

Monitoring von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen in österreichischer Rohmilch, 1989–1995

G. Puchwein, W. Brodacz, R. Stelzer, A. Eibelhuber, L. Pilsbacher, R. Zeller und K. Fuchs

Monitoring of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Austrian raw milk, 1989–1995

1. Einleitung und Problemstellung

Der kontinuierlichen Erfassung der Belastung österreichischer Milch durch unerwünschte Stoffe wie Organochlorpestizide wurde schon vor, aber besonders seit Inkrafttreten entsprechender gesetzlicher Regelungen in Österreich von der Landwirtschaft große Aufmerksamkeit geschenkt (vgl. PUCHWEIN und BRODACZ, 1984; ZISLAVSKY und GLOFKE, 1987; PUCHWEIN et al., 1990). Ausgehend von diesen Arbeiten bildete sich als zweckmäßigste Vorgangsweise eine Mischform zwischen einem konsumenten- und produzentenorientierten Monitoring heraus, das auf der Ebene der Rohmilchanlieferung bei den milchverarbeitenden Betrieben einsetzte.

Aufgrund der Erfahrungen von PUCHWEIN et al. (1990), wurde jeder milchverarbeitende Betrieb einmal im Quartal

beprobet worden war, konnte erwartet werden, daß es bei nur geringfügiger Einbuße an Information gelingen müsse, mit einer in zeitlicher und räumlicher Hinsicht stark reduzierten Beprobungsdichte das Auslangen zu finden. Dazu bedurfte es eines geeigneten, auf statistischen Überlegungen aufbauenden Stichprobenplanes, der das Monitoring leitete. Gegenüber früheren Studien, die auf Organochlorpestizide in Rohmilch beschränkt waren, sollten auch polychlorierte Biphenyle (PCBs) inkludiert werden, für die in einigen Ländern lebensmittelrechtliche Grenzwerte existieren. Als Zielsetzungen des Monitorings galten:

- Flächendeckender, aktueller Überblick über die Rückstandsbelastung der Rohmilch,
- Aufspüren regionaler Belastungsunterschiede und deren Ursachen,

Summary

Between 1989 and 1995 almost 900 raw milk samples were collected from dairies all over Austria according to a specially elaborated statistical sampling plan in order to monitor the occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs). HCB, lindane, α -HCH, pp'-DDE, β -heptachlorepoxyde and dieldrin were the pesticide residues most commonly detected. Only three out of six key PCB congeners were frequently present, namely PCB No. 138, 153 and 180. For most organochlorine pesticide residues a distinct reduction took place while only a weak decline of PCB content could be observed at the same time. Seasonal variations overlaid a descending trend in the case of lindane residues. Distinct regional differences still present at the beginning attenuated in the course of the study.

Key words: Monitoring, pesticides, PCB, Austrian raw milk.

Zusammenfassung

Zwischen 1989 und 1995 wurden rund 900 Rohmilchproben aus milchverarbeitenden Betrieben aus ganz Österreich nach einem speziell erarbeiteten statistischen Probenahmeplan gezogen, um das Vorkommen von Organochlorpestiziden und PCBs zu verfolgen. HCB, Lindan, α -HCH, pp'-DDE, β -Heptachlorepoxyd und Dieldrin wurden fast stets nachgewiesen. Nur drei von sechs PCB-Leitkongenere waren häufig anzutreffen, nämlich PCB-Nr. 138, 153 und 180. Bei den meisten Pestizidrückständen fand ein deutlicher Rückgang statt, während gleichzeitig bei den PCB-Gehalten nur eine schwache Abnahme zu beobachten war. Jahreszeitlich bedingte Schwankungen waren im Falle von Lindan von einem absteigenden Trend überlagert. Markante regionale Unterschiede, die noch am Beginn vorhanden waren, schwächten sich im Laufe der Untersuchung ab.

Schlagworte: Monitoring, Pestizide, PCB, österreichische Rohmilch.

- Frühindikation zeitlich veränderter Belastungen,
- Unterstützung bei der Umsetzung der Milchhygieneverordnung, MHVO (1993),
- Bereitstellung einer Datenbasis für Gutachten über die Qualität von Milchprodukten.

2. Methodik

2.1 Stichprobenpläne

Der Basisstichprobenplan, der auf einem geschichteten Stichprobenmodell basierte, bezog sich auf den Zeitraum 1989 bis 1991 (GÖLLES und UNGER, 1989). Dieser Plan sah die Gewinnung von Milchproben aus einer Tagesanlieferung von Milch für jeden milchverarbeitenden Betrieb vor, wobei Beprobungshäufigkeit und -termine abhängig von regionalen Unterschieden der Belastung durch Rückstände ausgewählter Pestizide (Leitvariablen), saisonalen Einflüssen und der Milchlieferleistung festgelegt wurden.

Starke Strukturveränderungen in der Molkereiorganisation machten eine Überarbeitung des Planes im Jahr 1991 notwendig. Der überarbeitete Plan, in dem bereits auch die Ergebnisse der ersten Phase (1989–1991) berücksichtigt wurden, gelangte schließlich von 1993–1995 zur Anwendung (FUCHS et al., 1992). Die Charakteristika beider Pläne sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Eigenschaften der Stichprobenpläne
Table 1: Characteristics of sampling plans

Phase	I	II
Dauer	1989–91	1993–95
Betriebe	156	125
Kriterien:		
Leitvariable	HCB; β -HEPO	HCB; Lindan
Proben pro Jahr	176	156
Maximale Beprobung eines Betriebes pro Jahr	2	2

2.2 Probenahme und -versand

Die Proben wurden von den milchverarbeitenden Betrieben in Eigenverantwortung durch entsprechend qualifiziertes Personal nach einheitlichen Richtlinien gezogen und gekühlt an eine der beiden Untersuchungsanstalten gesandt (Bundesamt für Agrarbiologie bzw. Bundesanstalt für

Milchwirtschaft). Die Zuordnung von Betrieb zu Untersuchungsstelle richtete sich nach der Zweckmäßigkeit der Verkehrsverbindungen. Die Vorgangsweise wurde mit der AMF Austria Milch- und Fleischvermarktung (in weiterer Folge mit der Fa. Lactoprot) abgestimmt.

