

# **Euro Food Chem IX : ninth European Conference on Food Chemistry : 24-26 September 1997, Interlaken, Switzerland : authenticity and adulteration of food - the analytic approach = Echtheit und Verfälschung von Lebensmitteln - der analytische Ansatz**

Objektyp: **Group**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **88 (1997)**

Heft 6

PDF erstellt am: **10.08.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Euro Food Chem IX

### Ninth European Conference on Food Chemistry

24–26 September 1997, Interlaken, Switzerland

#### Authenticity and Adulteration of Food – the Analytical Approach Echtheit und Verfälschung von Lebensmitteln – der analytische Ansatz

#### Bericht über die Vorträge\*

Die Vorträge waren in 8 Themenbereiche unterteilt, wobei jeder Teil aus einem Hauptvortrag von 40 min und 3 Vorträgen von 15 min bestand. Jeweils anschließend fand auch die entsprechende Postersession statt. Bei den Postern gab es zusätzlich noch den Themenbereich «Diverses aus der Lebensmittelchemie». Insgesamt wurden 129 Poster ausgestellt.

#### *Teil I: Rechtliche Aspekte und die Rolle der Lebensmittelanalytik*

Frau M. C. Walsh (Dublin, Irland) gab einen sehr umfassenden Überblick über die rechtlichen Aspekte im Zusammenhang mit Echtheit und Verfälschungen und wies auch auf historische und literarische Beispiele hin. Sie machte auch darauf aufmerksam, dass ein Strafprozess in der Regel strengere Anforderungen stellt als ein Zivilprozess, da eine Verurteilung nur bei einer Sachlage ausserhalb jedes vernünftigen Zweifels erfolgen kann. Dabei ist zu beachten, dass in vielen Fällen nicht die angewandte Analytik in Zweifel gezogen wird, sondern die «Identität» bzw. Relevanz der untersuchten Probe in bezug auf den zu beurteilenden Fall. Das heisst, die Beweiskette darf von der Probenerhebung bis zum einzelnen Analysenergebnis keine einzige Schwachstelle aufweisen.

Herr H. F. De Brabander (Merelbeke (Gent), Belgien) erläuterte die Probleme der Definition von Fleisch und der Schwierigkeit der Bestimmung des Fleischge-

\* Proceedings (ca. 800 Seiten, 3 Bände), ausführliche Zusammenfassungen der Vorträge und Poster, zum Preis von Fr. 50.– + Versandkosten erhältlich bei Dr. J.-L. Luisier, Bibliothèque Ecole d'Ingénieurs du Valais, Route du Rawyl 47, CH-1950 Sion, Schweiz

haltes (lean meat content) in Fleischprodukten. Er wies auf die zwei grundsätzlich verschiedenen gesetzlichen Ansätze zur Definition von Fleischprodukten hin, die in Europa existieren. Die eine Variante ist die Limitierung «Aller übrigen Zutaten» (zum Fleisch), was zu einer Liste von «Maximalkonzentrationen» für die verschiedenen Fleischprodukte führt. Der zweite Ansatz regelt den Fleischgehalt der Produkte. In dieser Art Gesetzgebung wird eine Formel definiert, mit welcher der Fleischgehalt berechnet werden kann. Dies impliziert die Definition von einer Art «Standardfleisch». Die Definition eines Fleischprotein- bzw. Fleischstickstoffgehaltes ist bisher nicht befriedigend. Für Muskelfleisch wäre evtl. 3-Methylhistidin ein geeignetes Markermolekül, um den Fleischanteil zu definieren. Folgende Ziele sollten anvisiert werden: Die Definitionen und Kriterien sollten für den Konsumenten verständlich sein. Wenn möglich sollten die Qualitätskriterien mit einfachen und eindeutigen Analysen überprüft werden können.

