB 169) bei der Produktion verschiedener Milcherzeugnisse und eine Beurteilung des Einflusses der vorgenommenen Produktionsmaßnahmen auf Änderungen des PCB-Gehalts der Erzeugnisse. Die TEQ-PCB-Werte wurden

unter Berücksichtigung von 9 dioxinähnlichen PCB Kongeneren auf der Grundlage von TEF₂₀₀₅-Faktoren bestimmt (Van den Berg et al. 2006).

Die qualitative Bewertung der untersuchten Lebensmittel wurde gemäß für dl-PCB und ndl-PCB geltenden Vorschriften vorgenommen (Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006, Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 der Kommission vom 2. Dezember 2011).

Die Analysen erfolgten als Kapillargaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie unter Anwendung des Sets GC MS HP 6890/5973 mit montierter HP-5 MS-Säule (60 m×250 µm×0.25 µm).

Bei der Schätzung des gesundheitlichen Risikos, das mit dem Verzehr von Milch und Milcherzeugnissen verbunden ist, wurde festgestellt, dass die Messwerte der analysierten PCB unter der Mindestgrenze von 3 pg-TEQ/g Lipide liegen, bei aktuellen Verzehrsmengen für die Gesundheit ungefährlich sind und ihr Verzehr mit den analysierten Milchprodukten deutlich unter der tolerierten Tagesdosis (TDI) liegt. Die Summe der ndlPCB in polnischer Rohmilch, die für Verarbeitungszwecke bestimmt ist, war deutlich unter der zulässigen Grenze von 40 ng/g Lipide. Eine relevant höhere Durchschnittsgehalt an Summe der Indikatorkongeneren ($p < 0.05$) wurde in geräucherten (9.51 ng/g Lipide) und nicht geräucherten (7.57 ng/g Lipide) harten Labkäsesorten gemessen.

Der Vergleich von Durchschnittsgehalten der non- und mono-*ortho* dl-PCB-Kongeneren in untersuchten Produkten, die in Toxizitätsäquivalenten TEQ ausgedrückt werden, ließ einen relevant höheren ($p < 0,05$) TEQ-Wert für Butter (1.78 pg-TEQ/g Lipide) feststellen; die Durchschnittswerte für die sonstigen Erzeugnisse lagen dagegen unter 1 pg-TEQ/g Lipide. Bei Margarinen und Mischungen wurde jedoch eine Überschreitung des für Öle und pflanzliche Fette zulässigen maximalen Gehalts von 0.75 pg-TEQ/g Lipide bei ca. 50% des Sortiments mit einem Durchschnittswert von 0.84 pg-TEQ/g ermittelt. Im Fall modifizierter Milch für Säuglinge und Kleinkinder wurden relevant niedrigere ($p < 0.05$) Gehalte im Bereich von 0.0049—0.143 pg-TEQ/g Lipide (entsprechend 0.00017—0.0046 pg-TEQ/g verzehrfertiges Produkt, bei einem zulässigen dl-PCB-Wert von 0.1 pg-TEQ/g) gemessen.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Produktionsprozessen auf Änderungen des dl-PCB-Gehalts der gewählten Milchprodukte wurden relevante ($p < 0.05$) Änderungen des Gehalts an mono-*ortho* Kongeneren im Laufe der Produktion festgestellt, wobei diese stark positiv mit Änderungen des Fettgehalts der Nassmasse der Rohstoffe, Halbprodukte und Endprodukte korrelierten. Auch Korrelationen der Änderungen von Lipiden und dl-PCB in Lipiden waren bei der Produktion von Extra-Butter, Fettmix und Vollquark für viele Kongeneren stark, jedoch negativ. Im Laufe der Produktion von homogenisierter pasteurisierter Sahne und Milchpulver wurden nur schwache bzw. überhaupt keine Wechselbeziehungen beobachtet.