2.3 Chemische Analytik

Die Extraktion von Organochlorpestiziden und PCBs aus der Rohmilch und das clean up der Extrakte erfolgte in Anlehnung an gängige Standardverfahren und wurde bereits früher beschrieben (PUCHWEIN et al., 1990). Die PCB-Belastung wurde in Form von sechs PCB-Einzelkomponenten als Leitverbindungen erfaßt (Kongeneren mit den IUPAC-Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180). Bei der Auswahl und Analytik wurden dafür maßgebliche analytische Leitlinien befolgt (VDULFA, 1985). Die gaschromatographische Quantifizierung von Organochlorpestiziden und PCB-Kongeneren erfolgte unter Verwendung von Helium als Trägergas auf Kapillarsäulen hoher Trennleistung (Länge: 50 bis 60 m; Innendurchmesser: 0,32 mm; Filmdicke: 0,1 bis 0,25 μ m). Die Proben wurden durch Splitless-Injektion (GROB, 1986) aufgegeben, zur Detektion dienten Elektroneneinfang-Detektoren. Zur Absicherung der qualitativen und quantitativen Ergebnisse wurden die Meßlösungen sowohl auf unpolaren (DB-5, CP-Sil-8CB, OV-1, SE-54), als auch auf mittelpolaren (DB-1301 bzw. RTX-1701) stationären Phasen aufgetrennt, wobei jeweils mittels Computersimulation optimierte Temperaturprogramme Verwendung fanden (BRODACZ, 1996). Zur Kontrolle einer verlustfreien Aufreinigung wurden jeder einzelnen Probe im Laufe der Aufarbeitung zwei Referenzsubstanzen (Tecnazen und Mirex) als interne Standards zudosiert, welche außerdem bei der gaschromatographischen Identifizierung als Retentionszeit-Referenzen dienten.

2.4 Analytische Qualitätssicherung (AQS)

Regelmäßige Überprüfungen der Wiederfindungsrate an dotierten Proben, Blindwertbestimmungen und Kontrollen des Arbeitsbereiches sind unverzichtbare laborinterne AQS-Maßnahmen. Bei Rückstandskonzentrationen (alle bezogen auf Milchfett) > 10 μ g/kg beträgt die Wiederholbarkeit, ausgedrückt als Variationskoeffizient, rund 5 %. Sie nimmt jedoch naturgemäß bei fallender Konzentration bis hin zur Bestimmungsgrenze zu, die bei 1 μ g/kg anzusetzen ist. Bei Ringuntersuchungen liegt die Vergleichbar-

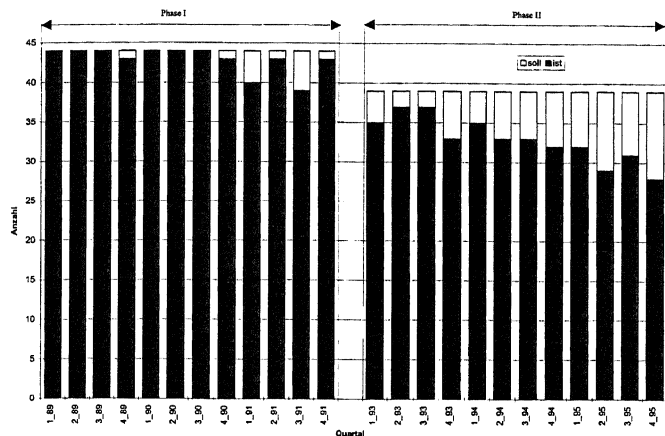


Abbildung 1: Erfüllung der Probenahmepläne
Figure 1: Compliance with sampling plans

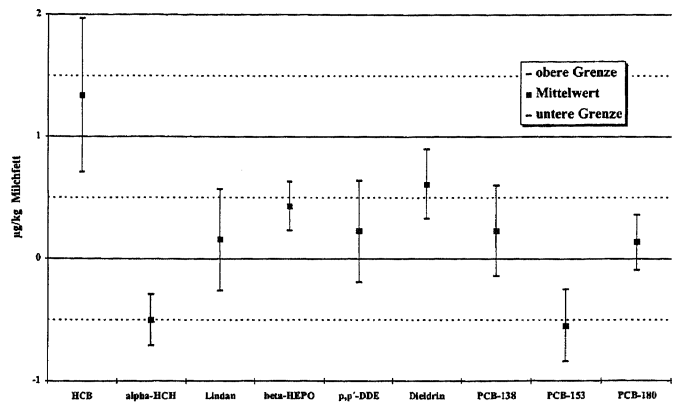


Abbildung 2: Unterschied der Ergebnisse zwischen den Labors Wolfpassing und Linz (mit 95 % Vertrauensbereich)
Figure 2: Differences between results of labs Wolfpassing and Linz (with 95 % confidence limits)

keit im maßgeblichen Konzentrationsbereich bei ca. 30 % (wieder als Variationskoeffizient angegeben) (HORWITZ, 1982). Für den konkreten Fall, wo zwei Untersuchungslabors mit der Analyse des Probenmaterials befaßt waren, kam es besonders darauf an, die Vergleichbarkeit der Ergebnisse dieser beiden Labors zu gewährleisten.