Herr R. Meyer (Lausanne, Schweiz) stellte eine Methode zum Nachweis von gentechnisch veränderten Sojabohnen (Roundup Ready™, RRS) in weiterverarbeiteten Produkten vor und zeigte die momentanen Grenzen und Probleme der Methode. In Sojalecithin gelingt zwar der Nachweis von nur 0,1% RRS-Lecithin, in einem Endprodukt wie Schokolade mit z. B. 5% Lecithin, wovon nur ein geringer Anteil RRS-Lecithin, gelingt der Nachweis jedoch in der Regel nicht. Das Problem der Kontamination von an sich nicht gentechnisch veränderter Ware mit gentechnisch veränderter DNA wurde auch diskutiert.

Frau M. Defernez (Norwich, Grossbritannien) machte auf die Probleme der Anwendung von statistischen Modellen, insbesondere von multivariaten Verfahren, aufmerksam. Richtig angewendet bieten solche Modelle ein mächtiges Werkzeug für die Überprüfung der Echtheit und/oder der Herkunft von Produkten. Dabei sind folgende Dinge zu beachten: Jedes Modell sollte aus einer genügend grossen Zahl von Mustern zur Definition bestehen und an einer unabhängigen Stichprobe von genügender Grösse validiert werden. Eine Überbestimmung (overfitting) und zu optimistische Einschätzungen sollten vermieden werden. In der Literatur seien häufig unkorrekte und unsinnige Anwendungen publiziert.

## *Teil II: Echtheit von Fleisch und Verfälschung von Fleischprodukten*

Herr I. Lumley (Teddington, Grossbritannien) gab eine Übersicht über die Hauptvarianten von Fleischverfälschungen. Nach seiner Meinung werden lichtoptische mikroskopische Verfahren eher zu selten eingesetzt. Dabei sind sie nach geeigneter Färbung des Probenmaterials sehr breit einsetzbar und eignen sich für den Nachweis von Fremdorganen und für den Nachweis von pflanzlichen Bestandteilen. Der Nachweis von Nicht-Fleisch-Protein (hier ist Sojaprotein am wichtigsten) und die Überprüfung der Spezies wurden besprochen. Die gängigen Verfahren wie Elektrophorese, ELISA und Nachweis von DNA durch PCR-Methoden wurden angetönt.



Herr P. Hübner (Bern, Schweiz) stellte anschliessend im Detail eine neue Methode zur Unterscheidung von Fischarten vor. Er entwickelte ein neues System, mit dem es ihm gelingt, die 23 gängigsten Fische des Handels zu differenzieren. Mitochondriale DNA-Abschnitte werden mittels PCR amplifiziert und anschliessend unter Verwendung von 4 Restriktionsenzymen weiter analysiert (RFLP, restriction fragment length polymorphism). Die Hauptschwierigkeit war die Entwicklung der geeigneten Primer, damit bei allen Arten eine Amplifizierung mittels PCR erreicht werden konnte.

Herr T. Kuchta (Bratislava, Slowakei) zeigte eine Methode zum Nachweis von Soja in Würsten. Sitosterol wurde als Markersubstanz mit GC/MS bestimmt. Etwa 1 bis 2% Sojaproteinkonzentrat konnten so in Würsten noch nachgewiesen werden. Sitosterol ist zwar nicht spezifisch für Soja, sondern in vielen Pflanzen verbreitet, doch meist geht es in der Praxis nur darum, die Verwendung von «Fremdprotein» nachzuweisen.

Herr H. Berg (Kävlinge, Schweden) stellte zwei neue Methoden zur Fettbestimmung in Fleisch vor: Bestimmung mit Nuclear Magnetic Resonance (NMR) oder Supercritical Fluid Extraction (SFE). Er verglich die beiden Methoden mit einer klassischen Extraktion mit Lösungsmitteln nach Schmid, Bondzynski und Ratzlaff. Die NMR-Methode ist nur für sehr grosse Serien von ähnlichen Produkten geeignet. Die Analysenzeit ist zwar sehr kurz, dafür ist jedoch die Kalibrierung sehr aufwendig und benötigt viele verschiedene Referenzproben. Die Anwendung der NMR-Methode ist wahrscheinlich auf Proben mit vergleichbaren Salzgehalten beschränkt. Die SFE-Methode zeigte auch befriedigende Resultate, im Moment können jedoch Proben mit sehr hohem Fettgehalt, wie zum Beispiel Schweineschmalz, noch nicht analysiert werden, da dabei jeweils der Restriktor verstopfte.

