

Elementspurenanalytik

Bedeutung der Probenvorbereitung von Lebensmitteln

Renate Habernegg, Gisela Ruhnke, Kerstin Schöberl und Dieter Erning

Die Probenvorbereitung ist bei der Analytik von chemischen Elementen ein wichtiger Faktor, der die Qualität und Richtigkeit von Ergebnissen beeinflusst. Die Bedeutung der Probenvorbereitung von Lebensmitteln wird generell als viel zu gering eingeschätzt. Der vorliegende Artikel soll die große Relevanz dieses Verfahrensschrittes aufzeigen und befasst sich daher speziell mit der Probenvorbereitung von Lebensmitteln für nachfolgende Elementspurenbestimmungen und gibt praktische Tipps und Hilfestellungen dazu.



Dr. Renate Habernegg

›› Zur Person

Staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin, LGL Bayern in Oberschleißheim; seit über 20 Jahren Erfahrung in der Elementanalytik, u. a. in Lebensmitteln, Bedarfsgegenständen, Kosmetik und pharmazeutischen Präparaten; Mitarbeit in verschiedenen AGs auf Bundesebene und bei DIN/CEN zum Thema Elementanalytik ‹‹

Lebensmittelproben werden auf Elementspuren untersucht, um einerseits die Einhaltung von festgelegten Höchstgehalten zu überprüfen, andererseits dienen die Untersuchungsergebnisse aber auch dazu, eventuelle Gefährdungspotenziale frühzeitig zu erkennen. Anhand der erhaltenen Daten lässt sich die Verbraucherexposition abschätzen. Diese Ergebnisse fließen dann in die gesundheitliche Risikobewertung ein und werden genutzt, um bei Lebensmitteln die geltenden Höchstgehalte zu überprüfen, im Bedarfsfall anzupassen oder auch neue Höchstgehalte festzulegen. Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden, müssen *alle* Arbeitsschritte immer so durchgeführt werden, dass die Richtigkeit der Analysenergebnisse – auch wenn sie weit unter den Höchstgehalten liegen – nicht gefährdet wird.

Lebensmittelprobe

Eine Lebensmittelprobe durchläuft auf ihrem Weg von der Entnahme bis zum Versand des Prüfberichtes viele Stationen. Am Anfang stehen die Probenahme, der

Transport und nach dem Eingang in der Untersuchungsstelle die Probenvorbereitung einschließlich Beschreibung der Probe und der Probenlagerung. Es folgt im Rahmen der Probenaufarbeitung der Aufschluss oder bei der Speziesanalytik eine Extraktion. Es schließen sich die Elementbestimmungen, die Bewertungen der Ergebnisse sowie die Beurteilung der Probe an. Die Richtigkeit eines Untersuchungsergebnisses wird entscheidend von der Qualität jedes einzelnen Arbeitsschrittes bestimmt. In der Verordnung (EG) Nr. 333/2007 [1] sind die Anforderungen an die Ausführung aller Arbeitsschritte vom Probenahmeverfahren bis zur Darstellung und Beurteilung der Untersuchungsergebnisse in einem Dokument festgelegt. Idealerweise sollten alle Tätigkeiten in der Untersuchungsstelle vom Elementanalytikteam verantwortlich durchgeführt werden. Leider ist dies oftmals nicht der Fall.

Nach der Probenahme und dem Transport zur Untersuchungsstelle ist die Probenvorbereitung ein weiterer wichtiger Schritt auf dem Weg zu einem richtigen