Die Befassung zweier unabhängiger analytischer Labors mit der Untersuchungstätigkeit stellt an sich bereits ein zusätzliches qualitätssicherndes Element dar, da systematischen Fehlern, die ungeachtet aller internen qualitätssichernden Maßnahmen unentdeckt bleiben können, vorgebeugt wird. In Phase I wurde, wie auch schon bei früheren Studien, bei denen diese beiden Labors zusammengearbeitet hatten, regelmäßig Vergleichsproben analysiert. In Phase II wurde diese Vorgangsweise derart formalisiert, daß in jedem Quartal vier Milchfettproben parallel untersucht wurden. Als zusätzliche Kontrollmaßnahme wurde vor Beginn der Phase II ein internes Referenzmaterial (ca. 500 g eines Butterfettes, das mit 13 Organochlorpestiziden und 6 PCB-Kongeneren im Konzentrationsbereich von 5–30 µg/kg Milchfett versetzt worden war) hergestellt. Das Material wurde homogenisiert und in Teilmengen abgefüllt. Diese Teilproben wurden bei – 18° C gelagert und zu jedem Probenahmetermin in beiden Labors parallel zu den Milchproben analysiert. Neben einer zusätzlichen Kontrolle der Vergleichbarkeit zwischen den Labors zum gegebenen Zeitpunkt diente dies vor allem dazu, die Langzeitvergleichbarkeit der Ergebnisse zu sichern.

3. Ergebnisse und ihre Interpretation

3.1 Erfüllung des Stichprobenplans

Durch die Praxiserfahrungen der für die Probenahme Verantwortlichen bestanden keine Anlaufschwierigkeiten bei Probenahme und -versand. Die Mitwirkungsbereitschaft der milchverarbeitenden Betriebe war hervorragend. Eine Beeinträchtigung des Stichprobenplans erfolgte jedoch besonders in Phase II durch die Strukturveränderungen in der Milchwirtschaft, wodurch die Anzahl der Betriebe zurückging und somit der ursprüngliche Stichprobenplan nicht mehr vollständig erfüllt werden konnte (Abb. 1). Eine wesentliche Einschränkung der Aussagekraft der Ergebnisse ist aber dadurch nicht gegeben.

3.2 AQS-Proben

Bevor eine sinnvolle Interpretation der Ergebnisse der Proben aus den milchverarbeitenden Betrieben erfolgen kann, ist es notwendig, sich über die Präzision, die von den Labors erreicht werden konnte, Klarheit zu verschaffen. Dazu eignen sich die Ergebnisse der Vergleichs- und Referenzproben. Aufgrund von 44 Paralleluntersuchungen von Milchfettproben in Phase II läßt sich erkennen, daß teilweise zwar statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Labors bestehen, daß diese Differenzen aber mit Ausnahme von

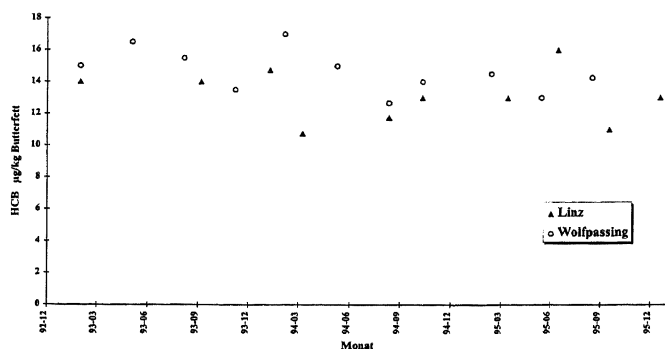


Abbildung 3: Vergleich der HCB-Ergebnisse der Labors Wolfpassing und Linz

Figure 3: Comparison of HCB-results of labs Wolfpassing and Linz

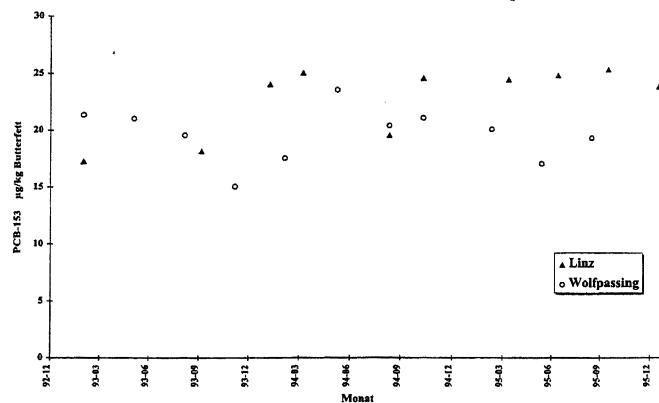


Abbildung 4: Vergleich der PCB-153 Ergebnisse der Labors Wolfpassing und Linz

Figure 4: Comparison of PCB-153 results of labs Wolfpassing and Linz

HCB deutlich unter 1 µg/kg liegen (Abb. 2). Nur bei HCB liegt dieser Unterschied etwas über 1 µg/kg, wegen des im Durchschnitt höheren HCB-Gehaltes der Milch ist die prozentuelle Abweichung aber ähnlich wie bei den anderen Verbindungen. Als Konsequenz daraus werden regionale

Unterschiede erst dann als signifikant angesehen und als diskussionswürdig erachtet, wenn sie > 2 µg/kg bei HCB und > 1 µg/kg bei allen anderen Verbindungen sind.