### *Teil III: Verfälschung von Milch und Milchprodukten*

Herr P. Resmini (Mailand, Italien) streifte verschiedene Verfahren für die Charakterisierung der Hauptbestandteile der Milch wie Fette und Proteine und ging dann detaillierter auf ein paar speziellere Analysenmethoden ein. Ausführlich wurde die Bestimmung von Furosine ( $\epsilon$ -N-2-Furoylmethyl-L-lysin) als Marker für verschiedene technologische Behandlungsmethoden vorgestellt. Auch der Nachweis einer Formaldehyd Zugabe durch Bestimmung von «spinacine» (6-Carboxy-4,5,6,7-tetrahydroimidazo[4,5-c]pyridin), einem Reaktionsprodukt von Histidin mit Formaldehyd, wurde erläutert. Er machte klar, dass die meisten Verfälschungen nur nachgewiesen werden können, wenn man sehr viel über die «Chemie» der zu untersuchenden Produkte weiss.

Herr F. Ulberth (Wien, Österreich) stellte ein multivariates Verfahren zur Erkennung von Fremdfett in Milchfett vor. Nach der Bestimmung des Fettsäuremusters mit GC werden die Resultate durch multivariate statistische Verfahren aufbereitet. Mit dieser Vorgehensweise kann die Zumischung von einigen Fremdfetten ab etwa 3% erkannt werden.

Herr G. Sberveglieri (Brescia, Italien) befasste sich mit Dünnschichtsensoren auf Basis von Zinnoxid und Titanwolframat. Durch Analyse der Kopfraumgase von Milcharten mit einem Array von vier verschiedenen solchen Sensoren war es möglich, zwischen pasteurisierter, sterilisierter und UHT-behandelter Milch zu unterscheiden.

Herr J. Csapó (Kaposvár, Ungarn) konnte einen Zusammenhang zwischen Mastitis und dem Gehalt an freien D-Aminosäuren in der Rohmilch zeigen. Bei der Verwendung der vorgeschlagenen Bestimmungsmethode (RP-HPLC, C8-Säule, Vorsäulenderivatisierung mit o-Phthaldialdehyd (OPA) und 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-l-thio- $\beta$ -glucopyranosid) eigneten sich D-Asp und D-Glu am besten als Indikatormoleküle.

#### *Teil IV: Pflanzliche Produkte: Verfälschung von Gewürzen und Aromen*

Herr A. Mosandl (Frankfurt, Deutschland) zeigte den Stand der Technik in der Analyse von Aromakomponenten. Er zeigte die Anwendung der enantioselektiven Kapillargaschromatographie (enantio-cGC) und der Kapillargaschromatographie direkt gekoppelt mit Isotopenverhältnismassenspektroskopie (cGC-IRMS) an folgenden Beispielen:

1. 3-Butylphthalid Enantiomeren und Stereoisomere von 3-Butylhexahydrophthalid (Analyse von Sellerie-(Knollen- und Stangensellerie) und Fenchel-Aromakomponenten; enantio-cGC)
2. Essentielle Öle des Bitterorangenbaums (Unterscheidung von Neroliöl (Orangenblütenöl), Petitgrainöl (Orangenblätteröl) und Bitterorangenöl (Orangenschalenöl); enantio-cGC)
3. Vanille (Echtheitsprofile für verschiedene Vanillesorten; cGC-IRMS)

Herr P. Dirinck (Gent, Belgien) sprach über den Einfluss der Herkunft auf die Aromaprofile von Gewürzen. Für das Aroma von verarbeiteten Fleischprodukten spielt die Qualität der verwendeten Gewürze eine wichtige Rolle. Für Pfeffer und Muskatnuss können verschiedene geografische Varianten anhand von Aromaprofilen (GC/MS-Analyse von Extrakten und Aufbereitung der Daten mit multivariaten Verfahren) erkannt werden.

