



Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft  
Institut für Landtechnik und Tierhaltung  
Prof.-Dürrwaechter-Platz 2, 85586 Poing-Grub  
(Institutsleiter: Dr. Georg Wendl)

**Endbericht**  
zum Vorhaben

**Produktion von qualitativ hochwertiger Rohmilch -  
Schwachstellenanalyse und Beratungsempfehlungen**  
**Modul 1 - Screening**

Projektförderung:	Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten
Finanzierung:	Sondervermögen der Milch- und Fettwirtschaft in Bayern
Förderkennzeichen:	A / 12 / 30
Geschäftszeichen:	M2-7627.1-1/48
Projektlaufzeit:	15.10.2012 - 31.03.2013
Projektleiter:	Dr. Jan Harms Tel.: 089/99141-320 <a href="mailto:Jan.Harms@lfl.bayern.de">Jan.Harms@lfl.bayern.de</a>
Projektbearbeiter:	Martin Kühberger Tel.: 089/99141-321 <a href="mailto:Martin.Kuehberger@lfl.bayern.de">Martin.Kuehberger@lfl.bayern.de</a>



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>7</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>9</b>
<b>2 Stand des Wissens</b> .....	<b>10</b>
<b>3 Zielsetzung</b> .....	<b>14</b>
<b>4 Material und Methode</b> .....	<b>15</b>
4.1 Beteiligte Molkereien und Regionen .....	15
4.2 Rahmenbedingungen .....	16
4.3 Probenahme und Analytik.....	17
4.3.1 Probenahme .....	17
4.3.2 Analytik .....	18
<b>5 Ergebnisse / Diskussion</b> .....	<b>20</b>
5.1 Beprobung Milchsammelwagen.....	20
5.1.1 Umfang .....	20
5.1.2 Ergebnisse der beprobten Touren .....	20
5.2 Beprobung Einzellieferanten.....	24
5.2.1 Auswahl und Umfang .....	24
5.2.2 Ergebnisse der beprobten Einzellieferanten .....	26
5.2.3 Einfluss von Einzellieferanten auf den Gesamt- Rückstandsgehalt der Touren .....	29
5.2.4 Zusammenhang zwischen Anzahl Lieferanten je Tour und QAV-Gehalt.....	31
5.2.5 Einfluss der Anlieferungsmenge je Lieferant auf den QAV- Gehalt seiner Anlieferungsmilch .....	32
5.3 Entwicklung von QAV-Gehalten bei mehrmaliger Beprobung .....	33
5.3.1 Übereinstimmung der Analyseergebnisse bei mehrmaliger Beprobung .....	33
5.3.2 Zweitbeprobung von Lieferanten die den Grenzwert überschritten haben .....	34
5.3.3 Wiederholung von Touren-Beprobung nach Verbot von QAV .....	36
5.4 Beobachtungen und Erfahrungen aus den Betriebsbesuchen.....	37
<b>6 Schlussfolgerungen</b> .....	<b>40</b>
6.1 Monitoring zum Rückstands-Niveau in Rohmilch .....	40
6.2 Anwendergerechte Information und Beratung zu R/D Mitteln und Inhaltsstoffen .....	41
6.3 Rückstandsverhalten verschiedener Wirkstoffe von R/D-Mitteln .....	43
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>44</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>45</b>

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
Abb. 1: Probeziehung im „Euro-Sampler“ eines Milchsammelwagens.....	17
Abb. 2: LC-MS-MS Analysegerät bei der MUVA-Kempton (links) Validierung der Messergebnisse QAV am PC (rechts, Foto: MUVA) .....	18
Abb. 3: Gesamt-BAC-Gehalte, Anteil der Tanktouren nach Klassen (n=149).....	21
Abb. 4: Anteil der BAC verschiedener Kettenlänge (BAC C10-16), nur Touren mit BAC-Nachweis (n=106).....	23
Abb. 5: Verteilung der untersuchten Touren nach TCM-Klassen (n=149) .....	24
Abb. 6: Gesamt-BAC-Gehalte der Einzellieferanten, Anteil nach Klassen (n=361).....	26
Abb. 7: Anteil der BAC verschiedener Kettenlängen (nur Proben mit BAC- Nachweis, n=129).....	27
Abb. 8: Verteilung der untersuchten Lieferanten nach TCM-Klassen (n=95).....	28
Abb. 9: Vergleich Anzahl Lieferanten und BAC-Gehalt der Touren (n=149).....	31
Abb. 10: Vergleich Anlieferungsmenge und QAV-Gehalt der Einzellieferanten (n=129).....	33
Abb. 11: Analyseergebnis BAC bei Beprobung von Lieferanten an aufeinanderfolgenden Tagen.....	34
Abb. 12: QAV-Gehalte vor/nach Umstellung auf QAV-freie R/D-Mittel .....	36

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
Tab. 1: Gesamterfassung der beteiligten Molkereien .....	15
Tab. 2: Regionale Verteilung der am Projekt beteiligten Molkereien bzw. untersuchten Touren .....	16
Tab. 3: Verteilung der beprobten Tanktouren nach Kalenderwochen.....	20
Tab. 4: Anzahl und Anteil der Tankwagen-Proben in verschiedenen Gehaltsklassen der QAV und ermittelter Maximalwert .....	21
Tab. 5: TCM-Gehalte der untersuchten Touren (Anzahl und Anteil nach Klassen) .....	23
Tab. 6: Rückstandsgehalte der ausgewählten Touren nach Auswahlkriterium .....	25
Tab. 7: Anzahl der Analysen der Einzellieferanten (Touren und Proben).....	25
Tab. 8: Rahmendaten der auf Einzellieferanten-Niveau analysierten Touren .....	25
Tab. 9: Anzahl und Anteil der Lieferanten-Proben in verschiedenen Gehaltsklassen der QAV und ermittelter Maximalwert .....	26
Tab. 10: TCM-Gehalte der untersuchten Lieferanten (Anzahl und Anteil nach Klassen).....	28
Tab. 11: Einfluss von Einzellieferanten auf TCM-Gehalt der Gesamttour.....	29
Tab. 12: Einfluss der Einzellieferanten auf BAC-Gehalt der Touren.....	30
Tab. 13: QAV-Gehalte bei Grenzwertüberschreitung (und nach Umstellung des R/D-Mittels).....	35
Tab. 14: Ergebnisse wiederholter Touren nach QAV-Verbot einer Molkerei .....	36
Tab. 15: Rahmendaten der besuchten Betriebe mit erhöhten QAV-Gehalten .....	38

---

Das Projekt „*Produktion von qualitativ hochwertiger Rohmilch - Schwachstellenanalyse und Beratungsempfehlungen - Modul 1 - Screening*“ wurde aus dem Sondervermögen der Milch- und Fettwirtschaft in Bayern finanziert.

Die Durchführung erfolgte in enger Zusammenarbeit bzw. Abstimmung mit den Molkereiverbänden und beteiligten Molkereien, der MUVA-Kempton und dem MPR-Bayern.

## Zusammenfassung

Rückstandsfunde von Quartären Ammoniumverbindungen (QAV) in Milch und Milchprodukten im Jahr 2012 waren der Anlass für ein Screening auf R/D-Mittel-Rückstände in Bayern. QAV werden bei der Milchproduktion insbesondere für die Reinigung/Desinfektion von Melkanlagen und Milchtanks eingesetzt. Das, im Auftrag des StMELF durchgeführte Vorhaben, wurde aus dem Sondervermögen der Milch- und Fettwirtschaft in Bayern finanziert.

Von den, an der Untersuchung beteiligten, Molkereien wurden rund 40 % der bayerischen Milchproduktion erfasst. Es waren schwerpunktmäßig Molkereien mit konventioneller Vermarktung, aber auch „Bio-Molkereien“ vertreten. Der Schwerpunkt der durchgeführten Beprobungen wurde auf Regionen gelegt, in denen eine erhöhte QAV-Belastung zu erwarten war. Die Sammelmilch wurde auf die beiden Stoffgruppen BAC (Benzalkoniumchlorid) und DDAC (Didecyldimethylbenzylammoniumchlorid) untersucht. BAC wurde in 71,1 % der Sammelwagen, DDAC nur in 2,0 % der Sammelwagen festgestellt. In der Rohmilch der untersuchten 149 Sammelwagen (Mischmilch verschiedener Lieferanten) konnte keine Überschreitung des Grenzwertes für QAV oder Trichlormethan (TCM) festgestellt werden. Im Mittel lag der Gehalt an BAC in den beprobten Sammelwagen bei 0,034 mg/kg. Es zeigte sich allerdings, dass die Milch von einzelnen Lieferanten, von Touren bei denen erhöhte QAV-Gehalte nachgewiesen wurden, die Grenzwerte für BAC/DDAC überschritt (6,4 % der untersuchten Proben der Touren mit erhöhten QAV-Gehalten).

Bezüglich Trichlormethan (TCM) lagen rund drei Viertel der Touren bei einem Wert von 1 µg/kg und weniger. Allerdings lagen 11 % der Touren über dem Warnwert der MUVA für konventionelle Rohmilch (2 µg/kg Milch). Von den untersuchten 95 Einzellieferanten (4 Touren mit erhöhtem TCM-Gehalt) wiesen 4,2 % TCM-Gehalte von > 4 µg/kg Milch auf. Der Grenzwert bezüglich TCM wurde von einem Betrieb überschritten.

Da der Untersuchungsschwerpunkt auf bestimmte Regionen gelegt wurde und die Lieferanten gezielt aus auffälligen Sammelwagen-Touren untersucht wurden, handelt es sich **nicht** um ein repräsentatives Monitoring für z. B. Bayern.

Es wurde festgestellt, dass der Gesamt-Rückstandsgehalt der Milch der Sammelwagen in hohem Maße von Einzellieferanten bestimmt wird. Dies war besonders ausgeprägt bezüglich des Rückstandes TCM zu beobachten. Aber auch bei den Touren, die wegen hohen BAC-Gehalten für die Untersuchung ausgewählt wurden, wurde der BAC-Gesamtgehalt der Tour im Schnitt zu 55 % von einem einzelnen Erzeuger verursacht.

Aus den Rückstandsdaten der Sammeltouren konnte die Vermutung, dass in Regionen mit kleinstrukturierter Milcherzeugung (viele Lieferanten je Tour) höhere QAV-Gehalte auftreten, nicht bestätigt werden. Allerdings zeigte sich bei Erzeugern mit einer geringen Liefermenge eher ein Risiko mit stark erhöhten QAV-Gehalten aufzufallen. Es wird angenommen, dass bei höheren Liefermengen durch den „Verdünnungseffekt“, in der Regel weniger hohe QAV-Rückstandsgehalte auftreten.

Die QAV-Gehalte der Milch sanken bei Erzeugern, die auf QAV-freie R/D-Mittel umstellten, stark ab, jedoch wurden bei sehr hohen QAV-Ausgangsggehalten und

bei kurzen Zeiträumen zwischen Umstellung und Nachbeprobung (< 1 Woche), weiterhin QAV-Gehalte auf niedrigem Niveau ermittelt. Es muss angenommen werden, dass es einige Tage bis Wochen dauert, bis „Reste“ an QAV aus dem Leitungssystem ausgespült werden.

In zwei Regionen wurde die Entwicklung der Rückstandsgehalte nach Verbot von QAV-haltigen Mitteln über mehrere Wochen ermittelt. Innerhalb der beobachteten 2,5 Monate kam es zu einem starken Rückgang der QAV in der Anlieferungsmilch. Es war jedoch auch hier auffällig, dass nach diesem Zeitraum noch QAV (auf sehr niedrigem Niveau) festzustellen waren. Zusätzlich zu dem oben geschilderten Zusammenhang, kann ein Grund auch darin bestehen, dass Lieferanten „Restbestände“ an QAV-haltigen Mitteln noch aufbrauchten.

Es wurden rund 40 Erzeuger (schwerpunktmäßig Betriebe mit stark erhöhten QAV-Gehalten) Vor-Ort besucht und Daten zum Betrieb bzw. der verwendeten Melktechnik und R/D erhoben. Es zeigte sich, dass mehr Betriebe mit Absauganlagen mit hohen QAV-Werten auffällig wurden. Die Überprüfung der R/D-Automaten und deren Wartung erwiesen sich in der Praxis in vielen Fällen als verbesserungswürdig. Der Informationsstand der Landwirte (aber zum Teil auch des Handels) zu den eingesetzten R/D-Mitteln und den entsprechenden Wirkstoffen war in weiten Teilen mangelhaft. Dies war auch darin begründet, dass die vom R/D-Mittelhersteller zur Verfügung gestellten Informationen zum Teil lückenhaft bzw. schlecht aufbereitet waren.

Als Reaktion auf die „QAV-Problematik“ haben die meisten Molkereien die Erzeuger aufgefordert auf den Einsatz von entsprechenden R/D-Mitteln zu verzichten bzw. diese Mittel verboten. In der Folge waren, nach Angaben der Molkereien, sinkende QAV-Gehalte in der Anlieferungsmilch zu beobachten. Der Absatz von QAV-haltigen R/D-Mitteln ist stark zurück gegangen. Demzufolge ist mit weiter sinkenden QAV-Werten zu rechnen.

Die Milcherzeuger müssen in dieser Situation auf alternative Wirkstoffe bzw. R/D-Mittel ausweichen. Allerdings sind auch bei anderen Wirkstoffen, bei unsachgemäßer Handhabung oder falscher Einstellung der R/D, Rückstände in der Milch nicht ausgeschlossen (z. B. Trichlormethan, Jod...). Die Auswahl des zum Produktionsverfahren passenden R/D-Mittels wird zudem eingeschränkt, so dass ein generelles Verbot von QAV als Wirkstoff auch Nachteile mit sich bringt.

Als Folgerungen aus dem Screening und den Beobachtungen bei den Betriebsbesuchen werden in folgenden Punkten Verbesserungspotentiale gesehen:

- Anpassung des Untersuchungsspektrums der Monitoring-Programme
- Praxisgerechte, nachvollziehbare und umfassende Information der Milcherzeuger bezüglich der R/D-Mittel und deren Handhabung
- Aufklärung und Weiterbildung der entsprechenden Beratungsträger im Bereich der R/D und Stärkung dieses Bereiches in der Beratungsarbeit
- Berücksichtigung der Molkereien und deren Erzeugerberater in diesem Punkt (direkter Kontakt zu den Milcherzeugern)
- Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von QAV-haltigen R/D-Mitteln beim Einsatz in Melkanlagen werden als notwendig erachtet
- Standardisierte Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von alternativen bioziden Wirkstoffen sollten nach Möglichkeit etabliert werden

# 1 Einleitung

Die Produktion von qualitativ hochwertigen und unbelasteten Milchprodukten ist oberstes Ziel sowohl der Milchproduzenten als auch der nachgelagerten Milchwirtschaft. Aufgrund des hohen Anteils von Milch am Verkaufserlös der Landwirtschaft, besitzt die Milchproduktion in Bayern einen hervorgehobenen Stellenwert.

Milch und die daraus gewonnenen Produkte genießen beim Verbraucher ein sehr gutes Image als hochwertige und schmackhafte Nahrungsmittel. Gleichzeitig ist das Bewusstsein der Verbraucher aufgrund zurückliegender „Lebensmittelskandale“ in Bezug auf eventuelle Belastungen von Nahrungsmitteln äußerst sensibilisiert. „Negative Schlagzeilen“ zum Nahrungsmittel Milch könnten hier zu einem gravierenden Vertrauensverlust und entsprechend negativen Auswirkungen auf den Markt führen.

Die Gewährleistung und Sicherung der Rückstandsfreiheit von Lebens- und Futtermittel ist Ziel verschiedener „Monitoring-Programme“, in deren Rahmen auf unterschiedlichste Fremdstoffe geprüft wird. Anfang 2012 wurden Rückstände von Quartären Ammoniumverbindungen (QAV) auf Gemüse gefunden. In der Folge kam es zu breiter angelegten Untersuchungen verschiedenster Lebens- und Futtermittel in Bezug auf diese Stoffgruppe. Bei den tierischen Lebensmitteln rückten aufgrund entsprechender Rückstandsnachweise Milch- und Milchprodukte schnell in den Fokus. Im Bereich der Milchgewinnung werden QAV aufgrund ihrer bioziden Wirkung insbesondere in Reinigungs-/Desinfektionsmitteln (R/D) für Melkanlagen und Milchtanks eingesetzt. Aber auch weitere Anwendungen in der Milchviehhaltung, wie z. B. in Dippmitteln, sind bekannt.

Nach Bekanntwerden von QAV-Nachweisen im Laufe des Jahres 2012 wurden von verschiedenen Seiten (Molkereien, staatliche Stellen...) Anstrengungen unternommen, um die in Milchprodukten entsprechenden Einträge von QAV zu lokalisieren und zu minimieren.

