

Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen auf Rückstände und Kontaminanten — verbraucherorientiertes Monitoring 2018



Dr. Birgit Reukauf, Mathias Schlenker, Michael Behr

MLUA Oranienburg e.V.; Oranienburg, Deutschland

Im Rahmen des Projektes sollte die Situation der Gehalte an Rückständen aus ausgewählten fettlöslichen Pflanzenschutzmitteln (Organochlor-Pestizide und Polychlorierte Biphenyle) und Kontaminanten von Rohmilch und daraus hergestellter Milch und Milcherzeugnisse aus den Ländern Brandenburg und Berlin erfasst werden. Der Untersuchungszeitraum in 2018 erstreckte sich von Februar bis einschließlich Dezember. In diesem Zeitraum wurden insgesamt 152 Proben entsprechend 2124 Parameter analysiert. Die erzielten Daten eignen sich für Trendanalysen in Bezug auf die Daten aus den Projekten der Jahre 1996/1997 bzw. 2006.

Material und Methoden

Die Proben wurden durch Molkereien bzw. Direktvermarkter bereit gestellt und im Rahmen der monatlichen Güteprüfung an die MLUA gesendet. Rohmilchproben wurden monatlich, Konsummilch und Milcherzeugnisse wurden quartalsweise abgerufen. Hierbei wurden nach einschlägigen Normen (DIN, ISO, ASU) Organochlor-Pestizide (OCP) und Polychlorierten Biphenyle (PCB) mittels GC-ECD, Chloramphenicol mittels GC-ECD und LC-MS/MS, Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) mittels Headspace-GC-ECD, Aflatoxin M1 mittels HPLC-FLD und Schwermetalle (Pb, Cd, Hg) mittels AAS untersucht.