Die Butterfett-Referenzproben enthielten Rückstände in etwas höheren Konzentrationen als sie im Durchschnitt des

Tabelle 2: Zusammenfassung der Rückstandsgehalte österreichischer Rohmilch

Table 2: Summary of residue contents of Austrian raw milk

	Phase I: 1989–1991, n = 503 Proben Phase II: 1993–1995, n = 396 Proben			SchHWVO (1988)
	Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert	
HCB	22,9 8,9	5 2	91 20	250
α-HCH	3,7 1,8	n. n. n. n.	27 4	100
Lindan	8,4 4,4	n. n. n. n.	130 41	100
β-HEPO	1,6 0,4	n. n. n. n.	27 2	10
pp'-DDE	6,4 4,2	n. n. n. n.	44 16	500
Dieldrin	1,2 0,7	n. n. n. n.	5 4	100
PCB 138	3,6 2,5	n. n. 1	17 11	50*
PCB 153	5,1 3,6	n. n. 2	23 12	50*
PCB 180	2,1 1,5	n. n. n. n.	11 7	40*

Alle Gehaltsangaben in Mikrogramm/kg Milchfett

n. n. = nicht nachweisbar * = Deutsche Grenzwerte, SHmV (1988)

Tabelle 3: Korrelation der Rückstandsgehalte
Table 3: Correlation of residue contents

α -HCH	0,30								
Lindan	0,35	0,27							
β -HEPO	0,46	0,31	0,29						
p, p'-DDE	0,55	0,13	0,31	0,52					
Dieldrin	0,07	0,09	0,09	0,05	0,29				
PCB 138	0,05	0,23	0,19	0,01	0,05	0,18			
PCB 153	0,05	0,24	0,20	0,00	0,04	0,26	0,94		
PCB 180	0,07	0,12	0,19	0,05	0,10	0,23	0,85	0,87	
	HCB	α -HCH	Lindan	β -HEPO	p, p'-DDE	Dieldrin	PCB 138	PCB 153	

Milchfetts angetroffen werden, wodurch allfällige Trends leichter erkennbar werden.

In den Abbildungen 3 und 4 sind die Ergebnisse für HCB und PCB-153 wiedergegeben, die auch als stellvertretend für die anderen in der Milch vorkommenden Rückstände gelten können. Ein eindeutiger Trend läßt sich nicht erkennen, die Schwankungen legen es jedoch nahe, zeitlich bedingte Veränderungen der Rückstandsbelastung der Rohmilch erst dann als solche anzuerkennen, wenn sie ca. 15 % übersteigen.

3.3 Proben der milchverarbeitenden Betriebe

In österreichischer Rohmilch kamen schon bisher nur einige bestimmte Verbindungen aus der Gruppe der Organochlorpestizide regelmäßig vor (PUCHWEIN et al., 1990). Von den sechs PCB-Leitkongeneren ließen sich nur die höher halogenierten (Nr. 138, 153 und 180) regelmäßig nachweisen, eine komprimierte Zusammenstellung der Ergebnisse ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Phase I und II zeigt, daß generell eine Abnahme der Pestizidbelastung erfolgt ist. Dies steht im Einklang mit dem Rückgang der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln auf der Basis von Organochlorverbindungen, für die seit 1992 ein fast vollständiges Verbot besteht (VVO, 1992).

Zur Beurteilung der Gehalte sind zum Vergleich auch die Grenzwerte angeführt, deren Gültigkeitsdauer sich weitgehend mit der Laufzeit des Projektes deckt. Auch gesetzlich festgelegte Höchstwerte unterliegen einem zeitlichen Wandel, der sicherlich nicht nur aus toxikologischen Überlegungen oder der guten landwirtschaftlichen Praxis erklärbar ist (SCHHWVO, 1976, 1988, 1995). Die in Tabelle 3 angeführten, zum Teil statistisch signifikanten aber niedrigen Korrelationen zwischen den Gehalten an Pestizidrückständen sind nach einer explorativen Datenanalyse wohl als Überlagerung von Inhomogenitäts- und zeitlich bedingten Gemeinsamkeitskorrelationen zu sehen. Die durchwegs hohen Korrelationen zwischen den PCB-Kongeneren können hingegen als Hinweis auf einen gemeinsam erfolgten