Das „Bundesinstitut für Risikobewertung“ (BfR) weist in seiner Stellungnahme zur QAV-Problematik (vom 13.07.2012) darauf hin, dass:

- keine repräsentativen Monitoringdaten für Belastungen von Lebens-/Futtermitteln auf BAC vorliegen,
- auf eine deutliche Senkung der Rückstände dringend hingearbeitet werden sollte,
- auf der Grundlage der verfügbaren Daten, nicht abgeleitet werden kann, welches Rückstandsniveau bei guter Anwendungspraxis als „unvermeidbar“ anzusehen ist, und
- klare Leitlinien zur Durchführung effektiver Wasch- und Reinigungsprozeduren nach der eigentlichen Desinfektion etabliert werden sollen [BfR, 2012 b].

Das vom StMELF initiierte Projekt „Produktion von qualitativ hochwertiger Rohmilch - Vermeidung von Rückständen von R/D-Mitteln“ sollte Informationen zur Situation in Bayern liefern und in einem weiteren Schritt sollten fundierte Beratungsaussagen zur R/D unter dem Aspekt der Rückstandsvermeidung erarbeitet werden.

Der hier vorliegende Endbericht stellt die Ergebnisse des 1. Teils dieses Projekts (Screening) und Folgerungen aus diesen Ergebnissen zusammen.

## 2 Stand des Wissens

### Quartäre Ammoniumverbindungen in der R/D von Melkanlagen

Im Bereich der Milchwirtschaft bzw. -gewinnung werden für die Desinfektion der verwendeten Gerätschaften verschiedene, biozid wirksame Substanzen eingesetzt. Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) zählen zu den organischen Ammoniumverbindungen und gehören zur Gruppe der kationischen Tenside. Aufgrund der chemischen Eigenschaften wirken sie als „waschaktive Substanzen“, die, zusätzlich zur desinfizierenden Wirkung, auch positive Wirkungen bezüglich des Reinigungseffektes des R/D-Mittels erzielen. Im Bereich der Milchgewinnung bzw. -verarbeitung werden an QAV insbesondere die beiden Stoffgruppen BAC (Benzalkoniumchlorid) und DDAC (Didecyldimethylbenzylammoniumchlorid) seit Jahrzehnten eingesetzt.

Aufgrund der Vorteile von QAV (Geruchlosigkeit, einfache Handhabung, geringe Aggressivität bzw. Korrosivität, leicht wasserlöslich...) gegenüber z. B. chlorhaltigen R/D-Mitteln, gelangten diese Wirkstoffe in den 60er und 70er-Jahren des letzten Jahrhunderts zu einer breiten Verwendung. Insbesondere bei der Handreinigung von Melkgerätschaften bieten sie aufgrund der Anwenderfreundlichkeit große Vorteile.

QAV wirken auf grampositive Bakterien (zu dieser Gruppe gehören u. a. auch die, für die Milchwirtschaft wichtigen, Säurebildner) besonders gut. Auf gramnegative Bakterien (in der Milchwirtschaft eher unerwünschte Keime), Phagen und Sporen wirken sie hingegen weniger stark und können sogar zu einer Anreicherung von diesen führen [Kielwein, 1981].

QAV weisen eine hohe Oberflächenaktivität aus. Durch diese Eigenschaft verbessern sie einerseits den Wascheffekt, andererseits wirken sie durch die Reaktion mit Oberflächenlipiden von Mikroben biozid. Gleichzeitig führt diese Oberflächennadsorption aber auch dazu, dass die QAV einen (bakteriostatischen) Film auf den benetzten Teilen bilden, der schwer abspülbar ist und der Rückstandsprobleme in der daraufhin ermolkene Milch bewirken kann [Kielwein, 1981].

Aufgrund der genannten Nachteile sind QAV in verschiedenen Ländern (z.B. Frankreich, Schweiz...) für die Desinfektion von Melkanlagen nicht zugelassen. Desweiteren werden QAV, insbesondere wegen der oben genannten molkereitechnischen Nachteile, in Molkereien im Regelfall nicht mehr verwendet.

Es ist schwierig, verlässliche aktuelle Daten zum Umfang des Einsatzes von QAV zu bekommen. Kaiser et al. schätzen für 1997 den Verbrauch an R/D-Mittel für Melkanlagen in der BRD auf rund 22.000 t. Die eingesetzten Mengen an QAV in den R/D-Mittel setzen sie mit 80 t an. Den Marktanteil dieser Mittel geben sie mit 18 - 20 % an. Allerdings sei aufgrund der Nachteile der QAV (selektive bakterizide Wirkung, höhere Resistenzbildungsfahr und schlechte Ausspülbarkeit aus den Melkanlagen) nicht mit einer Zunahme zu rechnen [Kaiser et. al, 1998].

Nach diesen Autoren werden in QAV-haltigen R/D-Mitteln zu etwa 66 % DDAC, zu rund 20 % BAC und 5 % andere kurzkettige QAV eingesetzt. Die Autoren führen dies auf die deutlich effektivere biozide Wirkung von DDAC zurück.

Auf persönliche Anfrage im Frühherbst 2012 gab einer der größten R/D-Mittel-Hersteller in Süddeutschland den Anteil der QAV-haltigen R/D-Mittel mit 15 -20 %

an. Ein weiterer Hersteller (der allerdings nur ein QAV-haltiges Mittel im Angebot führt) gab den Anteil an den verkauften Mittel mit 3 % an. Offenbar gibt es eine weite Spanne bezüglich des Verkaufsanteils zwischen den verschiedenen Firmen. Gleichzeitig werden die Aussagen der Hersteller dadurch eingeschränkt, als es nach Bekanntwerden der „QAV-Problematik“ zu einem starken Rückgang des Einsatzes von QAV-haltigen Mitteln kam und es damit zu drastischen Einbrüchen des Umsatzes QAV-haltiger Mittel gekommen sein dürfte.

### **Rückstandsverhalten von QAV**

Quartäre Ammoniumverbindungen sind eine heterogene und große Stoffgruppe, die ein sehr breites Einsatzspektrum hat. Nach Angaben des österreichischen Umweltbundesamtes (2013) sind rund 100 technische Zubereitungen und Gemische, mit einer jährlichen Einsatzmenge von weltweit 1,16 Mio. Tonnen (davon ca. 32 % in Europa), am Markt. Sie werden eingesetzt als Detergentien in Weichspülern, Pflegeprodukten, Reinigungsmitteln, aber auch als Desinfektionsmittel, Pflanzenschutzmittel, Kosmetika u. a. Aufgrund dieses vielfältigen Einsatzes in der chemischen Industrie, liegen zahl- und umfangreiche Untersuchungen zu QAV und deren Auswirkungen auf Mensch / Umwelt (z. B. Abbaubarkeit, Anreicherung in Böden, Wirkung auf Oberflächengewässer...) vor.

Wissenschaftliche Untersuchungen zum Rückstandsverhalten und zu Auswirkungen beim Einsatz in der Milchwirtschaft liegen leider jedoch nur in untergeordneter Zahl und auch nur aus den 60er- bis 80er-Jahren vor. Schwerpunkte bilden dabei insbesondere die Auswirkungen des Einsatzes von QAV auf die molkereitechnische Weiterverarbeitung der Rohmilch.

Aussagen zum Abspülverhalten von QAV von unterschiedlichen, in der Lebensmittelindustrie (bzw. bei der Milchgewinnung) eingesetzten Materialien, finden sich in einer Arbeit von Hehnschrot und Wildbrett von 1985. Es wurde das Abspülverhalten von QAV von verschiedenen Materialien (Gummi, Edelstahl, Polyamid, Polypropylen und Acrylglas) bei unterschiedlichen Behandlungen untersucht:

- Die mit Abstand höchsten Haftmengen (bevor ein Abspülen mit Wasser stattfand) fanden sich an Gummi.
- Bei Nachspülung mit 12 °C kaltem Wasser für 2 Minuten konnten die anhaftenden QAV-Mengen um mehr als 90 % bei Edelstahl, Acrylglas und Polypropylen reduziert werden. Bei Gummi betrug die Reduzierung nur rund 80 %.
- Eine Verlängerung der Nachspüldauer auf 5 bzw. 10 Minuten brachte keine wesentliche Veränderung der Situation.
- Eine wesentlich effektivere Abspülung wurde durch pulsierende Spülung (Turbulenzen) oder durch Erhöhung der Temperatur des Nachspülwassers erreicht.
- Gummi gab die weitaus größten Tensid-Mengen an nachfolgend über die Werkstücke geleitete 20 °C warme Milch ab [Hehnschrot und Wildbrett, 1985].

Es finden sich hier somit Aussagen zum Rückstandsverhalten von QAV bzw. zur Beeinflussbarkeit im Rahmen der Reinigung/Desinfektion. Aufgrund der hohen Adsorptionskraft an Oberflächen sind die eingesetzten QAV schwer abspülbar, so

dass an die Nachspülung behandelter Teile hohe Anforderungen gestellt werden, um ein Ausschwemmen der QAV-Rückstände mit der ermolkenen Milch zu verhindern. Leider lassen sich aus der Untersuchung keine Aussagen bezüglich der zu erwartenden QAV-Rückstandsmengen beim praktischen Einsatz in Melkanlagen ableiten.

Insgesamt fehlen neuere und belastbare Untersuchungen zu Verhalten und Auswirkungen von QAV aus R/D-Mitteln bzw. dem Rückstandsniveau bei deren ordnungsgemäßen Einsatz in Melkanlagen. In Anbetracht der Weiterentwicklung der analytischen Methoden (und entsprechender Senkung der Bestimmungsgrenze für QAV), der eingesetzten neueren Materialien und Verfahren in Melkanlagen und in Bezug auf die aktuelle Problemstellung sind hier aktuelle Untersuchungen notwendig.

### **Grenzwertfestlegung für QAV (BAC / DDAC) 2012**

Bezüglich zulässiger Höchstmengen in Lebens- bzw. Futtermitteln galt zunächst der sogenannte „Auffangwert“ von 0,01 mg QAV / kg<sup>1</sup>. Dieser Höchstwert gilt immer, solange kein „spezifischer Rückstandshöchstgehalt“ für bestimmte Stoffe festgelegt wurde. Nach Bekanntwerden der QAV-Problematik wurden vom „Ständigen Ausschuss für die Lebensmittelkette und Tiergesundheit“ (SCoFCAH) der EU-Kommission für die beiden Stoffgruppen DDAC und BAC nach Empfehlung des BfR [BfR, 2012 a+b] Schwellenwerte von jeweils 0,5 mg/kg festgelegt. Diese gelten bis auf Weiteres. Damit dürfen Lebens- oder Futtermittel mit einem höheren Gehalt nicht in den Verkehr gebracht werden bzw. müssen aus dem Verkehr gezogen werden.

Für einige Bereiche der Lebensmittelerzeugung (insbesondere Babynahrung und diätetische Lebensmittel) werden derzeit noch niedrigere Grenzwerte diskutiert (in der Diskussion ist hier der Wert 0,01 mg/kg Milch). Allerdings gibt es zu diesem Bereich noch keine abschließende Festlegung von Seiten des SCoFCAH. Im Bereich der biologischen Erzeugung werden zum Teil niedrigere Gehalte von Seiten der Molkereien gefordert, wobei es sich bei diesen weitergehenden Forderungen um privatrechtliche Regelungen zwischen den Vertragspartnern handelt.

Im Jahr 2012 wurden auch in Bayern vermehrt Rohmilch und Milchprodukte in Bezug auf Belastungen mit BAC bzw. DDAC untersucht. Untersuchungsergebnisse der MUVA Kempten (nicht veröffentlicht) zeigten, dass bei Rohmilch<sup>2</sup> nur selten mit einer Überschreitung der Grenzwerte für die beiden QAV-Gruppen BAC und DDAC gerechnet werden muss. Bei den Verarbeitungserzeugnissen (z. B. Butter, Käse) wurden jedoch häufiger Gehalte von mehr als 0,5 mg BAC bzw. DDAC je kg analysiert.

Es muss insgesamt konstatiert werden, dass bisher kein flächendeckendes Monitoring (wie beispielsweise für „halogenierte Kohlenwasserstoffe“, u. a.) in Bezug auf QAV stattfindet, so dass keine Aussagen zur durchschnittlichen Belastung der angelieferten Rohmilch in Bayern getroffen werden können.

<sup>1</sup> Art. 18 der EG-Pestizid-Höchstgehaltsverordnung 396/2005

<sup>2</sup> Im Regelfall wurde hier Mischmilch untersucht, d.h. Sammelmilch aus Tankwagen

**Weitere biozide Wirkstoffe bei der R/D von Melkanlagen**

Alternativ zu QAV werden verschiedene andere biozid wirksame Stoffe bei der R/D von Melkanlagen eingesetzt. Den weitaus größten Anteil stellen R/D-Mittel mit Aktivchlor als desinfizierende Komponente (rund 75 % der in der R/D-Gütezeichenliste der DLG angeführten alkalischen Mittel). Bei unsachgemäßer Durchführung bzw. Einstellung der R/D können Rückstände von Trichlormethan (Chloroform) auftreten, die zu einer Belastung der Milch führen.

Im Produktionsprozess kann es durch Anreicherung des fettgebundenen Trichlormethan (TCM) zu einer Akkumulation des Rückstandes im fertigen Produkt (z. B. Butter, Sahne...) kommen. Der Grenzwert für Milch- bzw. Milchprodukte liegt für die Halogenierten Kohlenwasserstoffe (z. B. TCM) bei 0,1 mg/kg, also wesentlich niedriger als für die QAV.

Von einzelnen Molkereien wurde den Lieferanten der Einsatz von chlorhaltigen R/D-Mittel (insbesondere „Bio-Vermarktung“) verboten. In diesen Regionen wurden als Alternative verstärkt QAV als desinfizierende Komponente eingesetzt.

Aber auch bei anderen Bioziden, die bei der R/D von Melkanlagen eingesetzt werden, kann eine Rückstandsproblematik bei unsachgemäßer R/D nicht ausgeschlossen werden (z. B. jodhaltige R/D-Mittel).

### 3 Zielsetzung

Aufgrund der aktuell auftretenden „QAV-Problematik“ wurde von Seiten des StMELF Mitte 2012 eine Arbeitsgruppe einberufen, die vorhandene Informationen sammelte und das weitere Vorgehen diskutierte. Grundsätzlich sollten weitergehende Informationen zur QAV-Rückstandssituation in Bayern erhoben und ausgewertet und Beratungsrichtlinien erarbeitet werden.

Um zeitnah (noch in 2012) mit Erhebungen zur Rückstandssituation beginnen zu können, wurde ein Projekt konzipiert, welches in 2 Teile (Module) gegliedert ist. In jedem der beiden Projektteile sollen spezifische Zielsetzungen bearbeitet werden.

#### **Zielsetzung des Projekt-Moduls 1**

Zielsetzung des ersten Moduls (welches Gegenstand des vorliegenden Berichts ist) war es, zeitnah anhand eines Screenings die aktuelle Rückstandssituation der Rohmilch in als besonders „belastet“ geltenden Regionen zu ermitteln. Um möglichst Regionen abzubilden, in denen auch einzelne Lieferanten als Hauptverursacher identifiziert werden können, wurde der Schwerpunkt des Screenings auf Regionen gelegt, in denen aufgrund vorhergehender Analysen bzw. aufgrund weiterer Kriterien erhöhte QAV-Werte zu erwarten waren.

Parallel dazu wurde in das Screening die Untersuchung auf „Halogenierte Kohlenwasserstoffe“ (HKW, z. B. Trichlormethan) aufgenommen, um zu erkennen, wie sich in den untersuchten Regionen die Rückstandssituation bezüglich dieser Stoffgruppe darstellt und ob aufgrund eines eventuellen Ausweichens der Milcherzeuger auf chlorhaltige R/D-Mittel hier eine neue Problematik zu erwarten ist.

In ausgewählten Regionen mit erhöhten QAV-Gehalten sollten die Hauptverursacher (Einzellieferanten) bestimmt werden, um das Belastungsniveau auf Einzelerzeugerebene und die Eintragshöhe durch diese einschätzen zu können. Gleichzeitig sollten nach Möglichkeit Eintragswege von QAV auf Einzelerzeuger-Niveau evaluiert werden.

#### **Zielsetzung des Projekt-Moduls 2**

In einem zweiten Schritt (Projektlaufzeit ab Februar 2013) sollen in Beispielsmelkanlagen Versuche durchgeführt werden, um belastbare Aussagen zum Rückstandsniveau von QAV bei ordnungsgemäßer R/D der Melkanlage bzw. bei abweichenden Einstellungen zu erhalten. Weiterhin sollen Beratungsempfehlungen zur Vermeidung von Rückständen erarbeitet werden und in besonders betroffenen Milchviehbetrieben der Erfolg von einzelbetrieblichen Verbesserungsmaßnahmen zur Verminderung von QAV evaluiert werden. Um die Problemstellung im Einzelbetrieb beurteilen und Verbesserungsmaßnahmen empfehlen zu können, sollen die Berater der verschiedenen Beratungsorganisationen geschult werden.