Analysenergebnis. Fehler bei der Probenvorbereitung können mit keiner noch so empfindlichen und spezifischen Messtechnik ausgeglichen werden. Leider wird das nicht überall erkannt bzw. danach gehandelt. Die Probenvorbereitung muss direkt in Absprache mit dem für das Analysergebnis verantwortlichen Sachverständigen durchgeführt werden. Um Personalkosten zu sparen, werden Ablaufprozesse stattdessen scheinbar optimiert, häufig ohne die Meinung der Sachverständigen zu berücksichtigen. In manchen Untersuchungsstellen werden z. B. alle angelieferten Proben unabhängig vom Untersuchungsziel an zentraler Stelle vorbereitet, nicht selten sogar von ungelernten Hilfskräften. Zur weiteren Bearbeitung kommen dann die Probenhomogenate in die jeweiligen speziellen Labore. Dort wissen die Analytiker oft nicht einmal, wie die Homogenate entstanden sind. Das richtige Analysenergebnis bleibt oft schon an dieser Stelle auf der Strecke. Wie wenig Bedeutung der Probenvorbereitung bei-

gemessen wird, zeigen auch die Prüfberichte, in denen selten eine Angabe zur Probenvorbereitung zu finden ist. In Akkreditierungsurkunden sucht man meist vergeblich nach Methoden zur Probenvorbereitung.

Allgemeine Angaben für die anzuwendenden Verfahren zur Probenvorbereitung sind in verschiedenen Literaturquellen veröffentlicht. So sind in der Verordnung (EG) Nr. 333/2007 [1] auch Anforderungen an die Probenvorbereitung festgelegt: Wichtigstes Kriterium ist, dass eine repräsentative und homogene Laborprobe ohne Sekundärkontamination und ohne Verluste an den zu bestimmenden Elementen erhalten wird.

Durchführung der Probenvorbereitung

Bei Lebensmittelproben, die auf Elementspuren untersucht werden, werden – im Gegensatz zu den Untersuchungen auf z. B. Pflanzenschutzmittelrückstände – nur die zum Verzehr bestimmten Anteile

» Fehler bei der Probenvorbereitung können später nicht mehr ausgeglichen werden. «

Kritzmöllers Warenwelt



Change-Management

Längst vorbei sind die Zeiten, als Robert Lembke den Kandidaten seines „Heiteren Beruferatens“ die Frage stellte: „Welches Schweinderl hätten's denn gern?“ Die Farbwahl des Sparschweinchens kann nur noch ein müdes Lächeln entlocken, wenn Teatox zwecks Erlösung von scheinbar allgegenwärtigen Toxinen und anderen Makeln zum Teekonsum aufruft: „Werde das Du, das du sein willst.“

Ganz so individuell gestaltet sich das Prozedere jedoch nicht, geht es doch in der selbst formulierten Mission des Unternehmens darum, ein „Teil von Teatox“ zu werden. Die hierfür erforderlichen Praxen erinnern nicht zufällig

an die Gewinnung und Bindung religiöser Anhänger: Entrichtung einer Ablasszahlung über den Produktkauf und Befolgung eines umfassenden täglichen Programms Teatox-gerechter Lebensführung.

Wie sympathisch klang gegenüber dieser Pauschalannahme des Menschen als Mängelwesen in den frühen 1990er-Jahren der selbst-bestätigende Slogan von „Du darfst“: „Ich will so bleiben, wie ich bin!“

PD Dr. Monika Kritzmöller
Forschungs- und Beratungsinstitut
Trends + Positionen
www.kritzmoeller.ch
mail@kritzmoeller.ch

›› **Doppelbestimmungen sind für zuverlässige Ergebnisse unerlässlich.** ‹‹

der Probe zur Analyse verwendet. Frische Obst- und Gemüseproben werden außerdem gewaschen und zum Teil auch geschält. Durch das zum Waschen verwendete Wasser darf keine Kontamination der Probe mit den zu bestimmenden Elementen erfolgen. Für die Probenvorbereitung dürfen auch übliche Küchengeräte eingesetzt werden, wenn die Gehalte an den zu bestimmenden Elementen in der Probe nicht beeinflusst werden. Wo immer es möglich ist, sollten Messer aus z. B. Keramik oder Titan verwendet werden.