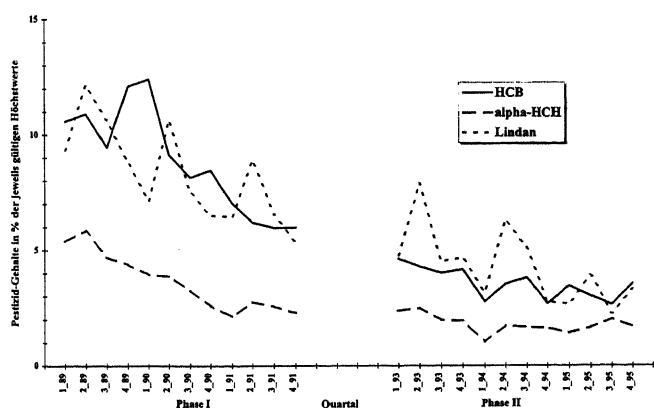


Abbildung 5: Durchschnittliche Pestizidgehalte als Prozentsatz der Höchstwerte

Figure 5: Average pesticide contents expressed as percentages of limit values

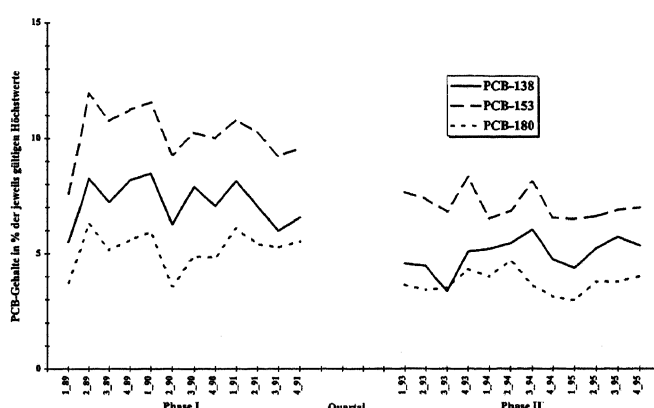


Abbildung 6: Durchschnittliche PCB-Gehalte als Prozentsatz der Höchstwerte

Figure 6: Average PCB contents expressed as percentages of limit value

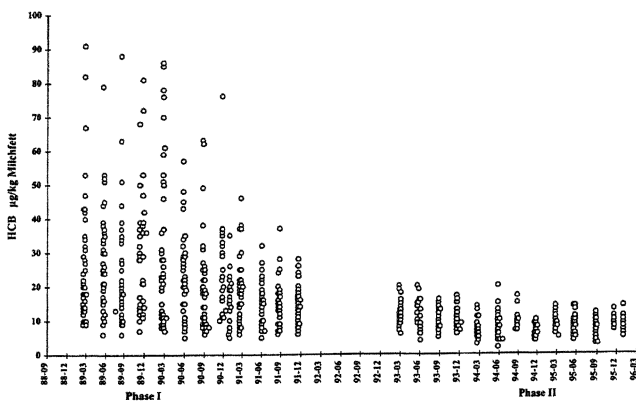


Abbildung 7: Zeitliche Veränderung des Verteilungsmusters der HCB-Gehalte
 Figure 7: Change of the distribution pattern of HCB content with time

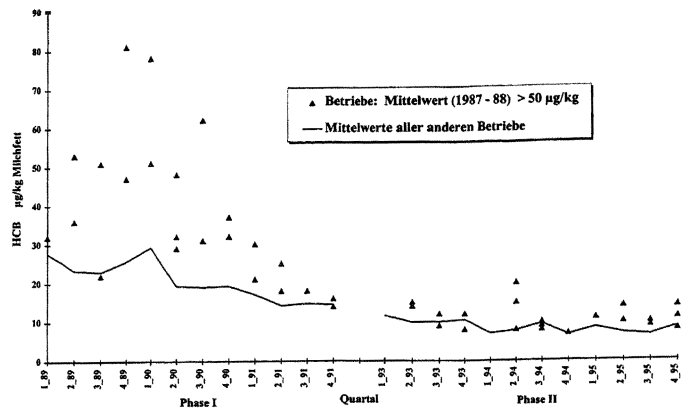


Abbildung 8: Rückgang des HCB-Gehaltes der Milch von Ausreißer- und Durchschnittsbetrieben
 Figure 8: Decline of HCB content of milk from outlier and average dairies

Austrag dieser Kongeneren in die Umwelt und auf Ähnlichkeiten in ihrem Umweltverhalten gewertet werden (PUCHWEIN, 1991a).

Die in Tabelle 2 erkenntliche Abnahme der Rückstandsbelastung ist in den Abbildungen 5 und 6 noch detaillierter herausgearbeitet, wobei die Gehalte zum besseren Vergleich auf die jeweils zutreffenden Höchstwerte (SCHHWVO, 1988) normiert wurden.

Bei Lindan ist einem fallenden Trend auch ein ausgeprägter Saisoneffekt überlagert, wodurch frühere Untersuchungen bestätigt werden (PUCHWEIN et al., 1990). Im Vergleich zum deutlichen Rückgang bei den Pestiziden ist die Verminderung bei den PCBs nur schwach ausgeprägt. Diese Verbindungsklasse ist in Österreich seit 1993 verboten (VVO, 1993). Wie aber in einer Schwerpunktuntersuchung gezeigt wurde, können diese persistenten Verbindungen auch noch Jahrzehnte nach ihrem Einsatz zu Problemen führen (PUCHWEIN, 1991b). Die zeitlichen Verlaufskurven der Abbildungen 5 und 6 geben lediglich die Mittelwerte quartalsweise wieder. Zu einem vertieften Verständnis der Entwicklung gelangt man, wenn man die Verteilung der Daten der einzelnen milchverarbeitenden Betriebe beobachtet, was für HCB exemplarisch gezeigt wird (Abb. 7).

Während noch in Phase I eine beträchtliche Zahl höher belasteter Betriebe vorkommt, verengt sich das Band der Schwankungsbreite in Phase II. Bei den Ausreißern, besonders der Phase I, handelt es sich nicht um zufällige Erhöhungen, die einmal diesen und einmal jenen Betrieb aus dem Gesamtkollektiv betreffen, vielmehr ist eine kleine

Gruppe mit regelmäßig erhöhten Werten dafür verantwortlich zu machen (Abb. 8).