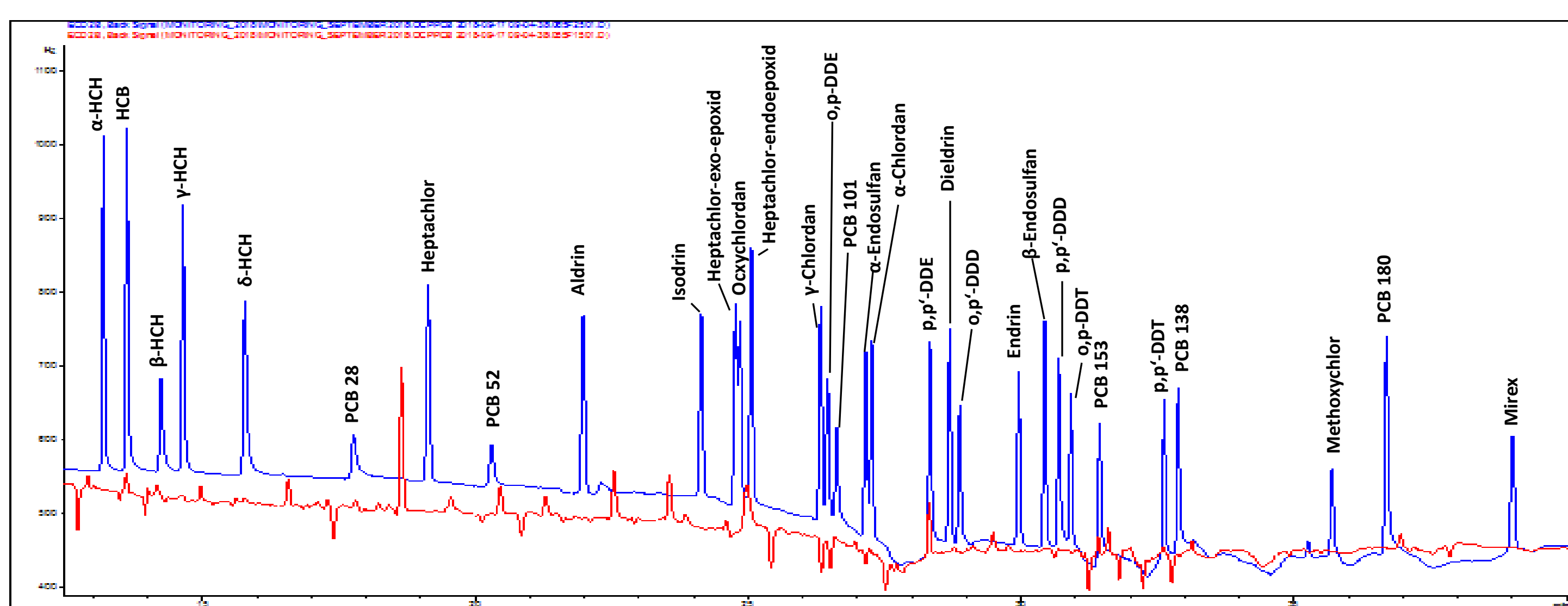


Abbildung 1: Chromatogramm Organochlor-Pestizide (rot: Rohmilchprobe; blau Standardgemisch) untersucht mittels GC-ECD

Ergebnisse

Im Projektzeitraum 2018 zeigen die Ergebnisse generell eine sehr positive Gesamtsituation auf. Die untersuchte Pestizidrückstände HCH (α -, β -, γ -Isomere) sowie die PCB 138 und 180 waren in keiner Probe nachweisbar.

Zudem lagen die Gehalte an den LHKW Trichlorethen und Tetrachlorethen unter der Nachweisgrenze. Die antibiotisch wirkende Substanz Chloramphenicol sowie die Schwermetalle Blei und Cadmium waren ebenso in keiner untersuchten Probe nachweisbar. Die ermittelten Gehalte an HCB, DDT sowie dessen Metabolite und PCB 153 lagen im Spurenbereich und sind als unauffällig zu bewerten.

Bei insgesamt 6 Proben (5 x Butter, 1 x Käse) in 2 Betrieben waren jedoch Gehalte an Trichlormethan (Chloroform) mit Werten über der Höchstmenge von 0,1 mg/kg auffällig. Die Auswertung der Chloroformbefunde erfolgt separat (siehe „Stufenkontrolle Chloroform“).

Die Belastung mit den Kontaminanten Aflatoxin M1 und Quecksilber ist generell als gering einzuschätzen. Jedoch lagen von jeweils 3 Proben die Aflatoxin M1-Gehalte sowie die Quecksilbergehalte über der Nachweisgrenze. Ursächlich als Eintragsweg beider Kontaminanten ist belastetes Futter vorstellbar (alle erhöhten Aflatoxin-Gehalte stammen aus dem Monat Februar; Quecksilber kann Anwendung als Saatgutbehandlungsmittel finden).

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Untersuchungsergebnisse 2018.

Tabelle 1: Gesamtübersicht Ergebnisse der Gehalte an Rückständen und Kontaminanten

	OCP			PCB		LHKW			Schwermetalle			
	HCB	α -, β -, γ -HCH	DDT	138	153	Tetrachlorethen	Trichlormethan	M1	CAP	Pb	Cd	Hg
Anzahl Proben	148	je 148	148	je 148	148	je 144	144	107	106	107	94	94
Anzahl n.n.	143	je 148	56	je 148	143	je 144	57	104	106	107	94	91
Anteil n.n. in %	97	100	38	100	98	100	40	97	100	100	100	97
Anzahl Proben über HM	0	-	0	-	0	-	6 (0,131-0,273 mg/kg)	0	-	-	-	1* (0,032 mg/kg)

* Höchstmenge für Hg gilt als Rückstand durch Eintrag aus Pflanzenschutzmitteln

Fazit

Die Ergebnisse aus 2018 zeigen im Vergleich mit den Erhebungen der Jahre 1996/97 und 2006 einen rückläufigen Trend für die Gehalte an Rückständen und Kontaminanten der meisten unerwünschten Stoffe. Es wird hierbei deutlich, dass Milch und Milcherzeugnissen aus der Region Brandenburg/ Berlin als natürliche und gesunde Lebensmittel zu Recht einen hohen Stellenwert genießen.