Für zahlreiche Lebensmittel finden sich geeignete Hinweise zur Probenvorbereitung vor der Untersuchung auf Elementspuren beispielsweise im Handbuch Monitoring des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit [2]; allgemein gültige Vorgaben und zahlreiche Beispiele für die Probenvorbereitung von verschiedensten Lebensmitteln sind in der DIN EN 13804 [3] beschrieben. Für spezielle Produktgruppen wie Milch und Milchprodukte gibt es z. B. zusätzlich einen genormten Leitfaden (DIN EN ISO

707 2009-01; [4]). Dies zeigt, dass es eine große Anzahl an beachtenswerter Literatur gibt, die wichtige Festlegungen trifft und vermittelt. Diese zu kennen und anzuwenden ist ein hilfreiches Handwerkszeug für die Sachverständigen.

Alle Arbeitsschritte müssen in Räumlichkeiten durchgeführt werden, die Kontaminationen mit den zu bestimmenden Elementen möglichst ausschließen. Um Kontaminationen durch den Menschen zu vermeiden, dürfen die Labormitarbeiter auch bei der Probenvorbereitung nicht mit frisch eingecremten Händen arbeiten und keinen Schmuck an Händen und Unterarmen tragen. Vorsicht ist beim Arbeiten mit Laborhandschuhen geboten, da diese häufig Elemente abgeben. In der Regel sind bei der küchentechnischen Vorbereitung von Lebensmitteln keine Handschuhe notwendig.

Zur Herstellung einer repräsentativen Laborprobe erfolgt vor der Homogenisierung eine repräsentative Teilung und eine küchentechnische Vorbereitung der Probe. Bereits hier ist auf die Verwendung von möglichst inerten Materialien zu achten. Abhängig von dem Lebensmittel muss es z. B. von nicht essbaren Teilen befreit und gewaschen oder Lake abgetropft werden.

Bei Äpfeln müssen, wie in Abbildung 1 gezeigt, zuerst Aufkleber, Stiele, Blätter und gegebenenfalls verdorbene Teile entfernt werden.

Vorgaben zur Vorbereitung verschiedener Lebensmittel sind in der Norm DIN EN 13804 [3] enthalten und wurden auch in die amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB aufgenommen (ASU L 00.00-19/E) [5].

Nach der oben beschriebenen Vorbereitung müssen die Proben homogenisiert werden. Zur Herstellung eines Homogenates aus dem zuvor vorbereiteten Probenmaterial müssen geeignete Gerätschaften aus möglichst inerten Materialien verwendet werden. Abhängig vom Lebensmittel und seinen Eigenschaften (z. B. spröde, zäh, trocken), den enthaltenen Bestandteilen (z. B. Fett) und der vorhandenen



Gisela Ruhnke

Staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin, Landesuntersuchungsamt Rheinland-Pfalz, stellvertretende Leiterin Institut für Lebensmittelchemie (ILC) Speyer; seit Jahrzehnten Erfahrung in der Elementspurenanalytik in Lebensmitteln und Trinkwasser, Mitarbeit in verschiedenen Arbeitsgruppen auf Bundesebene



Kerstin Schöberl

Staatl. gepr. Dipl.-Lebensmittelchemikerin mit Schwerpunkt Elementanalytik von Lebensmitteln, Wasser, Arzneimitteln und kosmetischen Mitteln, CVUA Karlsruhe; derzeit abgeordnet an das Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz BW; Obfrau u. a. der LChG-AG „Elemente und Elementspezies“ und Mitglied verschiedener Arbeitsgruppen zur Elementanalytik auf Bundesebene und bei DIN/CEN