Änderungen der einzelnen Kongeneren im Produktionsprozess hatten Änderungen des Toxizitätsäquivalents TEQ zur Folge. Für alle analysierten Produkte wurde ein TEQ-Rückgang verzeichnet, wobei der niedrigste Wert von 15% bei Vollquark und der höchste Wert von 29% bei Fettmix und Sahne ermittelt wurde. Es wurde angenommen, dass die oben genannten Änderungen - auch wenn sie statistisch relevant ($p < 0.05$) sind — den Verbrauchern keine sicheren Produkte garantieren können, falls Rohmilch mit einem höheren Gehalt an den analysierten Verbindungen zur Verarbeitung

gelangt. Dann kann die Reduktion des Gehalts an den untersuchten Verbindungen während der Produktion nicht genügend sein. Es muss somit auf die Notwendigkeit der Vorprüfung von Rohmilch als Rohstoff für die Produktion von Milcherzeugnissen aufmerksam gemacht werden.

Bei der Analyse der Wechselbeziehungen zwischen der Acidität und dem Gehalt an dl-PCB-Kongeneren im Laufe der Produktion wurden starke negative Korrelationen in der Nassmasse von Extra-Butter (-0.956 — -0.889), schwächere in Fettmix (-0.985 — -0.577) und starke positive Korrelationen bei der Produktion von Vollquark und Milchpulver beobachtet. Unter Berücksichtigung von Änderungen der dl-PCB-Verbindungen in Lipiden im Zusammenhang mit der Änderung der Acidität wurde eine starke negative Korrelation bei der Produktion von homogenisierter pasteurisierter Sahne und Vollquark sowie keine bzw. nur sehr schwache Wechselbeziehung bei Fettmix und Milchpulver festgestellt. Unter Berücksichtigung der absoluten Werte der TEQ-Änderungen in Lipiden im Zusammenhang mit der Acidität wurde bei der Herstellung von Extra-Butter und Vollquark eine starke positive Wechselbeziehung mit der Änderung der Acidität im Laufe des Prozesses ($r = 0.70$ — 0.96) festgestellt. Mit dem Anstieg der Acidität im Laufe der Produktion homogenisierter pasteurisierter Sahne nahm das Toxizitätsäquivalent ($r = -0.95$) dagegen erheblich ab. Bei Fettmix und Milchpulver fielen die oben genannten Wechselbeziehungen sehr schwach aus oder traten überhaupt nicht auf.

Die Joghurt-Starterkulturen erwiesen sich als ein wirksames Mittel zur Reduzierung des Toxizitätsäquivalents von Joghurt im Vergleich zu Ausgangsmilch. Das Vorkommen der 2 zusätzlichen probiotischen Bakterienstämme *Lactobacillus acidophilus* und *Bifidobacterium sp.* in der Starterkultur A.B.T. stellte wahrscheinlich den Grund für eine höhere Wirksamkeit der Starterkultur bei der Reduzierung des Toxizitätsäquivalentswertes (TEQ_{PCB}) in Joghurt um knapp 50% dar. Der Einsatz einer der vier untersuchten Kulturen für die malolaktische Fermentation bei der Herstellung von Joghurt und probiotischen Getränken garantiert jedoch keine vollständige Biodegradation keines der untersuchten PCB-Kongeneren. Die Kulturen tragen zu einer deutlichen Reduzierung des Gehalts von Endprodukte an den meisten analysierten PCB-Kongeneren bei einem deutlichen Anstieg des Gehalts an PCB 28 und PCB 77 bei, die Abbauprodukte von höher chlorierten Kongeneren sein können. Die Erkenntnisse über den Einfluss der Joghurt-Starterkulturen auf Änderungen des PCB-Gehalts bei der Joghurtherstellung sind als Pilotergebnisse anzusehen, die richtungsweisend in Bezug auf weitere Untersuchungen sein können, die zur Verbesserung der Qualität fermentierter Milcherzeugnisse im Hinblick auf die Exposition gegenüber von Verbindungen aus der Gruppe der persistenten organischen Schadstoffe beitragen können.