Individuell dargestellt sind alle Betriebe, die bei einem vorhergehenden Untersuchungsprogramm im Durchschnitt der Jahre 1987–88 HCB-Gehalte > 50 µg/kg aufwiesen und auch in Phase I und II noch regelmäßig Proben senden konnten. Die Mehrzahl der übrigen Betriebe ist durch ihren Mittelwert wiedergegeben. Daraus wird deutlich, daß der generelle Rückgang des mittleren HCB-Gehaltes auf zwei Faktoren zurückgeführt werden kann: Einerseits auf eine mäßige Abnahme, die bei praktisch allen Betrieben erfolgt ist, andererseits auf einen besonders starken Abfall bei den ursprünglich am höchsten belasteten Betrieben. Dieses Phänomen ist bei HCB besonders ausgeprägt, trifft aber in gemilderter Form auch für ande-

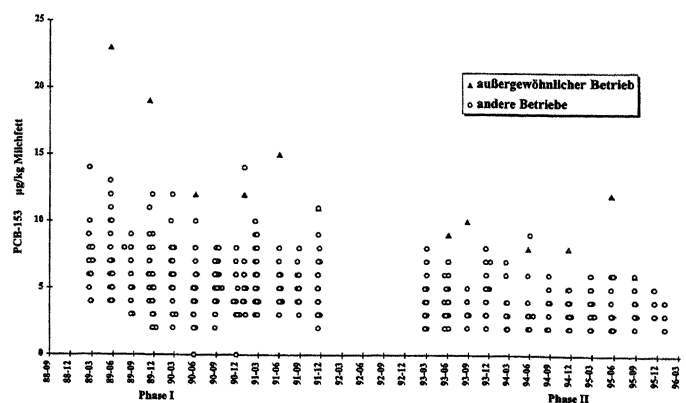


Abbildung 9: Verteilung der PCB-153 Gehalte (ein Ausreißerbetrieb)
 Figure 9: Distribution of PCB-153 contents (one outlier dairy)

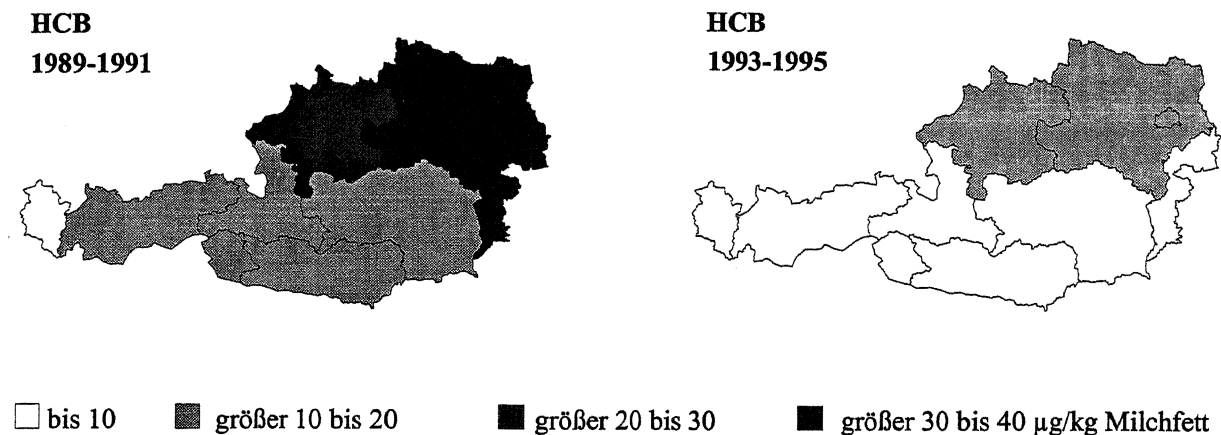


Abbildung 10: Regionales Rückstandsmuster in Phase I und II (HCB)
 Figure 10: Regional residue pattern during phases I and II (HCB)

re Pestizide zu. Auch bei den PCBs sticht ein Betrieb mit durchwegs erhöhter Belastung hervor, ohne daß sich gegenwärtig dafür aber eine naheliegende Erklärung anböte (Abb. 9).

Zur Sichtbarmachung regional bedingter Unterschiede in der Rückstandsbelastung wurden die Ergebnisse für einige Verbindungen nach Bundesländern aufgeschlüsselt (Abb. 10–13).

Die graphischen Darstellungen belegen nicht nur die allgemeine Verbesserung von Phase I zu II, sondern zeigen darüber hinaus, daß etwa das noch in Phase I hervorstechende Ost-West-Gefälle bei der HCB-Belastung in Phase II einem weitgehend gleichartigen Belastungsmuster gewichen ist. Ähnliches gilt auch für einige andere Verbindungen.

4. Schlußfolgerungen und Praxisrelevanz

- In bezug auf die angepeilten Ziele läßt sich feststellen,
- daß die flächendeckende Erfassung der Rückstandssituation kosteneffizient realisiert werden konnte,
 - daß die Vorgangsweise sich in zehnjähriger Praxis bewährt hat und sich somit als Grundlage für zukünftige Programme empfiehlt,
 - daß die Daten als Basis für Gutachten dienen konnten,
 - daß Monitoring im Lichte der Milchhygieneverordnung zusätzlich an Bedeutung gewinnt,
 - daß Ursachenermittlungen bei regional erhöhten Belastungen erfolgreich durchgeführt werden konnten.