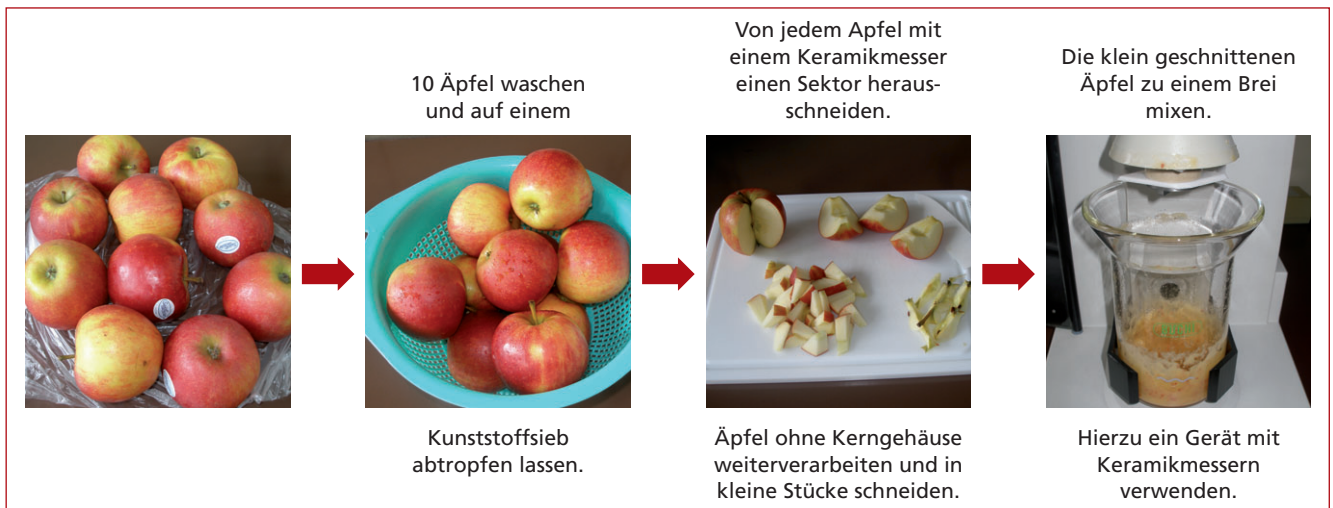


Abb. 1
Herstellung einer repräsentativen Laborprobe

Menge müssen die jeweils geeignetsten Geräte zum Einsatz kommen. Für die Vielfalt an Lebensmitteln wird eine größere Auswahl an Homogenisierungsgeräten benötigt, die nicht nur im Laborfachhandel, sondern oftmals auch über den Haushaltswarenbedarf erhältlich sind. Geräte aus Kunststoff, Glas oder Keramik sind dabei immer Geräten aus Edelstahl vorzuziehen. Doch lässt sich der Einsatz von Edelstahl nicht immer vollständig verhindern, wenn anders keine ausreichende Homogenität erreicht werden kann. Werden in derartig homogenisierten Proben Ele-

mente bestimmt, die in den Gerätewerkstoffen enthalten sind, wie z. B. Chrom oder Nickel, sind die Ergebnisse sehr kritisch zu prüfen. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist die in der Elementspurenanalytik ohnehin unerlässliche Doppelbestimmung (d. h. doppelte Aufarbeitung der Probe vom Aufschluss an) ein wichtiges Hilfsmittel. Stimmen die Ergebnisse der Doppelbestimmung im Rahmen der festgelegten Streuung überein, kann zumindest relativ sicher davon ausgegangen werden, dass keine Kontamination durch das Homogenisierungsgerät stattgefunden

Labor & mehr

■ Vorfahrt für die Lebensmittelsicherheit

Prof. Dr. Monika Ehling-Schulz (Veterinärmedizinische Universität Wien), **Prof. Dr. Thomas Hofmann** (TU München) und **Prof. Dr. Siegfried Scherer** (TU München) haben gemeinsam im Rahmen eines IGF-Projektes, das vom FEI koordiniert wurde, einen Schnellnachweis und ein Echtzeit-Monitoring für das Toxin Cereulid in Lebensmitteln entwickelt, auf dem ein inzwischen weltweit angewandter ISO-Standard zur Cereulid-Quantifizierung basiert.