Trotzdem wurden vereinzelt auffällige Gehalte an Aflatoxin M1, Quecksilber und Chloroform ermittelt, die zwar keine Gesundheitsgefahr für Verbraucher bedeuten, deren Reduzierung jedoch wünschenswert und erforderlich ist. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass v.a. die Chloroform-Gehalte durch geeignete Maßnahmen auf ein Maß deutlich unter den gesetzlichen Vorgaben reduziert werden können.

Ergebnisse Stufenkontrolle Chloroform

Das aus der Haloform-Reaktion zwischen alkalischen chlorhaltigen Reinigungsmitteln und Milchfettresten resultierende Trichlormethan (Chloroform) findet seinen Weg in Milch und Milcherzeugnisse bei unsachgemäßer Anwendung des Reinigungsmittels z.B. bei zu geringem Vor- bzw. Nachspülen mit Wasser. Aufgrund der lipophilen Eigenschaften des Trichlormethan reichert es sich in der Fettphase an, so dass es in Milchprodukten mit hohem Fettanteil, insbesondere Butter, durchaus zu Überschreitungen der gesetzlichen Höchstmenge von 0,1 mg/kg kommen kann. Dieser Fall wurde im Projektzeitraum u.a. bei einem Betrieb mit einem Gehalt von 0,200 mg/kg festgestellt. Eine Stufenkontrolle in Absprache mit dem Hersteller wurde durchgeführt mit den Prozessstufen Rohmilch (Sammeltank), Rahm, Butter. Die Daten sind in Abbildung 2 dargestellt.