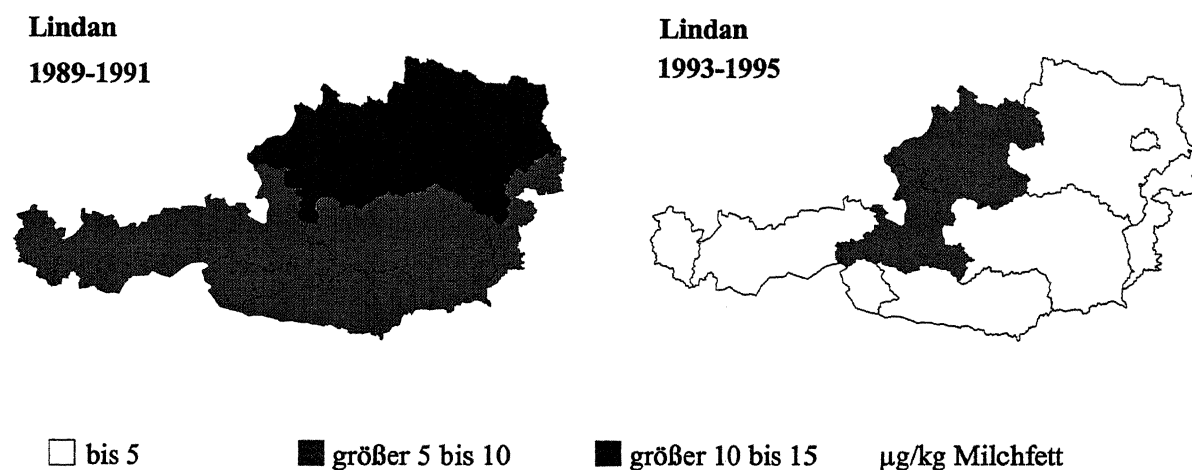


Abbildung 11: Regionales Rückstandsmuster in Phase I und II (Lindan)
 Figure 11: Regional residue pattern during phases I and II (Lindane)

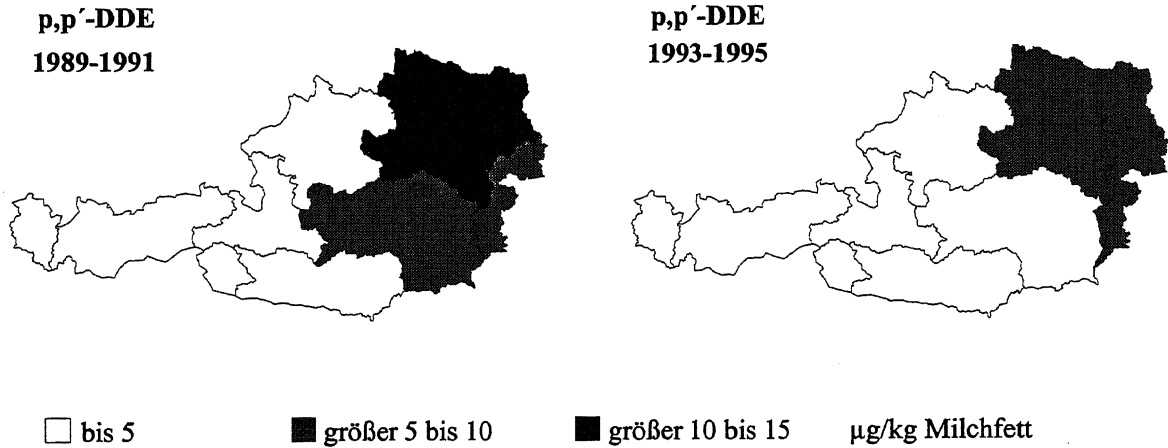


Abbildung 12: Regionales Rückstandsmuster in Phase I und II (p,p'-DDE)
 Figure 12: Regional residue pattern during phases I and II (p,p'-DDE)

Beispiele für den letzten Punkt sind der Zusammenhang des Auftretens von β -Heptachlorepoxyd in der Milch mit der Zuckerrübensaatgutpillierung (PUCHWEIN und BRODACZ, 1990) oder die von Siloanstrichen hervorgerufene PCB-Kontamination (PUCHWEIN, 1991a, 1991b).

Die fortschreitende Abnahme in der Rückstandsbelastung durch Organochlorpestizide und PCBs in den letzten Jahren und das praktische Verbot dieser Verbindungen lassen es vertretbar erscheinen, in Zukunft mit einer niedrigeren Beprobungshäufigkeit das Auslangen zu finden. Wegen der starken Strukturveränderungen in der Milchwirtschaft muß aber die bislang geübte Praxis der Beprobung einer Tagesanlieferung hinterfragt werden, da der regionale Bezug durch den Konzentrationsprozeß zunehmend verwischt wird. Ein Rückstandsmonitoring sollte außerdem in ein Gesamtkonzept der nötigen Untersu-

chungen zur Milchhygieneverordnung eingefügt werden. Wenn auch heute die Problematik der „klassischen“ Organochlorpestizide als weitgehend entschärft angesehen werden kann, so berechtigen die Erfahrungen dieses Projektes zu einem Plädoyer für eine konzertierte Vorgangsweise auch in Zukunft, um unerwünschte Stoffe in Milch und Milchprodukten verfolgen zu können.

Literatur

BRODACZ, W. (1996): Trennungsoptimierung in der Kapillar-GC. 1. Teil: Temperaturprogramm und GC-Simulation. LaborPraxis, Februar 1996, 48–52, 2. Teil: GC-Simulation und Optimierungsstrategien in der Praxis. LaborPraxis, März 1996, 46–54.