## 4 Material und Methode

### 4.1 Beteiligte Molkereien und Regionen

Die Molkerei-Vertreter wurden von Seiten der bayerischen Verbände der privaten bzw. genossenschaftlichen Molkereien (VBPM und GVB) im Herbst bezüglich des geplanten Projektes informiert. Die interessierten Molkereien setzten sich daraufhin zur näheren Information und Absprache zum weiteren Vorgehen mit dem Projektträger (Institut für Landtechnik und Tierhaltung) in Verbindung. Von den beteiligten Molkereien wurden die Rahmendaten (verarbeitete Milchmenge, Region, Lieferanten, bisherige Vorgehensweise bzgl. QAV...) erfasst. Da die Rückmeldung von Seiten der Molkereien verhalten war und eine möglichst flächendeckende Verteilung der Beprobung angestrebt war, wurden noch bis Mitte Dezember interessierte Molkereien in das Projekt „aufgenommen“ und bei der Auswahl der zu beprobenden Touren berücksichtigt.

Tab. 1: Gesamterfassung der beteiligten Molkereien

	Erzeuger [n]	Rohmilch [Mio. kg]	Touren [n]
<b>Summe</b>	<b>14.054</b>	<b>3.297</b>	<b>728</b>
Bayern ca.	35.000	7.900	1.500 (?)
<b>Mittelwert</b>	<b>827</b>	<b>193,9</b>	<b>42,8</b>
Max	2.500	800	200
Min	42	7	4

Es beteiligten sich insgesamt 17 Molkereien an dem Projekt, wobei es sich um 3 genossenschaftlich organisierte und 14 private Molkereien handelte. Von diesen 17 Molkereien werden rund 14.000 Erzeuger bzw. 3.297 Millionen kg Milch erfasst (Tab. 1). Dies entspricht ca. 40 % der gesamten bayerischen Milchproduktion.

Im Schnitt der Molkereien wurden 19,3 Erzeuger je Sammelwagentour erfasst. Von 18 % der Molkereien wurden die Lieferanten nur 1-tägig, von 24 % nur 2-tägig angefahren. Die restlichen Molkereien hatten sowohl 1- als auch 2-tägige Erfassung in ihrem Einzugsgebiet. Mehrheitlich wurden die verarbeiteten Produkte konventionell vermarktet, es waren jedoch auch Molkereien mit einer Bio-Vermarktungsschiene vertreten.

Die beteiligten Molkereien und damit die Regionen der untersuchten Touren waren über weite Teile Bayerns verteilt, wobei sich aufgrund der Rückmeldung der Molkereien der Schwerpunkt der Untersuchungen auf das südliche Bayern konzentrierte (Tab. 2). Rund 14 % der untersuchten Sammelwagentouren lagen jedoch im mittleren bzw. nördlichen Bayern.

Tab. 2: Regionale Verteilung der am Projekt beteiligten Molkereien bzw. untersuchten Touren

Regierungs- bezirk	Erzeuger [n]	Rohmilch [Mio. kg]	Touren [n]	Erzeuger	Rohmilch	untersuchte
				<b>Anteil</b>		Touren
Schwaben	6.051	1.500	287	43,1%	45,5%	44,8%
Oberbayern	5.503	997	241	39,2%	30,2%	41,4%
Mittel-/Unterfrank. Oberpfalz	2.500	800	200	17,8%	24,3%	13,8%
<b>Summe</b>	<b>14.054</b>	<b>3.297</b>	<b>728</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

Die im Rahmen des Projekts zu beprobenden Touren wurden in Abstimmung mit den Molkereien festgelegt. Soweit bereits Untersuchungsergebnisse aus den vorangegangenen Monaten bei den Molkereien vorlagen, wurden insbesondere Touren in denen vorangehend bereits erhöhte QAV-Werte festgestellt wurden berücksichtigt. Wenn keine Ergebnisse vorlagen wurden Touren/Regionen ausgewählt, in denen erhöhte QAV-Werte erwartet wurden (kleinstrukturiert und damit geringe Erfassungsmengen je Lieferant, Erfassungsregionen mit Verbot von chlorhaltigen R/D-Mitteln...).

Nachdem das Analyseergebnis der Sammelwagenmilch von der MUVA vorlag, wurden einzelne Touren, die erhöhte Werte an QAV bzw. HKW aufwiesen, für eine Analyse auf Einzelerzeuger-Niveau ausgewählt (siehe 5.1).

## 4.2 Rahmenbedingungen

Alle beteiligten Molkereien hatten ihre Lieferanten ab etwa Juli 2012 mit Rundschreiben auf die bestehende „QAV-Problematik“ hingewiesen. In der Mehrzahl der Fälle wurden die Lieferanten sogar mehrfach diesbezüglich angeschrieben. Zusätzlich zur bestehenden Rückstands-Problematik wurde in den Schreiben insbesondere auf die Grundsätze einer ordnungsgemäßen Reinigung/Desinfektion und die Handhabung von QAV-haltigen R/D-Mitteln hingewiesen.

In den meisten Fällen wurde den Landwirten angeraten auf QAV-haltige R/D-Mittel zu verzichten bzw. auf Mittel mit anderen Wirkstoffen (z.B. Chlor) umzustellen. Bezüglich der Auswahl eines Alternativ-Mittels wurde dabei meist auf die sogenannte „DLG-Liste“ verwiesen.

Von einigen Molkereien wurde den Lieferanten der Einsatz von QAV-haltigen R/D-Mitteln untersagt und z. T. mit Unterstützung der Molkereien die sich noch im Umlauf befindlichen QAV-haltigen Mittel ausgetauscht.

Nach Aussagen der Molkereien (und zum Teil vorliegenden Analyseergebnissen) waren in der Folge abnehmende QAV-Rückstands-Niveaus zu beobachten, so dass angenommen werden muss, dass insgesamt die QAV-Werte bis zum Beginn der Projekt-Probebeziehungen (Mitte November 2012) bereits rückläufig waren.

Allerdings war die Reaktion der verschiedenen Molkereien und der Umgang mit dem Thema sehr unterschiedlich, so dass auch zu erwarten ist, dass entsprechend die Konsequenz bei der Umstellung der QAV-haltigen R/D-Mittel bzw. das entsprechende Rückstandsniveau regional sehr unterschiedlich war bzw. ist.

Insbesondere in den ersten Wochen, nachdem die entsprechenden Anschreiben der Molkereien an die Erzeuger gegangen waren, war eine starke Desorientierung der Milcherzeuger bezüglich der Wahl der R/D-Mittel zu beobachten. So wurde beispielsweise in einschlägigen Internet-Chats teilweise konfus zwischen einzelnen Milcherzeugern diskutiert, welche R/D-Mittel QAV-frei sind bzw. welche Mittel alternativ zu empfehlen wären.

Gleichzeitig war zu diesem Zeitpunkt die Information von Seiten des Handels bzw. der vertreibenden Hand zum Teil mangelhaft, so dass die Erzeuger bei der Auswahl der Mittel „alleine gelassen wurden“. Zwischenzeitlich haben die Hersteller reagiert und von fast allen sind seit etwa Ende 2012 „Negativlisten“ verfügbar, anhand derer entsprechende R/D-Mittel ausgewählt werden können.

Der Hinweis der Molkereien auf die „DLG-Liste“ ist etwas problematisch, da in dieser Liste nur Hersteller enthalten sind, die die entspr. Prüfung bei der DLG beantragen. Da die Prüfung nicht zwingend ist, sind nicht alle R/D-Hersteller bzw. deren R/D-Mittel in der Liste enthalten. Des Weiteren wird in dieser Liste „nur“ der Hauptwirkstoff des R/D-Mittels angeführt, nicht jedoch eine QAV-Freiheit des betreffenden Mittels bestätigt.

### 4.3 Probenahme und Analytik

#### 4.3.1 Probenahme

Von den ausgewählten Tanktours wurden bei einem Sammeltermin zeitgleich eine Gesamtprobe und zusätzlich die Einzelproben der Lieferanten dieser Tour gezogen.

Die Gesamtprobe wurde während des Erfassungsvorganges der Milch automatisch über die Sammeleinheit der Tankwagen („Euro-Sampler“) in ½-Liter Polyethylen-Flaschen genommen. Um Verunreinigungen oder sonstige Fremdbelastungen zu verhindern, wurden hierfür nur neue Flaschen verwendet, die von der MUVA vorbereitet (z.B. etikettiert) und über den MPR an die Molkereien weiter geleitet wurden. Nach der Probenahme in den Milchsammelwagen gingen die Flaschen über den MPR wieder zurück an die MUVA und wurden dort auf QAV und HKW untersucht. Die durchschnittliche Laufzeit der befüllten Flaschen zurück an die MUVA betrug 2,5 Tage (max. 6 d, min. 1 d).



Abb. 1: Probeziehung im „Euro-Sampler“ eines Milchsammelwagens

Parallel zur Gesamtprobe wurden Proben der Einzelerzeuger über die entspr. Einrichtung der Tankwagen in Barcode-Fläschchen (60 ml, Polypropylen-Derivat) des MPR gezogen. Diese Einzelproben wurden beim MPR gesammelt und für eine eventuelle Analyse der Werte der Einzellieferanten eingefroren aufbewahrt. Die durchschnittliche Dauer zwischen Probenahme und Eingangsdatum dieser Proben bei der MUVA betrug 29,8 Tage (max. 42 d, min. 13 d).

#### 4.3.2 Analytik

Alle Analysen der Milchproben auf QAV und HKW wurden von der MUVA-Kempton durchgeführt.

Unter dem Sammelbegriff BAC wird im Allgemeinen das variable Stoffgemisch von Benzyl-C<sub>10-18</sub>-alkyldimethylammoniumchloriden bezeichnet (Alkylteil aus C10 bis C18-Ketten). Die verwendeten Hauptkomponenten sind dabei in der Regel BAC mit den Kettenlängen C12 und C14 (in unterschiedlichen Verhältnissen). BAC-C18 stellt nach bisherigen Erfahrungen nur einen untergeordneten Anteil.

DDAC stellt ein Gemisch aus quartären Ammoniumsalzen mit typischen Alkylkettenlängen von C8, C10 und C12, wobei der Anteil an C10 mehr als 90 % beträgt [BfR, 2012 a], so dass nach Aussagen der MUVA die Erfassung von DDAC-C10 (Didecyldimethylammoniumchlorid) für die Ermittlung von Rückständen als ausreichend betrachtet wird.

Die Analyse auf QAV (BAC (C10 - C16) und DDAC (C10)) wurde bei der MUVA mittels LC-MS-MS (Flüssigchromatographie, gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie) durchgeführt. Die Extraktion aus den Milchproben erfolgt mit Methanol (angesäuert mit Ameisensäure), Fett und Eiweiß wurden durch Zentrifugieren nach Kühlung abgetrennt. Das Verfahren beruht auf der Veröffentlichung von H. Knapp, P. Fecher, K. Werkmeister, Lebensmittelchemie 65, 1-16 (2011) und wurde um die Verwendung von deuterierten Internen Standards für BAC C12 und DDAC erweitert.



Abb. 2: LC-MS-MS Analysegerät bei der MUVA-Kempton (links)  
Validierung der Messergebnisse QAV am PC (rechts, Foto: MUVA)

Die **Bestimmungsgrenze** („limit of quantitation“, LOQ, Wert ab dem quantitative Analyseergebnisse ausgewiesen werden) liegt sowohl für BAC (Einzelsubstanzen) als auch für DDAC bei 0,005 mg/kg Milch. Die erweiterte Messunsicherheit für die QAV beträgt  $\pm 25 \%$ .

Im Analyseergebnis der MUVA wurden für BAC die Einzelergebnisse für die Kettenlängen C10, C12, C14 und C16 sowie die Summe dieser Stoffe ausgewiesen. Für DDAC wurde der Gehalt für DDAC mit der Kettenlänge C10 analysiert und ausgewiesen.

Die Analyse auf Halogenierte Kohlenwasserstoffen (HKW) wurde bei der MUVA mit Headspace-Gaschromatographie (Detektor: ECD) nach dem Verfahren L01.00-35 der amtlichen Methodensammlung nach §64 LFGB durchgeführt. Im Analyseergebnis wurden insbesondere die Ergebnisse für Trichlormethan ausgewiesen. Ergebnisse für weitere Halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Tetrachlormethan) wurden nur ausgewiesen, soweit diese nachgewiesen wurden bzw. oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

Die Bestimmungsgrenze für HKW bzw. die einzelnen Stoffgruppen der HKW (Trichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen usw.) beträgt 0,001 mg/kg Milch. Die erweiterte Messunsicherheit für die HKW beträgt  $\pm 20\%$ .

### **Versuche zur Lagerung von HKW-Proben im eingefrorenen Zustand**

Wie oben beschrieben, wurden die Proben der Einzellieferanten bis zur Entscheidung ob die Lieferanten einer bestimmten Tour weiter untersucht werden, beim MPR tiefgefroren gelagert.

Da Trichlormethan (Chloroform) flüchtig ist, stellte sich die Frage, ob es durch die Lagerung oder durch die verwendeten Probegefäße zu Verlusten von TCM kommt. Diese Fragestellung wurde in zwei Versuchsreihen von Seiten der MUVA untersucht. Im ersten Versuch (verschiedene Probegefäße und Lagerdauern) zeichnete sich ab, dass bei den MPR-Fläschchen bei einer Lagerdauer über 14 Tage erhöhte Verluste von TCM zu registrieren sind. Allerdings wurde bei dieser Versuchsreihe eine Mehrfachentnahme durchgeführt, d. h. alle Proben (nach verschiedenen Lagerdauern) wurden aus den gleichen Gefäßen entnommen und diese danach wieder eingefroren.

Da dieses Vorgehen nicht dem Vorgehen bei Probenahme der Untersuchung entsprach, wurde der Versuch wiederholt. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde keine Mehrfachentnahme durchgeführt. Es zeigte sich, dass in diesem Fall die TCM-Verluste selbst nach 7 Wochen Lagerdauer weit unterhalb der Messunsicherheit für HKW lagen. Es wurde daher bei der Auswertung des Screenings keine Korrektur der analysierten TCM-Gehalte bezüglich der Lagerdauer durchgeführt.

## 5 Ergebnisse / Diskussion

### 5.1 Beprobung Milchsammelwagen

#### 5.1.1 Umfang

In der 46. Kalenderwoche 2012 wurde ein Testlauf zur Probenahme (praktische Durchführung, Logistik...) bei 7 Sammelwagen-Touren einer Molkerei durchgeführt. Insgesamt wurden im Zeitraum November 2012 bis März 2013 155 Proben von Milchsammelwagen gezogen, davon 91 Proben in 2012 und 64 Proben in 2013 (Tab. 3).

Tab. 3: Verteilung der beprobten Tanktouren nach Kalenderwochen

Kalenderwoche (KW)	Anzahl Touren [n]	Jahr
KW 46	7	<b>2012</b> $\Sigma = 91$
KW 48	48	
KW 49	36	
KW 02	42	<b>2013</b> $\Sigma = 64$
KW 03	18	
KW 05	2	
KW 10	2	
<b>Summe</b>	<b>155</b>	

Bei sechs Proben handelt es sich um Wiederholungen von einzelnen Touren<sup>3</sup>, so dass 149 Erstergebnisse für Tanktouren vorlagen, die in die folgende Auswertung einfließen.

#### 5.1.2 Ergebnisse der beprobten Touren

##### 5.1.2.1 Quartäre Ammoniumverbindungen (BAC und DDAC)

Von den insgesamt 149 Proben der Tankwagen (ohne Wiederholungsproben) wurde für 43 Proben (28,9 %) für BAC „nicht nachweisbar“ („n.n.“) ermittelt. (Tab. 4). In 73,9 % der Fälle lag der **BAC**-Gesamtgehalt unterhalb von 0,05 mg/kg Rohmilch. 9 Touren (6,1 %) fielen mit einem Gesamtgehalt an BAC von mehr als 0,10 mg/kg auf. Der gemessene Gesamt-BAC-Maximalwert einer Tour betrug 0,245 mg/kg Rohmilch, d.h. dieser lag annähernd bei der Hälfte des Grenzwertes für BAC.