Cereulid ist in vielen Lebensmitteln enthalten. Bei einer Vergiftung reichen die Symptome von akutem Erbrechen bis zu schwerwiegenden Erkrankungen, die in seltenen Fällen sogar tödlich verlaufen können. Das Toxin wird durch das weltweit verbreitete Bodenbakterium *Bacillus cereus* gebildet, das natürlicherweise auch in vielen Lebensmitteln vorhanden ist. Selbst bei sehr hohen Hygienestandards ist es oft unmöglich, eine Kontamination mit *Bacillus cereus* vollständig zu vermeiden. Umso wichtiger ist es, der Bildung des Toxins im Lebensmittel vorzubeugen und, sofern es zur Cereulid-Bildung kommt, das Toxin und dessen Varianten zügig und sicher quantitativ nachzuweisen und eine Risikoabschätzung zu leisten. Mit den Ergebnissen des IGF-Projektes dauert die präzise, quantitative Bestimmung von Cereulid in Lebensmitteln nun 45 Minuten, während der deutlich unpräzisere Cereulid-Nachweis mit den herkömmlichen mikrobiologischen Untersuchungen bislang erst nach ca. 60 Stunden verfügbar war.

Tab. 1 Beispiele zur Homogenisierung von Lebensmitteln

Lebensmittel	Geräte zur Homogenisierung	Vorteile	Nachteile
Obst, Gemüse	Hochleistungsmixer	Mahlbecher aus Glas, Keramikmesser (Al/Zr-Oxid) oder Titanmesser, hohe Schärfe	begrenzte Füllmenge, Messer bruchempfindlich
	Haushaltsmixer	große Füllmenge	Kontaminationsgefahr (Fe, Cr, Ni)
Getreide, Reis, Hülsenfrüchte	Schlagmühle	feine Zerkleinerung	Kühlung notwendig (Erwärmung des Mahlgutes), Kontaminationsgefahr (Fe, Cr, Ni)
	Hochleistungsmixer		definierter Wasserzusatz, sonst Verluste von Cd, Hg durch Erwärmung des Mahlgutes
Nüsse, Ölsaaten		generell: Beobachtung des Mahlgutes notwendig, Ölaustritt bei zu intensivem Vermahlen	
	Kaffeemühle		Kontaminationsgefahr (Fe, Cr, Ni)
	Professionelle Messermühle	generell: Mahlen in Intervallen von 1–2 s mit längeren Pausen	
Schokolade, Süßwaren	Kunststoffreibe	keine Kontaminationen	statische Aufladung möglich
	Metallreibe		Kontaminationsgefahr (Fe, Cr, Ni), nicht empfohlen
	Kugel- oder Kryomühle	Mahlbecher aus Achat, Polycarbonat	Vermahlung sehr zeitaufwendig
Fleisch, Fisch, Innereien	Keramikmesser	hohe Schärfe, keine Kontaminationen	Feinzerkleinerung von Hand, wenn Mixen nicht möglich
	Hochleistungsmixer		begrenzte Füllmenge
	Haushalts-Messermühle		Kontaminationsgefahr durch Messer und Behälter (Edelstahl)
spröde Lebensmittel wie Tee, Nahrungsergänzungsmittel o. Ä.	Mörser	Achat (feinkristalliner Quarz) besser als Porzellan (glattere Oberfläche)	nur für kleine Mengen
	Kugelmühle	Becher und Kugeln u. a. aus Achat, PTFE, Wolframcarbid	Edelstahl, Zirkonoxid nicht empfohlen

den hat, da sich diese meist in Form von partikulärem Abrieb in der Regel nicht homogen im Mahlgut verteilt.

Bei tiefgefrorenen Lebensmitteln ist zudem darauf zu achten, dass Flüssigkeitsverluste durch das Auftauen vermieden werden. Bei der Homogenisierung har-

ter, trockener oder halbtrockener Lebensmittel wird die Zugabe einer definierten Menge Reinstwasser empfohlen, um Elementverluste durch eine Erhitzung des Mahlgutes zu vermeiden (abhängig vom Lebensmittel erfolgt auch ein „Einweichen“). Soll aber z. B. anorganisches Arsen in Reis bestimmt werden, ist eine Zugabe von Wasser zum Reis nicht möglich. In diesem Fall muss unter Kühlung homogenisiert werden.

Die Lagerung der Probenhomogenate erfolgt für die nachfolgende Elementspurenanalytik in der Regel in Kunststoffgefäßen, die nach der Reinigung in der Spülmaschine noch mit verdünnter Salpetersäure behandelt wurden.