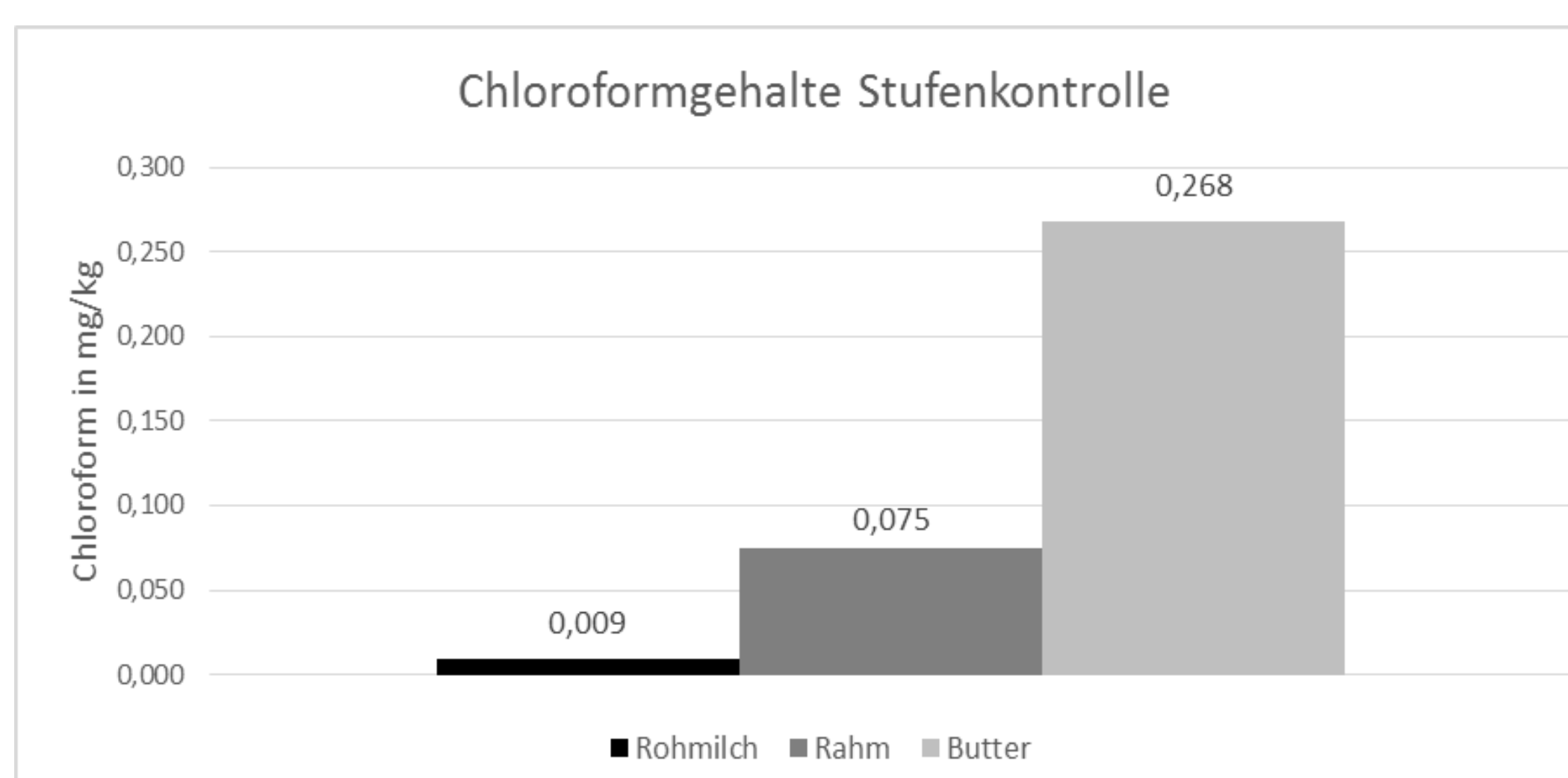


Abbildung 2: Chloroformgehalte Stufenkontrolle

Es wird deutlich, dass schon die Rohmilch im Sammel-tank einen erhöhten Chloroformgehalt (0,009 mg/kg) aufweist.

Die Anreicherung von Chloroform im Fettanteil wird erwartungsgemäß über die Prozessstufe Rahm (0,075 mg/kg) zur Butter (0,268 mg/kg) deutlich.

Folgende Maßnahmen führten zur Reduktion der Gehalte:

1. Wechsel des Reinigungsmittels
2. Reinigung des Sammel-tanks mit Ameisensäure.

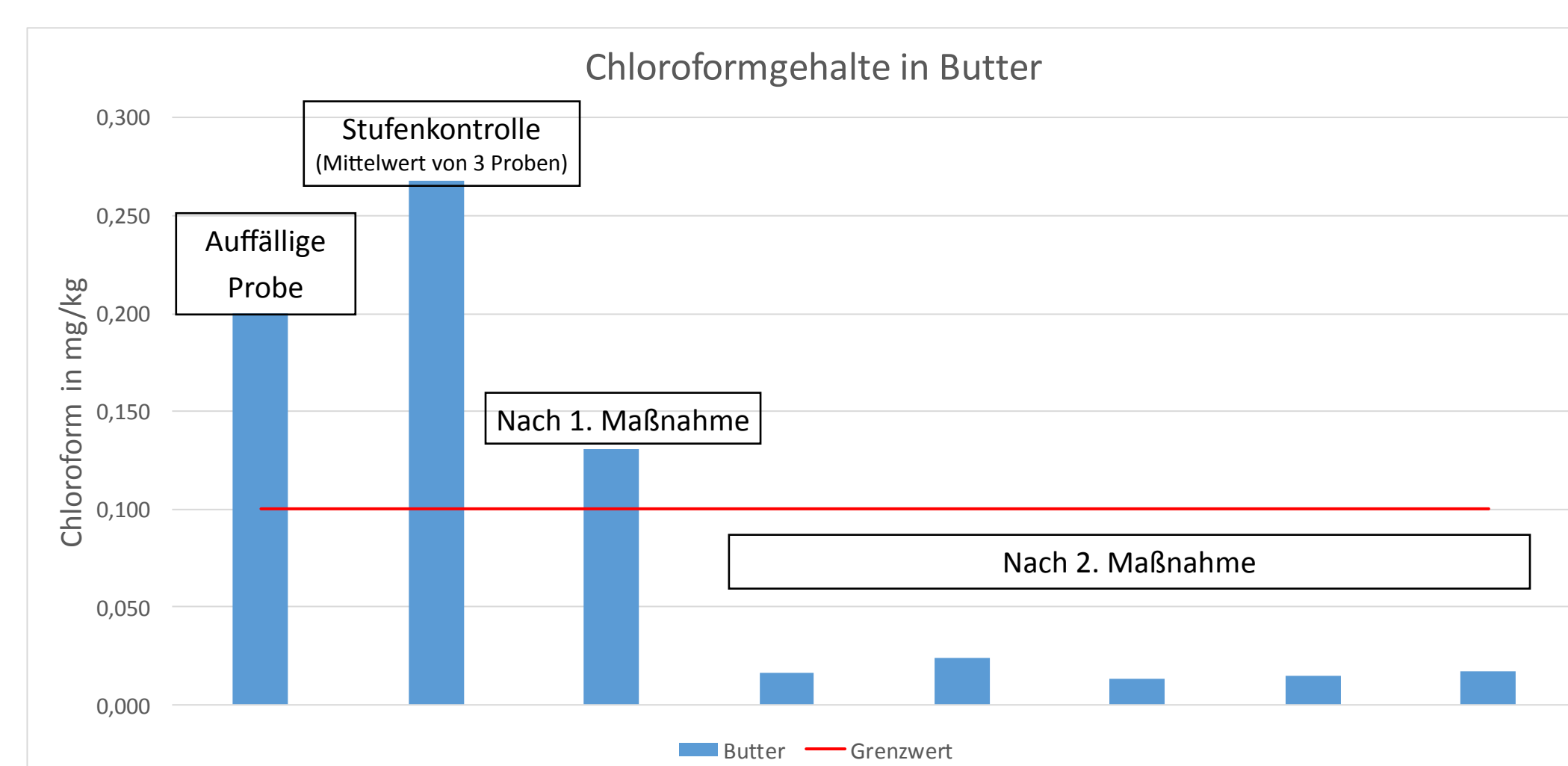


Abbildung 3: Verlauf Chloroformgehalte in Butter (Stufenkontrolle)

Trend 1996 - 2018

Die rückläufigen Gehalte der Rückstände bzw. deren Metabolite von den seit mehreren Jahrzehnten verbotenen persistenten Organochlor-Pestiziden sind am Beispiel von HCB Tabelle 2 erkennbar. Der Anteil an Proben mit nicht quantifizierbaren Ergebnissen („nicht nachweisbar“) ist von 2 über 72 auf 97 Prozent angestiegen.

Ein rückläufiger Trend ist auch für den Kontaminant Chloroform erkennbar. Die Ergebnisse des einen betroffenen Betriebes (siehe Stufenkontrolle) werden hierbei nicht berücksichtigt. Eine Übersicht gibt Tabelle 3. Insgesamt scheinen die Kontaminationswege der LHKW in den milcherzeugenden und milchverarbeitenden Betrieben bekannt und unter Kontrolle zu sein. Weitere Informationen sind dem Jahresbericht 2018 der MLUA zu entnehmen.

	Trend HCB 1996/ 2006/ 2018		
	HCB in mg/kg Fett		
	2018	2006	1996/97
Proben „nicht nachweisbar“	143/97	172/72	6/2
Proben mit quantifizierbaren Gehalten	5/3	67/28	288/98
Ausschöpfung Höchstmenge des Maximalwerts [%]	0,4	1,2	3,2

Anzahl Proben / Anteil Proben in %

Tabelle 3: Trend Chloroform 1996/ 2006/ 2018

	Übersicht Chloroformgehalte		
	2018	2006	1996/1997
Proben „nicht nachweisbar“	57/40	48/20	19/7
Proben mit quantifizierbaren Gehalten	87/60	190/80	263/93
Rohmilch Mittelwert	0,005	0,004	0,006
Spannbreite	0,001-0,042	0,001-0,045	0,001-0,044
Butter Mittelwert	0,017	0,043	0,035
Spannbreite	0,004-0,024	0,003-0,130	0,025-0,055

Anzahl Proben / Anteil Proben in %