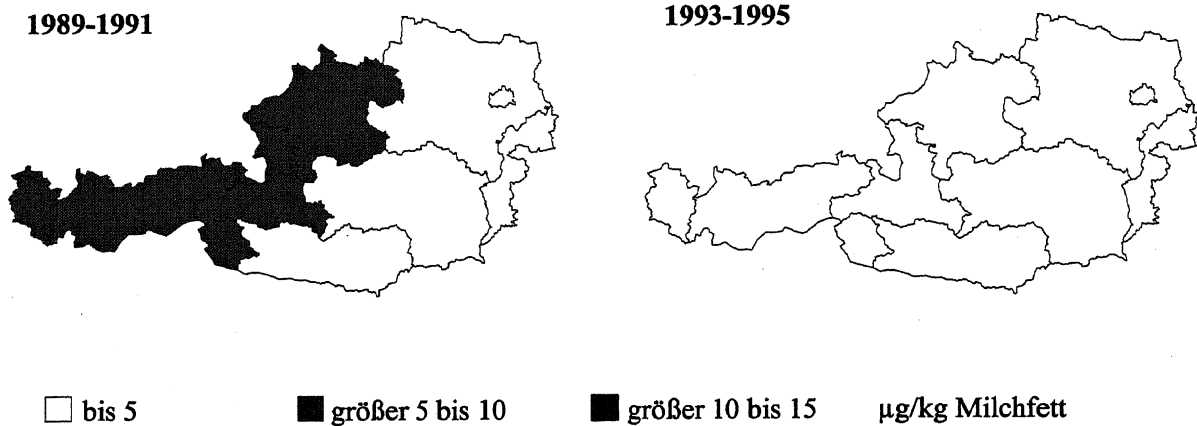


Abbildung 13: Regionales Rückstandsmuster in Phase I und II (PCB 153)
 Figure 13: Regional residue pattern during phases I and II (PCB 153)

- FUCHS, K., K.-D. WERNECKE und R.-G. KOBOLTSCHNIG (1992): Schlußbericht über die Fortsetzung von Forschungsprojekt Nr. 525 des BM f. Land- und Forstwirtschaft.
- GÖLLES, J. und MUNGER, M. (1989): Stichprobenmodelle für ein Monitoring der Rohmilch auf Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Österreich. Schlußbericht des Forschungsprojektes Nr. 525 des BM f. Land- und Forstwirtschaft.
- GROB, K. (JUN.) (1986): *Classical Split and Splitless Injection in Capillary GC*. Hüthig-Verlag, Heidelberg Basel New York.
- HOWRITZ, W. (1982): Evaluation of Analytical Methods used for Regulation of Food and Drugs. *Anal. Chem.*, 54, 67A–76A.
- MHVO (1993): Milchhygieneverordnung. BGBl. Nr. 897/1993, 7125–7145.
- PUCHWEIN, G. (1991a): Zur Situation der PCB-Rückstände in Milch. *Milchwirtschaftl. Berichte*, 107, 88–91.
- PUCHWEIN, G. (1991b): Vorkommen und Auswirkung von PCB-Rückständen in Siloanstrichen. *Der Förderungsdienst*, 39, Heft 7, 3. Umschlagseite, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft.
- PUCHWEIN, G. und W. BRODACZ (1990): Anwendung und Ausbreitung eines Insektizids in der Umwelt: Eine Fallstudie am Beispiel Heptachlor in der Rohmilch. *Die Bodenkultur*, 41, 309–315.
- PUCHWEIN, G. und W. BRODACZ (1984): Untersuchung über den Gehalt an Rückständen von Schädlingsbekämpfungsmitteln in österreichischer Rohmilch 1976–1992. *Die Bodenkultur*, 35, 159–179.
- PUCHWEIN, G., A. EIBELHUBER, W. BRODACZ, J. MÜLLER, J. GÖLLES und M. UNGER (1990): Pestizidrückstände in österreichischer Rohmilch, Ergebnisse einer flächendeckenden Studie 1985 bis 1988. *Die Bodenkultur*, 41, 153–175.
- SCHHWVO (1976, 1988, 1995): Schädlingsbekämpfungsmittel-Höchstwertverordnung, BGBl. Nr. 456/1976, 1883–1901, BGBl. Nr. 649/1988, 4379–4413, BGBl. Nr. 747/1995, 8521–8579.
- SHMV (1988): Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln (Schadstoff-Höchstmengenverordnung-SHMV). *Deutsches Bundesgesetzblatt* Nr. 13, 422–424.
- VDLUFA (1985): Rahmenkonzept für die Routineanalytik von polychlorierten Biphenylen. *VDLUFA-Schriftenreihe*, 12, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
- VVO (1992): Verbot bestimmter gefährlicher Stoffe in Pflanzenschutzmitteln. BGBl. Nr. 97/1992, 588–590.
- VVO (1993): Verbot von halogenierten Biphenylen, Terphenylen, Naphthalinen und Diphenylmethanen. BGBl. Nr. 210/1993, 2285–2286.
- ZISLAVSKY, W. und E. GLOFKE (1987): Rückstände chlorierter Kohlenwasserstoffe in österreichischen Molkereiprodukten in den Jahren 1973 bis 1985 (Trendbeobachtungen und Vergleich arithmetisch und geometrisch berechneter statistischer Verteilungsparameter). *Pflanzenschutzberichte*, 48, 12–31.

Anschrift der Verfasser

Dr. Gerd Puchwein, Ing. Wolfgang Brodacz, Ronald Stelzer und Dipl.-Ing. Anton Eibelhuber, Bundesamt für Agrarbiologie, Wieningerstr. 8, A-4020 Linz. Dipl.-Ing. Leopold Pilsbacher und Ing. Rudolf Zeller, Bundesanstalt für Milchwirtschaft, Wolfpassing 1, A-3261 Steinakirchen am Forst. Dr. Klemens Fuchs, Institut für Angewandte Statistik der Forschungsgesellschaft Joanneum, Steyergasse 25a, A-8010 Graz.

Eingelangt am 11. November 1996
Angenommen am 5. Februar 1997