Beispiele zur Homogenisierung verschiedener Lebensmittel sind Tabelle 1 zu entnehmen (siehe auch [6]).



Dieter Erning

Staatl. gepr. Lebensmittelchemiker, CVUA Westfalen in Hamm; seit 1989 Prüfleiter im Bereich Elementanalytik in Lebensmitteln, Wasser, Bedarfsgegenständen, Kosmetik und Umweltproben, Prüfleiter Trink- und Bäderwasseruntersuchungen sowie Nachweis der Lebensmittelbestrahlung; Mitarbeit in verschiedenen Arbeitsgruppen auf NRW- und Bundesebene zum Thema Elementanalytik

Fazit

Die Probenvorbereitung ist ein wichtiger Arbeitsschritt bei der Elementspurenanalytik von Lebensmitteln. Die Qualität der Probenvorbereitung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Richtigkeit der Untersuchungsergebnisse. Deshalb ist es notwendig, die spezifischen Vorgaben für die Elementanalytik zu kennen, richtig anzuwenden und einzuhalten. Diese schon aus der Chemie der Elemente resultierenden Vorgaben müssen im täglichen Ablauf immer beachtet werden. Das erfordert Erfahrung und Sachkenntnis sowohl der Lebensmittel als auch der Analytik. Idealerweise liegen alle Arbeitsschritte von der Probenvorbereitung bis zur Beurteilung der Untersuchungsergebnisse in einer Hand. Nur so können bestmögliche Ergebnisse im Sinne des gesundheitlichen Verbraucherschutzes erzielt werden.

Literatur

- [1] EU: Verordnung (EG) Nr. 333/2007 der Kommission vom 28.03.2007 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle des Gehalts an Blei, Cadmium, Quecksilber, anorganischem Zinn, 3-MCPD und Benzo(a)pyren in Lebensmitteln, ABI EU L 88, 29 (2007), zuletzt geändert am 15.04.2016, ABI EU L 101, 3 (2016).
- [2] BVL: Handbuch Monitoring 2017; Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Referat 103 „Strategie und Koordination in der Kontrolle“; online unter: www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/01_Lebensmittel/01_lm_mon_dokumente/03_Monitoring_Handbuecher/lm_monitoring_handbuch_2017.pdf?__blob=publicationFile&v=7; letzter Zugriff 19.01.2017.
- [3] DIN EN 13804: Lebensmittel – Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen – Allgemeines und spezielle Festlegungen; Deutsche Fassung EN 13804:2013.
- [4] DIN EN ISO 707:2009: Milk and milk products – Guidance on sampling (ISO 707:2008); German version EN ISO 707:2008.
- [5] Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen in Lebensmitteln, Allgemeines und spezielle Festlegungen. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB L 00.00 19/E (Juni 2015).
- [6] Poster der Arbeitsgruppe Elemente und Elementspezies der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der GDCh, zum Lebensmittelchemikertag 2016; online unter: www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/Lebensmittelchemiker/Arbeitsgruppen/elemente/poster_homogenisierung_2016.pdf; letzter Zugriff 19.01.2017. ■

» Vorgaben für die Probenvorbereitung müssen bekannt sein, angewendet und eingehalten werden. «

Anschrift der Autoren

Dr. Renate Habernegg

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)
Veterinärstraße 2
85764 Oberschleißheim
Tel.: 09131/6808-0
renate.habernegg@lgl.bayern.de

Gisela Ruhnke

Landesuntersuchungsamt (LUA)
Rheinland-Pfalz
Institut für Lebensmittelchemie (ILC) Speyer
Nikolaus-von-Weis-Str. 1
67346 Speyer
gisela.ruhnke@lua.rlp.de

Kerstin Schöberl

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Karlsruhe
Weissenburger Str. 3
76187 Karlsruhe
kerstin.schoeberl@cvuaka.bwl.de

Dieter Erning

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Westfalen (CVUA)
(Anstalt des öffentlichen Rechts)
Standort Hamm
Sachsenweg 6
59073 Hamm
dieter.erning@cvua-westfalen.de