Im Durchschnitt wurde in den Touren, in denen BAC nachgewiesen wurde, ein Gesamt-BAC-Gehalt von 0,047 mg/kg Milch ermittelt. Soweit für die Touren unterhalb der Bestimmungsgrenze ein Wert von 0,0 mg/kg Rohmilch angenommen wird, so beträgt der Mittelwert über alle 149 Sammeltouren 0,034 mg BAC/kg.

<sup>3</sup> Vier Wiederholungsproben um die Entwicklung der QAV-Gehalte in bestimmten Regionen zu erfolgen. Zwei Wiederholungsproben da Einzelerzeugerproben irrtümlich verworfen wurden und die gesamte Probenahme wiederholt wurde.

Bei **DDAC** betrug für 98 % der Proben das Ergebnis „n.n.“. Lediglich bei 3 der 149 Proben war ein Wert oberhalb 0,005 mg/kg zu registrieren. Bei zwei dieser Touren wurde kein BAC nachgewiesen. Lediglich bei einer Tour lag sowohl BAC als auch DDAC oberhalb der Bestimmungsgrenze (BAC 0,023 mg/kg und DDAC 0,210 mg/kg). Der gemessene DDAC-Maximalwert einer Tour betrug 0,210 mg/kg Rohmilch.

Bei den nachgewiesenen **quartären Ammoniumverbindungen** steht somit die Stoffgruppe der BAC eindeutig im Vordergrund. DDAC wurde nur in Einzelfällen nachgewiesen.

Tab. 4: Anzahl und Anteil der Tankwagen-Proben in verschiedenen Gehaltsklassen der QAV und ermittelter Maximalwert

		Anzahl Proben in betreffender Klasse						Anteil in Prozent	
		BAC 10	BAC 12	BAC 14	BAC 16	$\Sigma$ -BAC	DDAC	$\Sigma$ -BAC	DDAC
	n. n.	149	45	56	110	<b>43</b>	146	<b>28,9 %</b>	<b>98,0 %</b>
Klassen nach	< 0,05	0	91	88	39	<b>67</b>	1	<b>45,0 %</b>	<b>0,7 %</b>
Gehalt an	< 0,10	0	10	5	0	<b>30</b>	0	<b>20,1 %</b>	<b>0,0 %</b>
BAC / DDAC	< 0,15	0	3	0	0	<b>5</b>	1	<b>3,4 %</b>	<b>0,7 %</b>
[mg/kg]	< 0,20	0	0	0	0	<b>3</b>	0	<b>2,0 %</b>	<b>0,0 %</b>
	$\geq 0,20$	0	0	0	0	<b>1</b>	1	<b>0,7 %</b>	<b>0,7 %</b>
	Summe	149	149	149	149	<b>149</b>	149	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>
	Maximalwert [mg/kg]	0,000	0,138	0,092	0,017	<b>0,245</b>	0,210		

Die Verteilung der Gesamt-BAC-Gehalte der 149 Touren nach Gehaltsklassen wird in Abb. 3 ersichtlich.

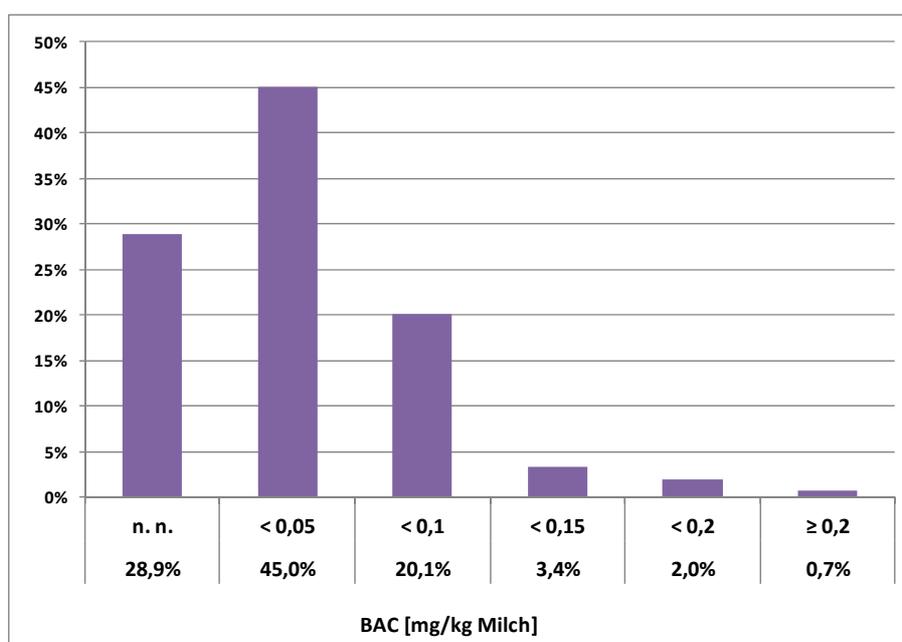


Abb. 3: Gesamt-BAC-Gehalte, Anteil der Tanktoure nach Klassen (n=149)

Bezüglich einer Gesamtbeurteilung der Ergebnisse muss an dieser Stelle betont werden, dass für die Beprobung insbesondere Touren ausgewählt wurden, bei denen zu einem früheren Zeitpunkt bereits erhöhte QAV-Werte beobachtet worden waren bzw. angenommen wurden. Es handelt sich somit nicht um eine repräsentative Auswahl, sondern um eine Auswahl die möglichst „stark betroffene“ Regionen beinhaltet.

Wie unter 4.2 beschrieben, kam es ab dem Sommer 2012 zu einer, regional unterschiedlich starken, Einschränkung des Einsatzes der QAV-haltigen R/D-Mittel, so dass angenommen werden muss, dass die Belastung der Rohmilch mit QAV im Sommer 2012 zum Teil wesentlich höher lag. So liegen aus diesem Zeitraum Untersuchungsergebnisse der Molkereien von Einzeltouren vor, die annähernd den Grenzwert (0,5 mg BAC/kg) erreichen.

Bei den Analyse-Ergebnissen kann beobachtet werden, dass die QAV-Gehalte der Touren im Vergleich der Molkereien sehr unterschiedlich sind. Je nach Vorgehensweise der verschiedenen Molkereien, ist ein unterschiedlich großer Einfluss auf die Höhe der zum Zeitpunkt der Untersuchung gefundenen Werte zu vermuten. So waren die in der Untersuchung gefundenen QAV-Gehalte bei Molkereien, die beispielsweise ein Verbot QAV-haltiger R/D-Mittel schon länger ausgesprochen hatten, häufig niedriger.

### **Anteil der BAC verschiedener Kettenlänge**

Im Analyseergebnis der MUVA werden Ergebnisse für die Stoffgruppen von BAC nach Kettenlänge (C10, C12, C14, C16) und die Summe aus diesen Einzelergebnissen (Gesamt-BAC) ausgewiesen.

Es zeigt sich, dass bei den Sammeltouren BAC der Kettenlänge C10 in keinem Fall oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurden (Abb. 4). In besonders hohem Maße wurden BAC der Kettenlängen C12 (in 98,1 % der Proben) und C14 (in 87,7 % der Proben) nachgewiesen. Diese beiden Stoffgruppen konnten auch in höherer Konzentration nachgewiesen werden. BAC mit der Kettenlänge C16 wurden weniger oft und in geringeren Konzentrationen gefunden.

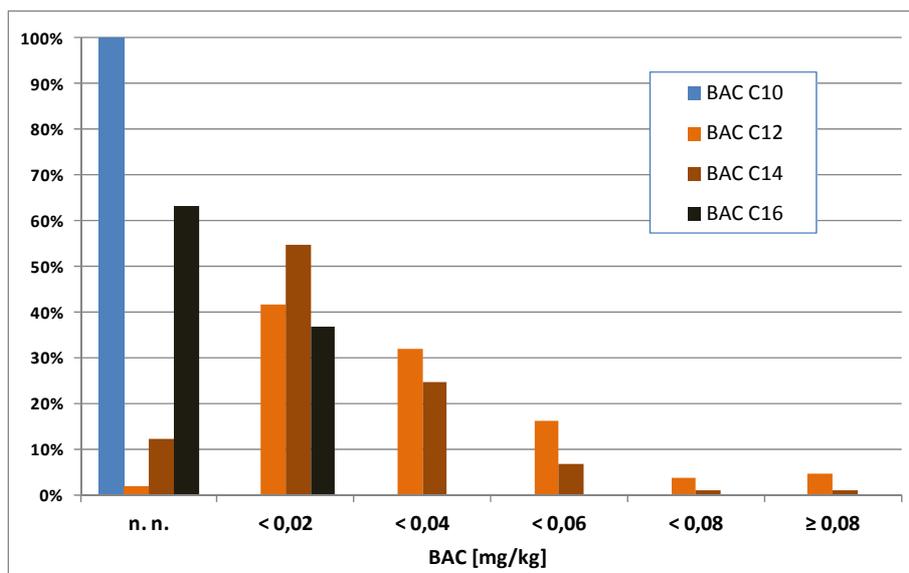


Abb. 4: Anteil der BAC verschiedener Kettenlänge (BAC C10-16), nur Touren mit BAC-Nachweis (n=106)

#### 5.1.2.2 Halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW)

Von den untersuchten 149 Milchsammelwagentouren lagen rund 20 % unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 5) für TCM. Weitere 57 % der Touren wiesen einen TCM-Wert von 0,001 mg/kg aus. Über dem Warnwert der MUVA-Kempton (0,002 mg/kg für konventionelle Milch) lagen 11,4 % der untersuchten Touren. Der festgestellte Maximalwert einer Tour lag bei 0,013 mg TCM/kg. 4 Touren wiesen Werte von  $\geq 0,005$  mg TCM/kg Milch auf und lagen damit in einem Bereich, in dem bei Akkumulation des fettgebundenen Trichlormethan um den Faktor 20 (mit diesem Wert wird z. B. bei der Butterherstellung gerechnet) mit einer Grenzwertüberschreitung im fertigen Produkt zu rechnen ist.

Tab. 5: TCM-Gehalte der untersuchten Touren (Anzahl und Anteil nach Klassen)

TCM-Gehalt [mg/kg]	Anzahl Proben	Anteil Proben
< 0,001	29	19,5 %
0,001	85	57,0 %
0,002	18	12,1 %
0,003	9	6,0 %
0,004	4	2,7 %
> 0,004	4	2,7 %
<b>Summe</b>	<b>149</b>	<b>100,0 %</b>

Wertebereich: < 0,001 - 0,013 mg/kg

Der Mittelwert der untersuchten Touren lag bei 0,0013 mg/kg und entspricht damit in etwa dem von der MUVA im Rahmen des jährlichen Monitoring-Programms

festgestellten Wert [MUVA, 2012]. Ebenso entspricht die Verteilung der festgestellten Werte (Abb. 5) in etwa der des Monitoring-Programms.

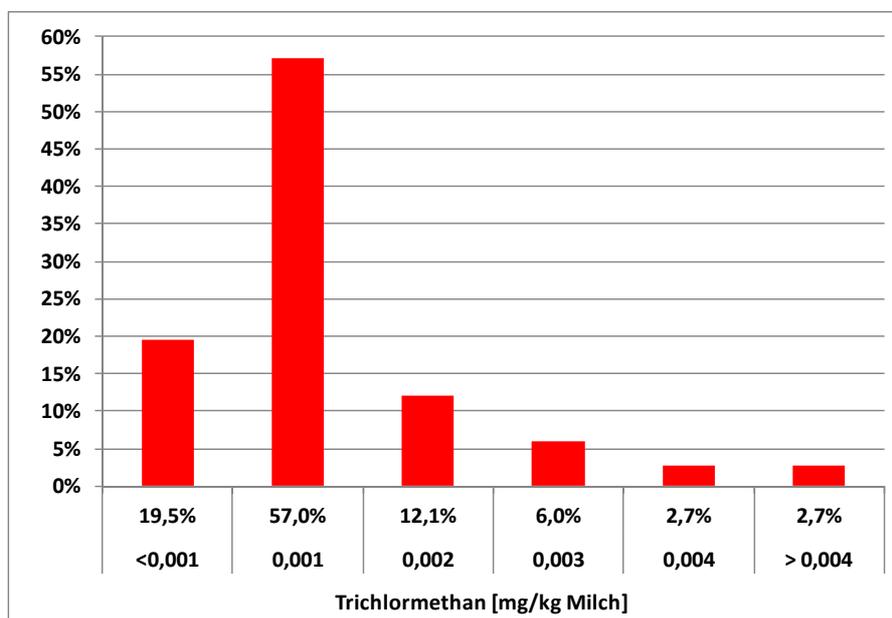


Abb. 5: Verteilung der untersuchten Touren nach TCM-Klassen (n=149)

## 5.2 Beprobung Einzellieferanten

### 5.2.1 Auswahl und Umfang

Die Touren bei denen die Einzellieferanten analysiert werden sollten, wurden in Orientierung an projektinternen „Schwellenwerten“ ausgewählt (BAC/DDAC  $> 0,05$  mg/kg, TCM  $> 0,003$  mg/kg). Nach Vorliegen der Ergebnisse für QAV und TCM der jeweiligen Gesamttour wurde entschieden, ob die beim MPR eingefroren gelagerten Einzelproben an die MUVA zur Analyse gehen. Da insbesondere in der Anfangsphase des Projektes noch nicht bekannt war, wie viele der Touren bezüglich QAV bzw. TCM auffällig sind, wurden die Touren mit den jeweils höchsten Ergebnissen der betreffenden Probeweche ausgewählt.

Es wurden so im Laufe des Projektes 16 Touren aufgrund erhöhter BAC-Gehalte, 2 Touren wegen DDAC und 3 Touren wegen auffälliger TCM-Gehalte für die Analyse auf Einzelerzeugerebene ausgewählt. Entsprechend des Auswahlkriteriums war der durchschnittliche Rückstandsgehalt dieser Touren relativ hoch (Tab. 6). Der Gesamt-BAC-Gehalt der 16 wegen BAC ausgewählten Touren lag im Mittel bei 0,103 mg/kg. Bei den 2 wegen DDAC ausgewählten Touren ergab sich ein Mittelwert von 0,156 mg/kg Milch. Der Mittelwert der 3 wegen erhöhter TCM-Gehalte untersuchten Touren lag bei 8  $\mu$ g TCM/kg Milch.

Tab. 6: Rückstandsgehalte der ausgewählten Touren nach Auswahlkriterium

Auswahl- grund	Touren [n]	Mittel	Max. Min. StAbw.		
			[mg/kg]		
BAC	16	0,103	0,198	0,052	± 0,044
DDAC	2	0,156	0,210	0,102	± 0,076
TCM	3	0,008	0,013	0,004	± 0,005

Von den ausgewählten Touren wurden die Einzellieferanten von 20 Touren auf QAV und von 4 Touren auf TCM untersucht. 3 Touren wurde sowohl auf QAV, als auch auf TCM analysiert (Tab. 7). Insgesamt wurden die Einzellieferanten von 21 verschiedenen Touren analysiert, so dass 361 Proben auf QAV und 95 Proben auf TCM für die Auswertung vorlagen.

Tab. 7: Anzahl der Analysen der Einzellieferanten (Touren und Proben)

Untersuchung auf:	Touren [n]	Beprobte Lieferanten [n]	Analyseergebnisse Einzellieferanten [n]
QAV	17	297	361 (QAV)
QAV und TCM	3	64	95 (TCM)
TCM	1	31	
<b>Summe</b>	<b>21</b>	<b>392</b>	<b>456</b>

Im Schnitt wurden bei diesen 21 Touren 19,4 Lieferanten angefahren (Tab. 8). Die durchschnittliche Menge der Sammelmilch je Tankwagen lag bei 13.306 kg. Je Milcherzeuger wurden im Schnitt 685 kg Milch angeliefert.

Tab. 8: Rahmendaten der auf Einzellieferanten-Niveau analysierten Touren

Werte		Mittel	Max.	Min.	StAbw.
<b>je Tankwagen</b>	Lieferanten [n]	<b>19,4</b>	39	2	± 9,4
	Milchmenge [kg/Tour]	<b>13.306</b>	28.348	5.747	± 6.130
<b>je Lieferant</b>	Milchmenge [kg/Lief.]	<b>684,9</b>	5.672	32	± 623,0

## 5.2.2 Ergebnisse der beprobten Einzellieferanten

### 5.2.2.1 Quartäre Ammoniumverbindungen (BAC und DDAC)

Von den 361 QAV-Einzelproben lagen 64,3 % (bzw. 97,8 %) unter der Nachweisgrenze für BAC (bzw. DDAC). Weitere 21,1 % der Proben lagen für BAC noch im Bereich von weniger als 0,2 mg /kg. Von 5,8 % der Lieferanten (entspricht 21 Lieferanten) wurde bei BAC der Grenzwert von 0,5 mg/kg überschritten. 2 Lieferanten (bzw. 0,6 %) überschritten den Grenzwert mit DDAC-Gehalten über 0,5 mg/kg. Insgesamt lagen somit die QAV-Gehalte von 23 Lieferanten (entspr. 6,4 %) über dem Grenzwert.

Tab. 9: Anzahl und Anteil der Lieferanten-Proben in verschiedenen Gehaltsklassen der QAV und ermittelter Maximalwert

		Anzahl Proben in betreffender Klasse						Anteil in Prozent	
		BAC 10	BAC 12	BAC 14	BAC 16	$\Sigma$ -BAC	DDAC	$\Sigma$ -BAC	DDAC
Klassen nach Gehalt an BAC / DDAC [mg/kg]	n.n.	360	235	256	306	<b>232</b>	353	<b>64,3 %</b>	<b>97,8 %</b>
	< 0,2	1	93	89	55	<b>76</b>	6	<b>21,1 %</b>	<b>1,7 %</b>
	< 0,3	0	11	8	0	<b>18</b>	0	<b>5,0 %</b>	<b>0,0 %</b>
	< 0,4	0	8	3	0	<b>9</b>	0	<b>2,5 %</b>	<b>0,0 %</b>
	< 0,5	0	2	1	0	<b>5</b>	0	<b>1,4 %</b>	<b>0,0 %</b>
	$\geq 0,5$	0	12	4	0	<b>21</b>	2	<b>5,8 %</b>	<b>0,6 %</b>
	Summe	361	361	361	361	<b>361</b>	361	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>
Maximalwert [mg/kg]		0,005	3,775	2,125	0,153	<b>5,915</b>	1,270		

Der maximale Gesamt-BAC-Wert eines Lieferanten lag bei 5,92 mg/kg Milch. Im Falle des DDAC wurde ein Maximalwert von 1,27 mg/kg festgestellt. Der Durchschnitts-BAC-Gehalt der 361 analysierten Proben lag für das Gesamt-BAC bei 0,109 mg/kg und für DDAC bei 0,007 mg/kg.

Die Verteilung der Ergebnisse bezüglich des Gesamt-BAC wird in Abb. 6 ersichtlich.

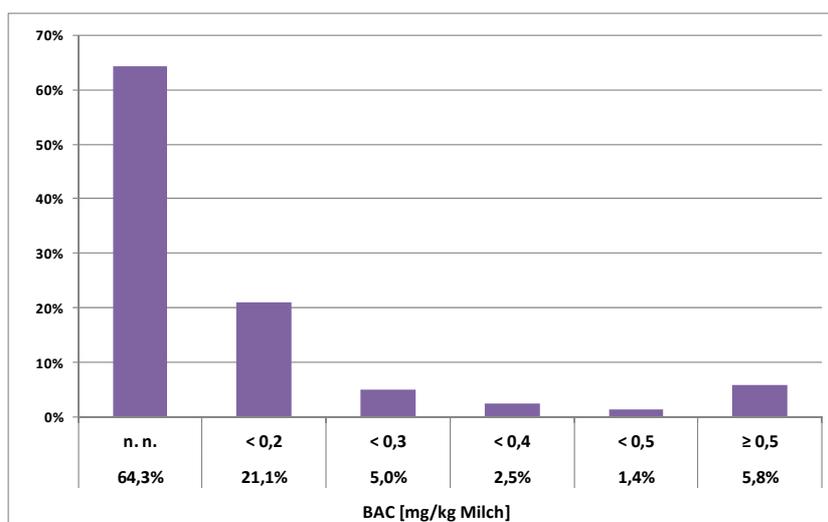


Abb. 6: Gesamt-BAC-Gehalte der Einzellieferanten, Anteil nach Klassen (n=361)

### Anteil der BAC verschiedener Kettenlänge

In Bezug auf die Anteile von BAC verschiedener Kettenlängen die in den Proben nachgewiesen wurden, zeigte sich eine ähnliche Verteilung wie bei der Analyse der Touren (siehe 5.1.2.1). Der Großteil des Gesamt-BAC wurde verursacht durch BAC der Kettenlänge C12 (in 97,7 % der Proben mit Gesamt-BAC > n.n. nachgewiesen) bzw. C14 (81,4 %). BAC der Kettenlänge C10 traten auch hier fast nicht auf (Nachweis nur in einer Probe).

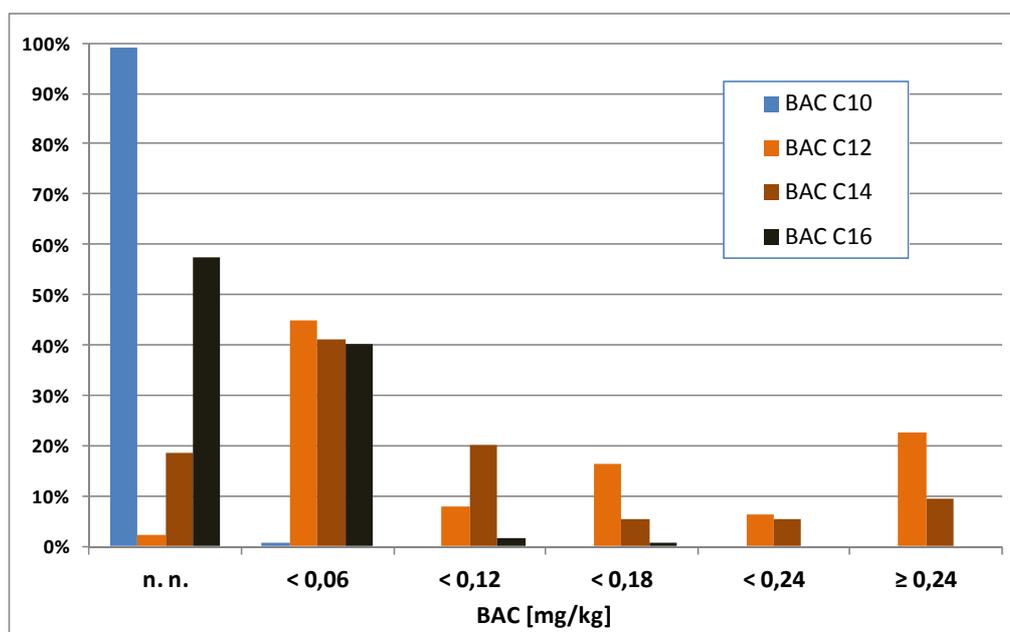


Abb. 7: Anteil der BAC verschiedener Kettenlängen (nur Proben mit BAC-Nachweis, n=129)

Nachdem BAC der Kettenlänge C10 bei den Proben der Touren gar nicht und in den Proben der Einzellieferanten nur in einer Probe nachgewiesen wurden, waren diese in den eingesetzten R/D-Mitteln bzw. den dafür verwendeten technischen Gemischen / Zubereitungen offensichtlich nur von untergeordneter Bedeutung. BAC mit den Kettenlängen C12 und C14 hatten den größten Anteil am Gesamt-BAC. BAC C16 waren noch in gewissem Umfang in den Proben nachweisbar. BAC der Kettenlänge C18 (und höher) wurden in den Analyseergebnissen der MUVA nicht ausgewiesen. Es wäre zu prüfen, in welcher Größenordnung BAC der Kettenlänge C18 in den Milchproben enthalten sind.

#### 5.2.2.2 Halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW)

4 Touren wurden aufgrund erhöhter TCM-Gehalte für eine Beprobung der Einzellieferanten ausgewählt. Von den 95 Lieferanten dieser Touren lagen 61 % unterhalb der Bestimmungsgrenze für TCM (Tab. 10). Weitere 28 % wiesen einen TCM-Gehalt von 0,001 mg/kg auf. Somit lagen in der Summe knapp 90 % der Lieferanten unter bzw. bei der Nachweisgrenze für TCM. 4 Lieferanten (bzw. 4,2 %) überschritten einen TCM-Gehalt von 0,004 mg/kg Milch. Der Maximalwert betrug 0,101 mg TCM/kg Milch, so dass in diesem einen Fall der festgelegte Grenzwert von 0,1 mg TCM/kg nicht eingehalten wurde.

Tab. 10: TCM-Gehalte der untersuchten Lieferanten (Anzahl und Anteil nach Klassen)

TCM-Gehalt [mg/kg]	Anzahl Proben	Anteil Proben
< 0,001	58	61,1 %
0,001	27	28,4 %
0,002	5	5,3 %
0,003	0	0,0 %
0,004	1	1,1 %
> 0,004	4	4,2 %
<b>Summe</b>	<b>95</b>	<b>100 %</b>

Wertebereich: < 0,001 – 0,101 mg/kg

Im Durchschnitt lagen die Proben der 95 untersuchten Lieferanten bei einem Gehalt von 0,0021 mg/kg Milch (bzw. 2,1 µg/kg). Werden die beiden Proben mit den höchsten Ergebnissen nicht berücksichtigt, so liegt der Mittelwert der verbleibenden 93 Proben bei 0,0008 mg TCM/kg Milch (bzw. 0,8 µg/kg).

Die Verteilung der Lieferanten nach Gehaltsklassen an TCM macht Abb. 8 deutlich.

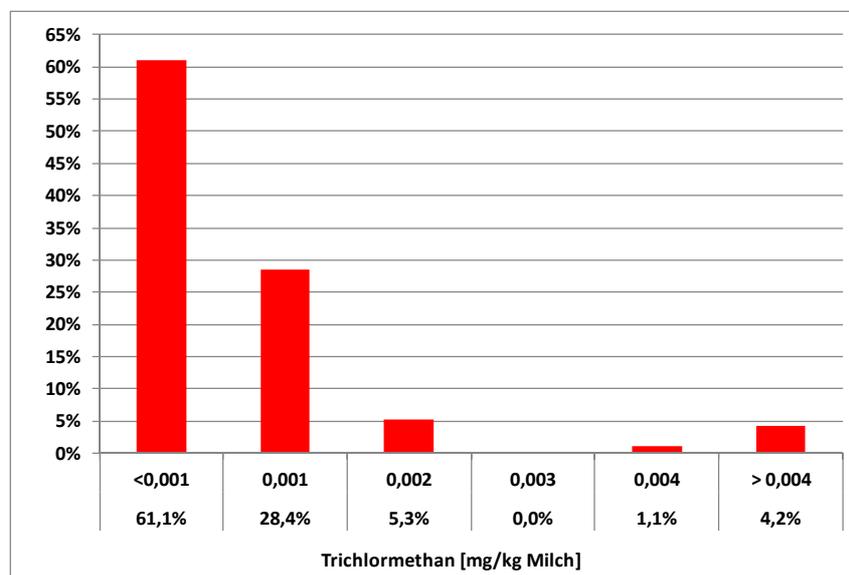


Abb. 8: Verteilung der untersuchten Lieferanten nach TCM-Klassen (n=95)

### 5.2.3 Einfluss von Einzellieferanten auf den Gesamt-Rückstandsgehalt der Touren

#### Trichlormethan (TCM)

Für eine Einschätzung des Anteils der Einzellieferanten am Gesamt-Rückstandsgehalt einer Tour wurde das Analyse-Ergebnis der Einzellieferanten (BAC bzw. TCM) mit der angelieferten Milchmenge hochgerechnet und daraus der Anteil am Gesamtergebnis (Gesamt-BAC bzw. -TCM der Tour) berechnet. Da das Analyseergebnis mit einem gewissen Fehler behaftet ist (siehe 4.3.2) kann damit jedoch nur näherungsweise der Anteil des Einzellieferanten eingeschätzt werden.

Bei der Auswertung der TCM-Gehalte ist auffällig, dass das Gesamtergebnis der Touren oft von einzelnen Lieferanten maßgeblich beeinflusst wurde. In Tab. 11 wird der Anteil des Einzellieferanten mit den höchsten TCM-Gehalt der Tour in das Verhältnis gestellt zum Gesamtergebnis dieser Tour.

Tab. 11: Einfluss von Einzellieferanten auf TCM-Gehalt der Gesamttour

Tour	Tour-Gesamt			Einzellieferant mit höchstem TCM-Gehalt		
	TCM [mg/kg]	Ø-Milchmenge je Lieferant [kg]	Anzahl Lieferanten [n]	TCM [mg/kg]	Milch angeliefert [kg]	Anteil an Gesamt-TCM (rechnerisch)
1	0,013	690	31	0,101	2.031	97 %
2	0,006	1.251	9	0,021	2.736	94 %
3	0,004	745	24	0,018	1.803	76 %

Der jeweilige Lieferant mit dem höchsten TCM-Gehalt hatte rechnerisch einen Anteil von bis zu 97 % am Gesamtergebnis der Tour. Dies liegt einerseits darin begründet, dass die Anlieferungsmenge dieser Lieferanten jeweils sehr hoch und weit über der durchschnittlichen Anlieferungsmenge dieser Touren lag. Gleichzeitig wies die Anlieferungsmilch dieser Lieferanten vergleichsweise hohe Gehalte an TCM auf.

Der projektinterne Schwellenwert (> 0,003 mg/kg) war relativ nahe an der Bestimmungsgrenze für TCM (0,001 mg/kg) angesetzt, so dass Erhöhungen der TCM-Gehalte der Touren hier relativ schnell zu einer „Auffälligkeit“ der Tour führten.

Bei der vierten Tour, die auf Einzellieferanten-Niveau bezüglich TCM untersucht wurde, konnte hingegen kein Einzellieferant als „Hauptverursacher“ bestimmt werden. Gleichzeitig führen die mit der angelieferten Milchmenge gewichteten und aufsummierten TCM-Gehalte der Einzellieferanten zu widersprüchlichen Ergebnissen zum Analyseergebnis der Sammeltour, so dass diese Tour hier nicht in die Auswertung einbezogen wurde.

### Benzalkoniumchlorid (BAC)

In die Auswertung wurden die Ergebnisse der Einzellieferanten der 16 Touren einbezogen, die aufgrund erhöhter BAC-Gehalte für die Untersuchung der Einzellieferanten ausgewählt wurden.

Bei diesen 16 Touren, die im Schnitt einen Gesamt-BAC-Gehalt von 0,103 mg/kg aufwiesen, lagen durchschnittlich 41 % der Lieferanten über der Nachweisgrenze für BAC (Tab. 12). Knapp 19 % der Lieferanten dieser Touren wiesen BAC-Gehalte von über 0,2 mg/kg auf.

Der Einfluss des Lieferanten mit dem jeweils höchsten BAC-Gehalt am Gesamtergebnis der betreffenden Tour lag bei durchschnittlich 56 % (von 19 % bis 100 %), d. h. im Schnitt wurden mehr als die Hälfte des Gesamt-BAC einer Tour durch einen einzelnen Lieferanten verursacht.

Tab. 12: Einfluss der Einzellieferanten auf BAC-Gehalt der Touren

Tour	BAC-Gehalt Tour	Ø-Milch- menge je Lieferant	Anzahl Liefer.	Anzahl Liefer. mit BAC-Gehalt		Anteil Liefer. mit BAC Gehalt		Max. Anteil Einzellief. an Tour
	[mg/kg]	[kg]	[n]	> n.n.	> 0,2 mg/kg	> n.n.	> 0,2 mg/kg	BAC
1	0,183	944,9	30	6	6	20,0 %	20,0 %	27,6 %
2	0,071	3.616,5	2	1	1	50,0 %	50,0 %	100,0 %
3	0,069	633,6	21	9	3	42,9 %	14,3 %	34,5 %
4	0,089	514,2	26	12	3	46,2 %	11,5 %	24,9 %
5	0,086	519,9	19	4	2	21,1 %	10,5 %	74,0 %
6	0,066	522,5	11	2	1	18,2 %	9,1 %	89,7 %
7	0,160	547,1	39	32	14	82,1 %	35,9 %	18,7 %
8	0,120	957,9	15	7	4	46,7 %	26,7 %	30,7 %
9	0,198	1.354,5	11	5	3	45,5 %	27,3 %	40,2 %
10	0,104	532,9	14	9	5	64,3 %	35,7 %	33,7 %
11	0,091	481,0	15	4	2	26,7 %	13,3 %	76,4 %
12	0,122	716,2	9	6	1	66,7 %	11,1 %	74,4 %
13	0,087	706,1	30	10	3	33,3 %	10,0 %	57,2 %
14	0,052	554,0	21	7	1	33,3 %	4,8 %	54,3 %
15	0,065	534,2	12	4	1	33,3 %	8,3 %	90,0 %
16	0,077	745,2	24	5	2	20,8 %	8,3 %	63,0 %
<b>Mittel</b>	<b>0,103</b>	<b>867,5</b>	<b>18,7</b>	<b>7,7</b>	<b>3,3</b>	<b>40,7 %</b>	<b>18,6 %</b>	<b>55,6 %</b>
Max	0,198	3.616,5	39,0	32,0	14,0	82,1 %	50,0 %	100,0 %
Min	0,052	481,0	2,0	1,0	1,0	18,2 %	4,8 %	18,7 %

Liefer. = Lieferanten

Es zeigt sich, wenn auch nicht ganz so extrem wie für TCM, dass der Gesamt-Rückstandsgehalt der Einzeltouren von wenigen Lieferanten stark beeinflusst werden kann, und sich insofern Änderungen auf einzelbetrieblicher Ebene stark auf den Gesamt-Rückstandsgehalt der Tour auswirken dürften.

### 5.2.4 Zusammenhang zwischen Anzahl Lieferanten je Tour und QAV-Gehalt

In der Diskussion um Einflussfaktoren auf den QAV-Gehalt der Anlieferungsmilch wurde insbesondere von Seiten der Molkereien darauf hingewiesen, dass ein Zusammenhang zwischen der Anzahl Lieferanten je Tour und dem nachgewiesenen QAV-Gehalt vermutet wird. Nach den Beobachtungen der Molkereien seien bei Touren mit vielen Lieferanten die QAV-Gehalte höher.

Diese Vermutung konnte im Rahmen der vorliegenden Untersuchung (Stichprobe mit 149 Ergebnissen von Sammelwagentouren) nicht bestätigt werden. In Abb. 9 wird für alle beprobten Touren die Anzahl der Lieferanten mit dem jeweiligen Ergebnis für BAC dargestellt. Es wurden durchschnittlich 22,5 Lieferanten je Tour (2 - 150) angefahren. Es zeigt sich, dass sowohl in Touren mit vergleichsweise vielen Lieferanten, als auch bei Touren mit einer geringen Anzahl an Lieferanten erhöhte BAC-Gehalte auftreten. Zum Zeitpunkt der Untersuchung und bei den beprobten Touren konnte somit kein direkter Zusammenhang zwischen der Anzahl der Lieferanten und dem BAC-Ergebnis festgestellt werden.

Wie unter 4.2 (ab Seite 16) beschrieben reagierten die Molkereien im Vorfeld der Untersuchung sehr unterschiedlich auf die „QAV-Problematik“ (teils bis hin zum Verbot von QAV-haltigen R/D-Mitteln). Ob es aufgrund dieser unterschiedlichen Herangehensweise zu einem Einfluss auf das beschriebene Ergebnis gekommen ist, kann aus den vorliegenden Daten nicht beantwortet werden.

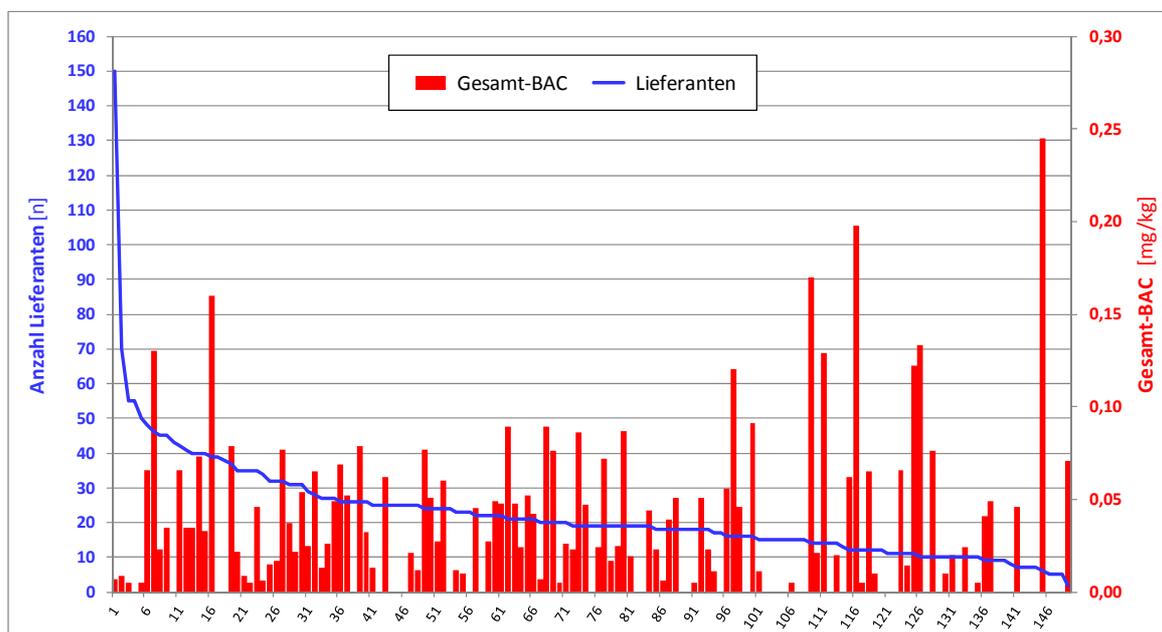


Abb. 9: Vergleich Anzahl Lieferanten und BAC-Gehalt der Touren (n=149)

In Bezug auf das Risiko, dass die angelieferte Sammelmilch erhöhte BAC-Gehalte aufweist, zeigt Abb. 9 jedoch zwei Tendenzen:

- Touren mit wenig Lieferanten zeigen eher ein größeres Risiko mit ausgeprägt erhöhten BAC-Gehalten aufzufallen. Wie unter 5.2.3 dargestellt kann ein einzelner Lieferant das Gesamt-Rückstandsergebnis in hohem Maße beeinflussen.

Soweit nur wenige Lieferanten in der Sammeltour enthalten sind, kommt dieser Einfluss offensichtlich noch stärker zum Tragen.

- Bei Touren mit einer höheren Anzahl an Lieferanten tritt offensichtlich häufiger eine gewisse „Grundbelastung“ mit BAC auf. Es traten weniger Touren mit BAC-Gehalt „n.n“ auf, aber auch weniger Touren mit stark erhöhten Werten. Es dürfte hier eine Rolle spielen, dass BAC-Einträge von Einzellieferanten durch den Verdünnungseffekt mit vielen Anlieferern weniger stark im Gesamt-Gehalt der betreffenden Tour zum Tragen kommen.

### **5.2.5 Einfluss der Anlieferungsmenge je Lieferant auf den QAV-Gehalt seiner Anlieferungsmilch**

Es kann angenommen werden, dass bei einer höheren Anlieferungsmenge des Einzellieferanten die QAV-Gehalte der Milch dieses Erzeugers aufgrund des „Verdünnungseffektes“ niedriger liegen als bei geringen Anlieferungsmengen. In Abb. 10 wurde die Anlieferungsmenge der Einzellieferanten dem jeweiligen BAC-Gehalt gegenübergestellt. Bei der Zuordnung zu den Milch-kg wurde das Anlieferungsintervall des jeweiligen Lieferanten nicht berücksichtigt. In der Darstellung wurden nur Betriebe mit einem BAC-Gehalt über der Bestimmungsgrenze berücksichtigt (n=129).

Es zeigte sich, dass bei Lieferanten mit einer geringen Liefermenge ein höheres Risiko bestand, dass sie mit erhöhten BAC-Gehalten auffallen. Die höchsten BAC-Gehalte der Anlieferungsmilch wurden bei Erzeugern mit geringen Liefermengen gefunden. Es traten zwar auch bei einigen Milcherzeugern mit hohen Liefermengen erhöhte BAC-Gehalte auf, jedoch auf einem weitaus geringeren Niveau als bei einzelnen „Kleinerzeugern“.

Aus der Abbildung wird auch offensichtlich, dass Erzeuger mit einem vergleichsweise niedrigen BAC-Gehalt ( $< 0,2$  mg/kg Milch, n=76) sehr unterschiedliche Anlieferungsmengen haben, d. h. diese sind über die gesamte Spannbreite der Betriebe verteilt.

Die Korrelation zwischen Anlieferungsmenge und BAC-Gehalt liegt mit  $-0,11$  zwar relativ niedrig, jedoch muss berücksichtigt werden, dass hier weitere Einflussfaktoren bestehen. So kann angenommen werden, dass die in der Milch nachgewiesene BAC-Menge grundsätzlich über die beim Produktionsprozess eingebrachte BAC-Menge bestimmt wird. Es spielen hier wahrscheinlich Dosierung des R/D-Mittels, Qualität und Intensität der Nachspülung, Temperaturen bei der R/D und weitere Faktoren eine große Rolle.

Insgesamt besteht jedoch offenbar ein höheres Risiko, dass Kleinerzeuger mit höheren QAV-Gehalten der Milch auffallen.

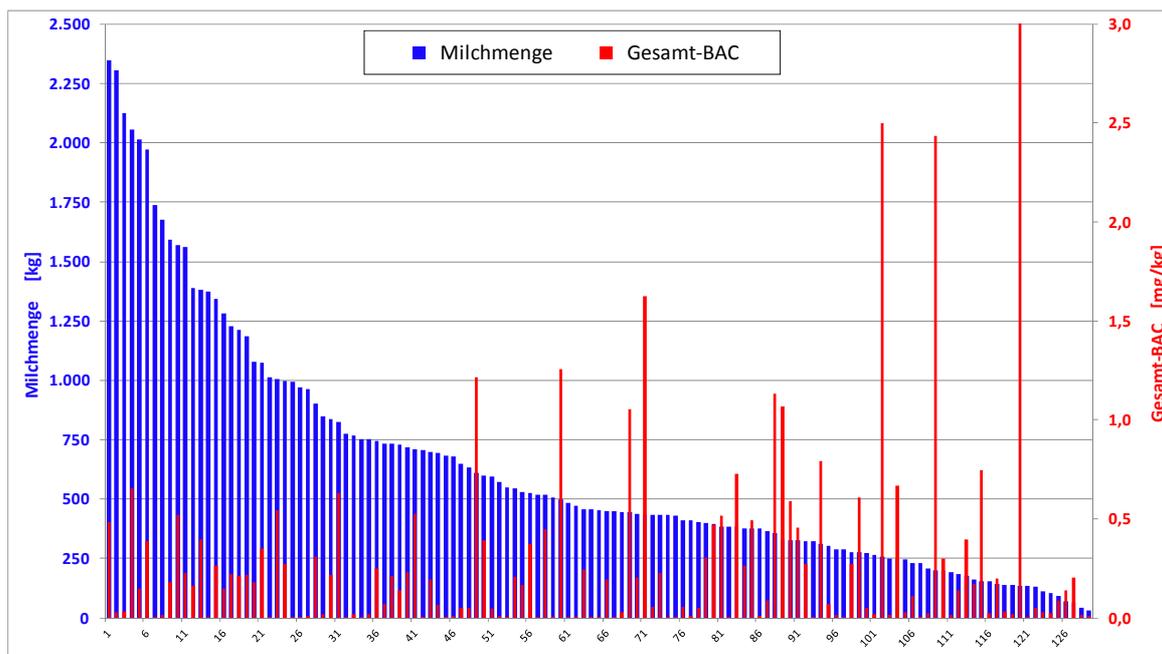


Abb. 10: Vergleich Anlieferungsmenge und QAV-Gehalt der Einzellieferanten (n=129)

## 5.3 Entwicklung von QAV-Gehalten bei mehrmaliger Beprobung

### 5.3.1 Übereinstimmung der Analyseergebnisse bei mehrmaliger Beprobung

Eine Tour einer Molkerei wurde an zwei aufeinanderfolgenden Tagen beprobt, um alle Einzellieferanten dieser Tour zu erfassen. Da zum Teil Lieferanten dabei waren bei denen täglich Milch abgeholt wurde, wurden diese zweimal beprobt. Es lagen somit von diesen 16 Lieferanten QAV-Werte bei wiederholter Beprobung innerhalb eines kurzen Zeitraumes vor.

Das Analyseergebnis der BAC-Gehalte dieser Lieferanten wich dabei zwischen der ersten und der zweiten Beprobung nicht wesentlich voneinander ab (Abb. 11). Bei 9 der Lieferanten war das Ergebnis bei der ersten und zweiten Beprobung jeweils „n.n“. Bei den weiteren 7 Lieferanten differierte das Ergebnis zwischen erster und zweiter Beprobung durchschnittlich um 0,013 mg BAC/kg

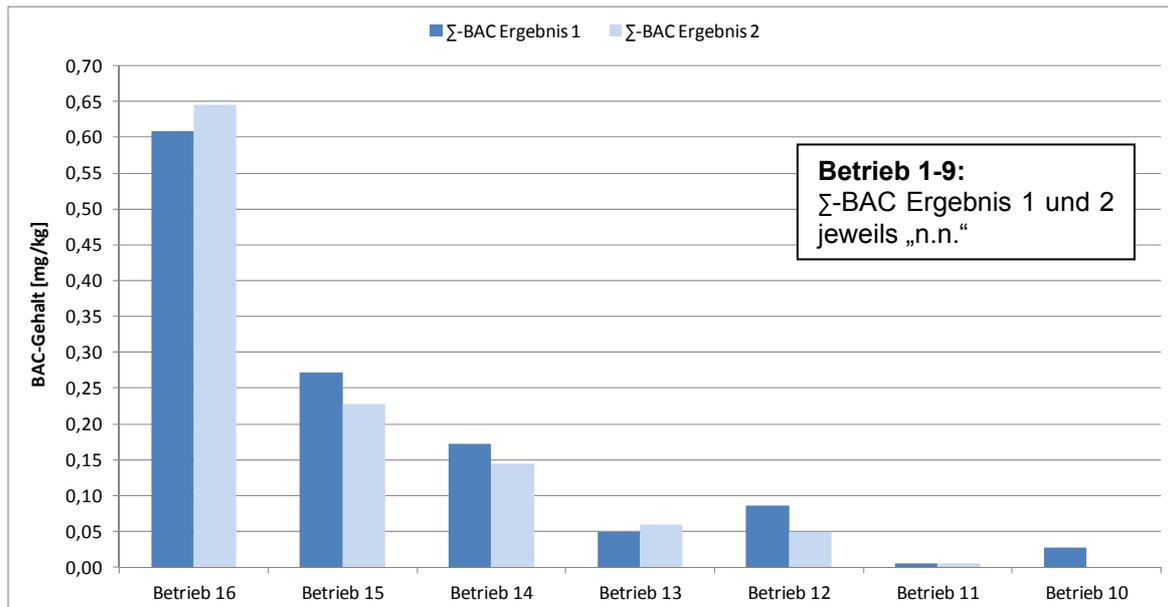


Abb. 11: Analyseergebnis BAC bei Beprobung von Lieferanten an aufeinanderfolgenden Tagen

Es kann nicht gesagt werden, ob diese geringfügigen Differenzen aufgrund geänderter QAV-Gehalte von Tag zu Tag oder aufgrund der Messunsicherheit bei der Analyse auftraten. Offensichtlich differierte aber der BAC-Gehalt der Anlieferungsmilch der Betriebe im Vergleich verschiedener Anlieferungstage nur unwesentlich bzw. bewegte sich auf gleichem Niveau, so dass mit einem einmaligem Analyseergebnis z. B. die Hauptverursacher bzw. Betriebe mit hohen Werten sehr gut bestimmt werden können.

### 5.3.2 Zweitbeprobung von Lieferanten die den Grenzwert überschritten haben

Bei 21 Lieferanten zeigte sich eine Überschreitung des Grenzwertes von 0,5 mg/kg bezüglich des BAC-Gehaltes, bei 2 Lieferanten bezüglich des DDAC-Gehaltes. Diese 23 Lieferanten wurden besucht, die Betriebsdaten erhoben und das verwendete R/D-Mittel, soweit nicht bereits geschehen, auf ein QAV-freies Mittel umgestellt. Den Zeitpunkt der Umstellung auf ein anderes R/D-Mittel hatten die Interviewpartner in der Regel nicht aufgezeichnet, so dass die Angabe zum Umstellungszeitpunkt zum Teil geschätzt war (vor allem wenn die Umstellung schon länger zurück lag). Nach dem Betriebsbesuch wurde die Beprobung wiederholt, um festzustellen wie sich die QAV-Gehalte in der Anlieferungsmilch dieser Lieferanten entwickeln.

Die QAV-Gehalte (BAC bzw. DDAC) der Milch der 23 Lieferanten vor und nach Umstellung des R/D-Mittels sind in Tab. 13 dargestellt. Im Durchschnitt betrug der QAV-Gehalt bei der Erstbeprobung 1,22 mg/kg Milch, wobei der Maximalwert bei 5,92 mg/kg lag. Nach der Umstellung sank der QAV-Gehalt auf durchschnittlich 0,02 mg/kg Milch ab, wobei nur bei rund der Hälfte der Lieferanten keine QAV mehr nachweisbar waren. Bei der anderen Hälfte der Betriebe lag der QAV-Gehalt noch bei durchschnittlich 0,04 mg/kg Milch.

Tab. 13: QAV-Gehalte bei Grenzwertüberschreitung (und nach Umstellung des R/D-Mittels)

Betrieb	QAV-Gehalt vor/nach Umstellung		Abstand der 2. Probe zur Umstellung [Wochen]
	Vor [mg QAV/kg]	Nach	
1	1,070	0,093	0,3
2	0,655	0,013	0,7
3	0,633	0,055	0,7
4	0,544	0,022	0,9
5	0,790	0,005	1,1
6	1,133	n.n.	1,1
7	1,214	n.n.	1,1
8	2,500	0,093	1,4
9	1,055	n.n.	1,9
10	0,522	0,015	2,7
11	2,435	0,005	4,9
12	1,270*	n.n.*	5,0
13	1,258	n.n.	5,3
14	5,915	0,127	5,7
15	0,514	n.n.	6,0
16	0,608	n.n.	6,3
17	0,590	n.n.	6,6
18	0,668	n.n.	8,3
19	0,747	n.n.	8,7
20	1,626	0,010	9,3
21	0,727	0,005	9,6
22	0,527	n.n.	11,0
23	0,963*	n.n.*	11,0
<b>Mittel</b>	<b>1,216</b>	<b>0,019</b>	
Max	5,915	0,127	
Min	0,514	n.n.	

\* = DDAC (bei allen anderen BAC)

Es kam somit nach Umstellung des R/D-Mittels nicht in allen Fällen unmittelbar zu einem Rückgang der QAV-Gehalte auf „Null“. In den Betrieben bei denen die Wiederholungsprobe innerhalb einer Woche nach Umstellung durchgeführt wurde, konnte in allen Fällen noch QAV in unterschiedlicher Höhe nachgewiesen werden. In Betrieben mit sehr hohen Gehalten in der Erstprobe wurde auch nach mehreren Wochen zum Teil noch QAV in der Milch analysiert. Der QAV-Gehalt der Milch nach Umstellung der R/D-Mittel, scheint u. a. von der Dauer seit der Umstellung und von der Höhe der QAV-Gehalte vor der Umstellung abhängig zu sein.

Den Zusammenhang macht Abb. 12 deutlich.

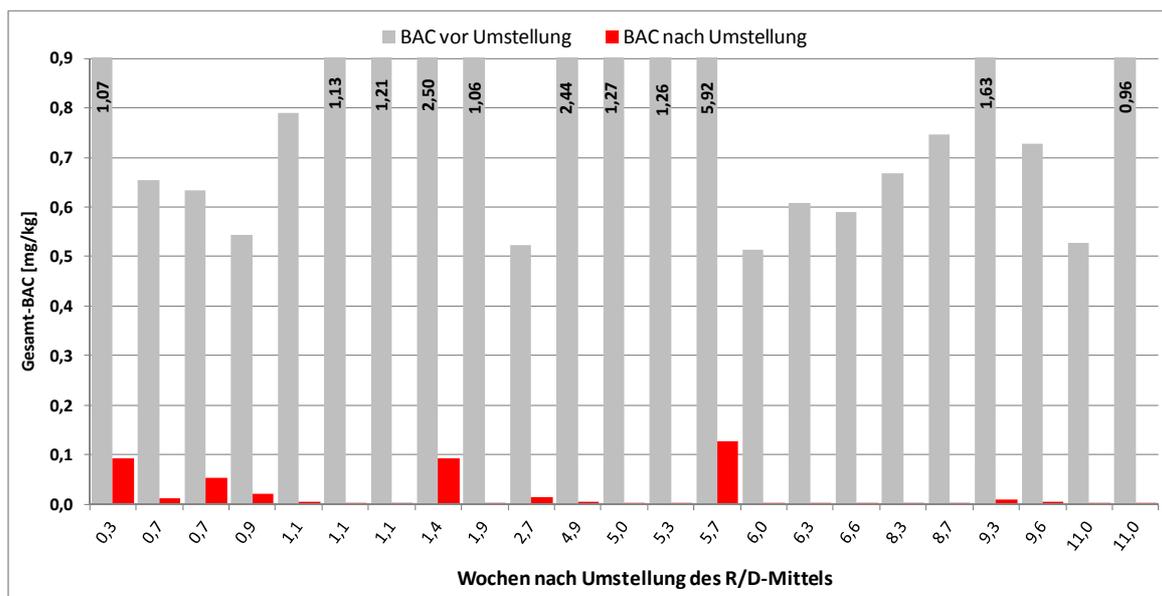


Abb. 12: QAV-Gehalte vor/nach Umstellung auf QAV-freie R/D-Mittel

### 5.3.3 Wiederholung von Touren-Beprobung nach Verbot von QAV

In einem Fall kam es nach der Erstbeprobung von zwei Touren zum Verbot der QAV-haltigen R/D-Mittel durch die betreffende Molkerei. Es handelte sich um zwei verschiedene Erfassungsregionen von „Biomilch“. Mit den Wiederholungen der Beprobung dieser Touren sollte ermittelt werden, wie sich die QAV-Gehalte der Touren nach Verbot des Einsatzes im Laufe der Wochen entwickeln. Die Beprobung dieser Touren wurde mit einem Abstand von 49 bzw. 35 Tagen wiederholt (Tab. 14).

Der Gesamt-QAV-Gehalt der ersten Tour ging innerhalb dieser 84 Tage stark zurück, und lag bei der dritten Analyse bei 0,009 mg/kg. Die zweite Beispielstour zeigte eine andere (und unerwartete) Entwicklung der QAV-Gehalte. Der QAV-Gehalt stieg bei der 2. Probe (also nach Verbot der QAV-haltigen R/D-Mittel) stark an und sank dann bei der dritten Probe auf das Niveau von Tour 1 zu diesem Zeitpunkt.

Tab. 14: Ergebnisse wiederholter Touren nach QAV-Verbot einer Molkerei

	Datum Probenahme	Abstand Tage	$\Sigma$ -BAC [mg/kg]
Tour 1	12.12.2012		<b>0,130</b>
	30.01.2013	49	<b>0,034</b>
	06.03.2013	35	<b>0,009</b>
Tour 2	12.12.2012		<b>0,073</b>
	30.01.2013	49	<b>0,104</b>
	06.03.2013	35	<b>0,011</b>

Nach Rücksprache mit der Molkerei wurden in der Region der Tour 2 nach dem Zeitpunkt der ersten Beprobung die QAV-haltigen R/D-Mittel von einem Händler durch vermeintlich QAV-freie Mittel ausgetauscht bzw. ersetzt. Bei dem zum Einsatz kommenden Mittel handelte es sich jedoch um ein **QAV-haltiges** R/D-Mittel, so dass alle Betriebe die das neue Mittel einsetzten „mit QAV reinigten“. Ende Januar wurde dieser Fehler bemerkt und die bis dahin eingesetzten QAV-haltigen Mittel ausgetauscht bzw. zurückgenommen und durch ein QAV-freies Mittel ersetzt. In der Folge waren stark sinkende QAV-Gehalte in der Tour 2 zu beobachten.

Es können verschiedene Folgerungen gezogen werden:

- Bei Umsetzung eines Verbots von QAV-haltigen Mitteln können stark sinkende QAV-Gehalte in der Sammelmilch beobachtet werden. Innerhalb des beobachteten Zeitraums lagen jedoch die Werte noch oberhalb der Bestimmungsgrenze für QAV. Die Ursache dafür könnten z. B. Einzellieferanten sein, die noch „Restmittel“ verbrauchen.
- Das „versehentliche“ Einsetzen eines QAV-haltigen Mittels weist darauf hin, wie schlecht der Informationsstand bezüglich R/D-Mittel und den enthaltenen Wirkkomponenten auf allen Ebenen (bis hin zum Vertrieb) war bzw. ist.

#### **5.4 Beobachtungen und Erfahrungen aus den Betriebsbesuchen**

Wie oben beschrieben wurden die Lieferanten bei denen eine Grenzwertüberschreitung festgestellt wurde, angefahren, die Betriebsdaten erhoben und versucht die Ursache der hohen QAV-Werte festzustellen. In die Erhebung wurden zum Teil aber auch Betriebe mit einbezogen, die QAV-Gehalte knapp unterhalb des Grenzwertes oder auch sehr niedrig liegende QAV-Gehalte hatten. Es wurden insgesamt rund 40 Betriebe erhoben.

Im Folgenden werden die Daten und Ergebnisse von 26 besuchten Betrieben mit erhöhtem QAV-Gehalt in der Anlieferungsmilch ( $\geq 0,35$  mg QAV/kg) dargestellt. Die Daten beziehen sich dabei zum Großteil auf die Angaben der Betriebsleiter (Tab. 15).

Von den 26 Betrieben melken fast drei Viertel ( $n=19$ ) mit einer Absauganlage, rund ein Viertel in einem Melkstand ( $n=7$ ). Der durchschnittliche QAV-Gehalt war mit 1,14 mg/kg Milch in den Betrieben mit Absauganlage um fast 70 % höher als in den Melkstandbetrieben. Gleichzeitig wurde aber von den Melkstand-Betrieben eine mehr als doppelt so hohe Milchmenge angeliefert im Vergleich mit den Betrieben mit Absauganlage.

Die Melktechnik wurde in den Absauganlagen im Durchschnitt der Betriebe im Jahr 1987 installiert, so dass hier vergleichsweise ältere Technik zum Einsatz kommt. Die Melkstände wurden im Schnitt im Jahr 2002 eingebaut.

Tab. 15: Rahmendaten der besuchten Betriebe mit erhöhten QAV-Gehalten

	Anzahl	QAV- Gehalt [mg/kg]	Milch- menge [kg]	Kühe laktierend [n]	Milch- leistung [kg/Kuh]	Zellzahl [Tsd./ml]	Keimzahl [Tsd./ml]
Absauganlagen	19	1,137	565,2	24,9	6.006	158,9	22,4
Melkstände	7	0,683	1.222,3	39,5	6.800	167,1	24,4
<b>Alle</b>	<b>26</b>	<b>1,015</b>	<b>742,1</b>	<b>28,7</b>	<b>6.213</b>	<b>161,2</b>	<b>22,9</b>
Max		5,915	2.346,0	60,0	8.500	300,0	100,0
Min		0,349	135,0	10,0	3.000	50,0	10,0

In mehr als 90 % der Betriebe wurde die Melkanlage mit Hilfe eines automatischen R/D-Automaten gereinigt, wobei die Zudosierung des R/D-Mittels bei diesen Automaten von Hand erfolgt. Im Regelfall sollen die R/D-Mittel mit einer Konzentration von 0,5 % (in Abhängigkeit vom Härtegrad des Wassers) angesetzt werden. Im Schnitt der Betriebe war die Konzentration mit 0,64 % leicht überhöht, wobei Einzelbetriebe durch doppelte Konzentration des Reinigungsmittels auffielen.

In den Betrieben wurden für die Reinigung der Melkanlage 11 verschiedene QAV-haltige R/D-Mittel mit Gehalten von 0,5 - 2,0 % QAV<sup>4</sup> eingesetzt, wobei nur ein Mittel DDAC als Wirkstoff enthält, alle anderen enthalten BAC. Nur in 2 Fällen wurden R/D-Mittel von Melktechnik-Herstellern verwendet, alle anderen Produkte waren von Fremdfirmen. Im Regelfall waren die alkalischen R/D-Mittel QAV-haltig, die sauren Reiniger enthielten nur im Ausnahmefall QAV.

Die Reinigungsautomaten der 26 Betriebe waren zu 67 % von einem Hersteller, so dass dieser mit einem weit über dem Marktanteil liegenden Anteil auffiel. Der Anteil des nächsten Herstellers lag bei lediglich 13 %.

In 73 % der Betriebe wurde die Milch in Milchwannen gelagert, lediglich 27 % der Betriebe verfügten über Milchtanks, die entsprechend mit einer automatischen R/D-Anlage kombiniert waren. Die Reinigung der Milchwannen erfolgte manuell, so dass hier eine Beurteilung der Reinigung (Wassermengen, Temperaturen, Dosierung) sehr schwer möglich war. Bei der alkalischen R/D der Milchwannen und -tanks kamen in vielen Fällen die gleichen (QAV-haltigen) R/D-Mittel wie für die Melkanlage zum Einsatz.

Als „Eintragsmedium“ für QAV konnte in allen Fällen das verwendete R/D-Mittel identifiziert werden. Weitere Betriebsmittel in Zusammenhang mit der Milchgewinnung, von denen QAV in die Milch eingebracht werden könnten (z. B. wurde über Eintrag durch Dippmittel diskutiert), konnten bei den Betriebsbesuchen nicht gefunden werden.

Folgende weitere Feststellungen wurden bei den Betriebsbesuchen gemacht:

Der Wartungszustand und insbesondere die Überprüfung der R/D-Anlagen bzw. -Automaten war in vielen Fällen nicht zufriedenstellend, ebenso wie das Ergebnis der Reinigung selbst. So waren in einigen Fällen Beläge auf den Oberflächen der

<sup>4</sup> Soweit die QAV-Gehalte bekannt sind.

Innenteile der Melkanlage (Sammelstück, Milchabscheider...) festzustellen, die eindeutig auf ein unbefriedigendes Ergebnis der R/D hinwiesen und Verbesserungsmaßnahmen erforderten. Die R/D-Automaten und ihre Funktionen (Wassermengen, Temperaturen, Dosierung, Auflösung der R/D-Mittel...) werden in der Praxis oft erst überprüft wenn ein massiver technischer Mangel auftritt bzw. die Keimzahlen der Anlieferungsmilch stark ansteigen. Eine regelmäßige Überprüfung und Wartung ist jedoch Voraussetzung für eine ordnungsgemäße Funktion und damit Grundbedingung für eine hygienische und rückstandsfreie Milchgewinnung.

Die Landwirte bei denen erhöhte QAV-Werte festgestellt wurden, waren grundlegend Verbesserungsvorschlägen gegenüber sehr aufgeschlossen. Es war jedoch zu beobachten, dass das Informationsniveau bezüglich der eingesetzten R/D-Mitteln und insbesondere den enthaltenen Wirkstoffen eher mangelhaft war. In vielen Fällen ist die Hauptinformationsquelle der Landwirte der Produktaufkleber. Im Regelfall liegen beim Landwirt darüber hinaus gehende Informationen (z.B. Sicherheitsdatenblätter oder weitergehende Informationen zu Inhaltsstoffen bzw. deren Handhabung) nicht vor.

Gleichzeitig musste festgestellt werden, dass aufgrund der am Betrieb vorliegenden Informationen zum R/D-Mittel in einigen Fällen nicht definitiv bestimmt werden konnte, ob das betreffende Mittel QAV (BAC oder DDAC) als Wirkstoff enthält oder nicht. So war beispielweise in einem Fall nur der Hinweis abgedruckt, dass das R/D-Mittel „< 5 % kationische Tenside“ enthält. Die QAV zählen zu den kationischen Tensiden (was allerdings in der Regel dem Verbraucher nicht bekannt ist). Auf telefonische Nachfrage bei dem Hersteller handelte es sich um BAC als Wirkstoff. Wenn der Wirkstoff angegeben ist, so meist mit der chemischen Bezeichnung, die allerdings für den Verbraucher/Landwirt schwer nachvollziehbar oder zuordenbar ist.

Zwischenzeitlich wurden von Seiten der meisten R/D-Mittelhersteller als Reaktion auf die QAV-Rückstandsproblematik „Negativlisten“ herausgegeben, auf denen klar erkenntlich wird welche R/D-Mittel QAV-frei sind, so dass eine entsprechende Auswahl hier erleichtert wurde. Weitergehende Verbesserung der Information der Betriebe sowie des Handels wäre jedoch anzustreben.

## 6 Schlussfolgerungen

Ausgehend von den Ergebnissen des Screenings sollen einige wichtige Schlussfolgerungen nachfolgend zusammengefasst werden.

### 6.1 Monitoring zum Rückstands-Niveau in Rohmilch

Von den, an der Untersuchung beteiligten, Molkereien wurden rund 40 % der bayerischen Milchproduktion erfasst. Es waren schwerpunktmäßig Molkereien mit konventioneller Vermarktung, aber auch „Bio-Molkereien“ vertreten. Die Ergebnisse des Screenings geben somit einen guten Querschnitt über die Produktion in Bayern. Da der Schwerpunkt der Beprobungen auf Regionen gelegt wurde, in denen eine erhöhte QAV-Belastung zu erwarten war, handelt es sich jedoch **nicht** um ein repräsentatives Monitoring für Bayern.

Es konnte in den beprobten Regionen eine Belastung mit QAV in der Anlieferungsmilch festgestellt werden. BAC wurde in 71,1 %, DDAC in 2,0 % der Sammelwagen festgestellt. Im Mittel lag der Gehalt an BAC in den beprobten Sammelwagen bei 0,034 mg/kg. Es zeigte sich allerdings, dass die Milch von einzelnen Lieferanten die Grenzwerte für BAC/DDAC überschritt (6,4 % der untersuchten Einzelproben der Touren mit erhöhten QAV-Gehalten).

Bezüglich TCM lagen rund drei Viertel der Touren bei einem Wert von 1 µg/kg und weniger. Allerdings lagen 11 % der Touren über dem Warnwert der MUVA für konventionelle Rohmilch (2 µg/kg Milch). Der Grenzwert bezüglich TCM wurde von einem Betrieb überschritten (4 Touren mit erhöhtem TCM-Gehalt untersucht).

Wie beschrieben kam es ab Mitte 2012 zu einer unterschiedlich strikten Einschränkung des Einsatzes der QAV-haltigen R/D-Mittel, aufgrund der Vorgaben der verschiedenen Molkereien. Demzufolge dürften die QAV-Gehalte der Anlieferungsmilch in vielen Regionen zum Zeitpunkt der Untersuchung im Vergleich zu Anfang 2012 bereits rückläufig gewesen sein. Der Absatz von QAV-haltigen R/D-Mitteln ist parallel dazu stark eingebrochen. Die Hersteller bieten zwischenzeitlich verschiedene Wirkstoff-Alternativen an und loben diese auch so aus, so dass sich dieser Trend fortsetzen dürfte. Gleichzeitig stehen die Hersteller vor der Entscheidung, ob sie QAV-haltige R/D-Mittel einem (hohe Kosten verursachendem) Zulassungsverfahren nach Biozid-Richtlinie unterwerfen. In der augenblicklichen Situation werden einige Hersteller diesen Schritt vermeiden, so dass mit einem weiteren Rückgang des Einsatzes von QAV-haltigen Mitteln und damit auch weiter sinkenden QAV-Gehalten der Anlieferungsmilch zu rechnen ist.

Dies hätte auch zur Konsequenz, dass die Milcherzeuger zunehmend auf QAV-haltige R/D-Mittel verzichten müssen. Der Milcherzeuger muss sich in dieser Situation für ein „neues“ R/D-Mittel entscheiden bzw. auf das bisherige, aus seiner Sicht bewährte, Mittel verzichten. Je nach Produktionsrichtung (und entsprechenden Vorgaben des Handels, z. B. „Bio-Schiene“) und persönlichen Präferenzen kommen unterschiedliche alternative Wirkstoffe zum Einsatz. Es ist zu erwarten, dass viele Landwirte hier auf bewährte Komponenten, wie z. B. chlorhaltige Mittel ausweichen. Wie aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung bzw. auch aus zurückliegenden Untersuchungen bekannt, kann es aber auch beim Einsatz dieser Mittel, bei nicht sachgemäßer Handhabung, zu Rückständen in Form von

HKW kommen. Aber auch bei weiteren Wirkstoffen (z. B. jodhaltige R/D-Mittel) kann das Risiko von Rückstandsbelastungen nicht ausgeschlossen werden.

Diese Situation sollte bei der Festlegung des Untersuchungsspektrums von zukünftigen Monitoring-Programmen berücksichtigt werden. Um einen Gesamtüberblick zu erhalten und die zukünftige Entwicklung der QAV-Gehalte in der Anlieferungsmilch zu beobachten, sollten die QAV in das entsprechende Monitoring-Programm aufgenommen werden. Gleichzeitig gilt es die Entwicklung der HKW aufgrund der neuen Situation zu beobachten und eventuell weitere wichtige Wirkstoffe mit aufzunehmen.

### **Bezüglich der Analytik der QAV besteht Klärungsbedarf in folgendem Punkt.**

Das BfR weist in seiner Stellungnahme zu BAC darauf hin, dass *„die von verschiedenen Stellen gemeldeten Daten z.T. pauschal für BAC, z.T. für einzelne Vertreter des Stoffgemisches BAC (nach unterschiedlicher Kettenlänge, BAC-C12 bis C18 ) ausgewiesen wurden. Gleichzeitig traten Fragen bezüglich der Bestimmungsgrenze (LOQ) im Vergleich der Labore auf“* [BfR, 2012 b].

Wie beschrieben, wurde in der vorliegenden Untersuchung BAC der Kettenlänge C 10 nur im Ausnahmefall gefunden. Hingegen wurde BAC der Kettenlänge C 16 noch zu einem gewissen Anteil in den Proben gefunden. Für die Ermittlung des Gesamt-BAC (und damit für die Einordnung bezüglich des Grenzwertes) zählt die Summe der BAC verschiedener Kettenlängen. Es stellt sich die Frage, ob bei der Analytik sinnvollerweise BAC der Kettenlänge C 18 mit aufgenommen werden sollten (und dafür evtl. C 10 nicht extra ausgewiesen werden), da zu erwarten wäre, dass diese häufiger als C10 nachgewiesen werden und damit in Bezug auf Einhaltung des Grenzwertes eher eine Rolle spielen. Unter dem Aspekt der Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse verschiedener Labore sollte auf eine Standardisierung der Untersuchung und Ausweisung der Ergebnisse hingearbeitet werden.

## **6.2 Anwendergerechte Information und Beratung zu R/D Mitteln und Inhaltsstoffen**

Bei den Betriebsbesuchen zeigte sich dass der Informationsstand der Landwirte (aber zum Teil auch des Handels) zu R/D-Mitteln und den darin eingesetzten Wirkstoffen in weiten Teilen mangelhaft war. Dies war auch darin begründet, dass die vom R/D-Mittelhersteller zur Verfügung gestellten Informationen zum Teil lückenhaft bzw. schlecht aufbereitet waren.

Es sollte dringend daran gearbeitet werden die notwendigen Informationen so aufzubereiten, dass sie vollständig, verständlich und nachvollziehbar beim Anwender vorliegen. Der Milcherzeuger muss diese Informationen jederzeit zur Verfügung haben, so dass er Entscheidungen bezüglich Wahl des R/D-Mittels bewusst treffen kann, aber auch über Handhabung und Besonderheiten in diesem Zusammenhang umfassend informiert ist. Ein positives (und dennoch einfaches) Beispiel war der Produktaufkleber eines R/D-Mittelherstellers, der so gestaltet war, dass ein Teil von diesem vom Behälter abziehbar und aufklappbar war. Die

näheren Informationen zum Produkt waren so jederzeit verfügbar und wurden mit jedem Behälter mit ausgeliefert.

In der Praxis wird die Entscheidung für ein bestimmtes R/D-Mittel stark von der „verteilenden Hand“ (Händler, Einkaufsgemeinschaft, Molkereien...) beeinflusst. In vielen Fällen verlässt sich der Milcherzeuger auf die entsprechenden Empfehlungen. Hier besteht ein hohes Potential die Informationen zu den eingesetzten R/D-Mitteln und sachgerechtem Umgang mit diesen an den Landwirt zu bringen. Leider war auch hier teilweise ein Informationsdefizit bzgl. der eingesetzten Mittel zu beobachten.

Eine besondere Stellung kommt in diesem Zusammenhang den Molkereien zu, da diese einerseits zu ihren Lieferanten einen engen und direkten Kontakt haben und gleichzeitig bestimmte Vorgaben für die Produktion effektiv umsetzen können (z. B. Einschränkung oder Verbot bestimmter R/D-Mittel). Die Molkereien sind zudem, unterschiedlich intensiv und mit verschiedenen Beratungsschwerpunkten, mit Erzeugerberatern in der Fläche vertreten. Zum Teil werden spezielle Beratungsfelder auch an weitere Organisationen in Auftrag gegeben. Für die Weitervermittlung neuer Informationen und Aufklärungsarbeit zur Reinigung/Desinfektion der Melkanlagen und den eingesetzten Mitteln sollten die Molkereien möglichst intensiv einbezogen werden.

In der Praxis zeigten sich auch Mängel bezüglich einer konsequenten Überprüfung und Wartung der für die R/D eingesetzten Technik (R/D-Automaten). Gleichzeitig wurde auf eine offensichtlich unzureichende Reinigungswirkung oft nicht in ausreichendem Maß reagiert. Da die R/D der Melkgerätschaften eine grundlegende Voraussetzung für die Erzeugung qualitativ hochwertiger Nahrungsmittel darstellt, sollte das Bewusstsein der Erzeuger für einen verantwortungsvollen Umgang mit dieser Technik gefördert werden.

Im Bereich der Melktechnik wird eine jährliche Überprüfung nach DIN ISO durch Fachpersonal empfohlen. In anderen Ländern (z. B. Schweiz) ist die Überprüfung der R/D bei dieser Kontrolle der Melktechnik beinhaltet und im sogenannten „Branchenstandard“ ist eine jährliche Überprüfung der gesamten Melkanlage inkl. R/D verankert. Um Mängel der Technik frühzeitig zu erkennen und abzustellen sollte die regelmäßige Überprüfung der R/D forciert werden. Denkbar ist beispielsweise eine entsprechend höhere Bewertung im Punktesystem des QM-Milch oder die Förderung der Überprüfung im Rahmen der Beratung. Weitergehende Schulungen der in diesem Bereich tätigen Beratungskräfte und Austausch zwischen diesen, werden als sinnvoll angesehen.

Nach DIN ISO sollten vom Melktechnik-Hersteller (-Installateur) anlagenspezifische Hinweise zur R/D (z. B. notwendige Wassermengen usw.) am Betrieb hinterlegt werden. Leider sind diese Angaben in der Praxis häufig nicht verfügbar. Auch im Bereich der entsprechenden Dokumentation wird Verbesserungspotential gesehen.

### **6.3 Rückstandsverhalten verschiedener Wirkstoffe von R/D-Mitteln**

Bei der Untersuchung der Einzellieferanten von Touren mit erhöhten QAV-Gehalten lagen zwar 5,8 % der Erzeuger über dem Grenzwert für BAC (0,5 mg/kg Milch), gleichzeitig gab es aber auch einen Anteil von 21,1 % Lieferanten, die unter 0,2 mg BAC/kg Milch lagen. Der Gesamt-Rückstandsgehalt der Anlieferungsmilch der Sammelwagen wurde in hohem Maße von Einzellieferanten bestimmt. Die Beobachtungen bei den Betriebsbesuchen legen den Schluss nahe, dass Rückstände primär durch den Einsatz von QAV in R/D-Mitteln verursacht wurden. Bei Betrieben mit mehrmaliger Beprobung zeigte sich auch, dass es offensichtlich längere Zeit dauert bis Rückstände von QAV aus den Melkanlagen ausgespült werden. Gleichzeitig ergaben sich Anhaltspunkte, dass in Absauganlagen (mit entsprechend größeren inneren Oberflächen) eher höhere QAV-Gehalte ermittelt werden. Leider konnte bei den Vor-Ort-Terminen nicht abschließend geklärt werden, was die Ursachen dafür waren, dass einzelne Erzeuger sehr hohe QAV-Gehalte in der Milch und andere relativ niedrig liegende QAV-Gehalte hatten.

Es liegen zwar ältere Untersuchungen vor, die Anhaltspunkte zum Rückstands- bzw. Abspülverhalten von QAV geben (siehe 2 ab Seite 10), aber keine neueren Untersuchungen die Aufschluss über zu erwartende QAV-Rückstände bei der praktischen Anwendung in Melkanlagen geben. Um hier zu fundierten und beratungs- bzw. praxisrelevanten Aussagen zu kommen, sind detaillierte Untersuchungen zum Rückstandsverhalten bei unterschiedlichen Bedingungen der R/D dringend notwendig. Entsprechende Versuche in verschiedenen Melksystemen sind für den angelaufenen Teil 2 des „QAV-Projektes“ vorgesehen. Zielsetzung ist es, Aussagen zu treffen, ob und unter welchen Bedingungen keine bzw. akzeptable Rückstandsgehalte in der Milch bei Einsatz von QAV-haltigen R/D-Mitteln resultieren.

Grundsätzlich stellt sich jedoch die Frage, wie zukünftig das Rückstandsverhalten von verschiedenen Wirkstoffen beim praktischen Einsatz in Melkanlagen eingeschätzt bzw. geprüft werden soll. Wie beschrieben, werden, bei weiterer Verdrängung der QAV als Wirkstoff, andere bzw. auch neue biozide Wirkstoffe eingesetzt. Standardisierte Verfahren zur Prüfung unter Praxisbedingungen wären zu fordern, um zu einer vorbeugenden Einschätzung der Rückstandsrelevanz zu kommen. Denkbar wäre eine (standardisierte und überprüfbare) Untersuchung durch die R/D-Hersteller oder auch eine unabhängige Prüfung z. B. im Rahmen des DLG-Gütezeichen für R/D-Mittel. Die entsprechenden Ergebnisse sollten, mit Hinweisen zur sachgerechten Anwendung, in geeigneter Form veröffentlicht werden, so dass sich die Anwender zu diesem Punkt informieren können.

## Abkürzungsverzeichnis

BAC	Benzalkoniumchlorid
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
DDAC	Didecyldimethylammoniumchlorid
DLG	Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e. V.
GVB	Genossenschaftsverband Bayern e. V.
HKW	Halogenierte Kohlenwasserstoffe
MPR	Milchprüfring Bayern e. V.
MUVA	Milchwirtschaftliche Untersuchungs- und Versuchsanstalt-Kempton
n.n.	nicht nachweisbar
QAV	Quartäre Ammoniumverbindungen
R/D	Reinigung/Desinfektion
SCoFCAH	Ständiger Ausschuss für die Lebensmittelkette und Tiergesundheit (der EU-Kommission)
StMELF	Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten
TCM	Trichlormethan (Chloroform)
VBPM	Verband der Bayerischen Privaten Milchwirtschaft e. V.

## Literaturverzeichnis

(zitierte und weiterführende Literatur)

- BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG (2012 a)**, Stellungnahme Nr.024/2012 des BfR vom 29. Juni 2012: Gesundheitliche Bewertung der Rückstände von Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) in Obst- und Gemüseerzeugnissen
- BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG (2012 b)**, Stellungnahme Nr.032/2012 des BfR vom 13. Juli 2012: Gesundheitliche Bewertung der Rückstände von Benzalkoniumchlorid in Lebensmitteln
- HEHNSCHROTT DOROTHEA UND GERHARD WILDBRETT (1985)**, Minderung des Tensidübergangs von Werkstoffoberflächen auf Lebensmittel, Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A, Volume 181, Number 5 (1985), S. 422-426
- KAISER TILO, SCHWARZ WINFRIED, FROST MATTHIAS, (1998)**, Einträge von Stoffen in Böden - eine Abschätzung des Gefährdungspotentials; Teil 7-9, Forschungsvorhaben der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft im Auftrag des Umweltbundesamts, Logos Verlag, Berlin 1998
- KIELWEIN GERHARD PROF. DR., (1981)**, in: „Desinfektion in Tierhaltung, Fleisch- und Milchwirtschaft“, Hrsg.: T. Schliesser, D. Strauch, Ferdinand Enke Vlg., Stuttgart, 1981
- MUVA-KEMPTEN (2012)**, Jahresbericht 2011 (Auszüge), Hrsg. MUVA-Kempton  
Internet-Download:  
[http://www.muva.de/muva/web.nsf/gfx/23B3DC633012CC44C1257AF30038C02E/\\$file/2011\\_Jahresbericht\\_Auszüge.pdf](http://www.muva.de/muva/web.nsf/gfx/23B3DC633012CC44C1257AF30038C02E/$file/2011_Jahresbericht_Auszüge.pdf)
- WEGNER JÜRGEN (2010)**, Rückstandsfreie Rohmilchgewinnung, in: Tagungsband zur 11. WGM-Jahrestagung - Bad Hersfeld, Hrsg.: WGM e. V., Berlin, S. 42-47
- WILDBRETT GERHARD (1962)** Bedeutung haftender Rückstände kationaktiver Desinfektionsmittel für die Milchwirtschaft, Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A, Volume 118, Number 1 (1962), S. 40-51
- TIEFEL P. UND K. GUTHY (1997)**, Modellversuche zur Bildung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Milch durch die Anwendung aktivchlorhaltiger kombinierter Reinigungs- und Desinfektionsmittel, in: Deutsche Milchwirtschaft (1997), Volume 48 (1), Seite 5-7
- UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH (2013)**, Fact Sheet: Quartäre Ammoniumverbindungen, Aufruf: 15.07.2013,  
[http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/gesundheit/fact\\_sheets/Fact\\_Sheet\\_quaternaere\\_Ammoniumverbindungen.pdf](http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/gesundheit/fact_sheets/Fact_Sheet_quaternaere_Ammoniumverbindungen.pdf)
- VERORDNUNG (EG) NR. 396/2005 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES** vom 23. Februar 2005 - über Höchstgehalte an Pestizidrückständen in oder auf Lebens- und Futtermitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs und zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates, ABI. L 70 vom 16.03.2005