Herr T. Erbe (Giessen, Deutschland) referierte über die Qualitäts- und Echtheitskontrolle von Essig. Er bestimmte D- und L-Aminosäuren mit Hilfe von chiraler Kapillargaschromatographie-Massenspektroskopie. Durch die Bestimmung dieser Parameter kann relativ viel über die verwendeten Rohprodukte, die Verarbeitung und die Lagerung der verschiedenen Essigsorten ausgesagt werden.

#### *Teil V: Verfälschung von Fruchtsäften*

Herr M. Stutsman (Washington, USA) gab einen Überblick über die Verfälschung von Fruchtsäften. Die grundlegenden Definitionen von Fruchtsäften und



die damit verbundenen Probleme wurden in Erinnerung gerufen und die häufigsten Typen von Verfälschungen vorgestellt. Die fortschreitende Globalisierung der Lebensmittelproduktion stellt auch hier immer wieder neue Herausforderungen. Schon die Sortenbezeichnung (pflanzliche Art), die meist innerhalb eines Kontinents noch einigermaßen klar oder zumindest eingespielt war, kann plötzlich kompliziert und/oder irreführend werden, wenn Produkte eines anderen Kontinents auf dem Markt auftauchen.

Herr W. Ooghe (Gent, Belgien) referierte über den Nachweis von Mandarinen-saft (*Citrus reticulata*) in Orangensaft (*Citrus sinensis*) durch die Bestimmung der Flavonoide. Er machte darauf aufmerksam, dass gemäss Codex Alimentarius Definition Orangensaft bis zu 10% Mandarinen-saft enthalten darf. In den meisten europäischen Ländern ist dies jedoch nicht zulässig. Die Zumischung von Mandarinen-saft ist in der Regel kein finanzieller Betrug des Konsumenten, sondern geschieht zur geschmacklichen Verbesserung insbesondere von Säften von Frühsorten. Mit HPLC und Diodenarraydetektion wurden Flavanoglykoside und polymethoxylierte Flavone bestimmt. Eine Zumischung von 10 oder mehr Prozent von Mandarinen-saft kann so mit hoher Wahrscheinlichkeit entdeckt werden. Der eindeutige Nachweis oder die Entdeckung von kleineren Zumischungen ist jedoch fraglich.

Frau P. B. Andrade (Porto, Portugal) sprach über phenolische Substanzen in Quittenmus. In Jahren mit schlechter Quittenernte besteht die Möglichkeit, dass Quitten teilweise durch Äpfel oder Birnen ersetzt werden. Die Beimengung von Äpfeln wird durch die Substanzen Phloretin-2'-xylosylglucosid und Phloretin-2'-glucosid angezeigt. Die Verfälschung mit Birnen kann am Gehalt von Arbutin erkannt werden. Bisher wurden erst je eine Apfel- und Birnensorte untersucht. Die Daten müssen noch breiter abgestützt werden.

Herr M. Suhaj (Bratislava, Slowakei) zeigte die Anwendung einer Kapillar-Iso-tachophorese-Methode zur Bestimmung von Anionen und organischen Säuren. Zusammen mit anderen Analysenparametern wie dem Verhältnis von Zitronensäure zu D-Isozitronensäure und dem Gehalt an verschiedenen Zuckern können diese Parameter Hinweise auf Verfälschungen von Fruchtsäften geben.

### *Teil VI: Kohlenhydrate und Verfälschungen*

Herr J. Prodollet (Lausanne, Schweiz) sprach über die Analytik von Kohlenhydraten im Zusammenhang mit Lebensmittelverfälschungen. Dabei werden nebst der HPLC vor allem die HPAE-PAD (Hochleistungs-Anionenaustausch-Chromatographie mit gepulster amperometrischer Detektion) und die Kapillargaschromatographie nach Derivatisierung eingesetzt. Bei der Verfälschung von zuckerreichen Lebensmitteln werden vor allem relativ billige Zuckerlösungen (Sirupe) verschiedenen Ursprungs eingesetzt. Die Zusetzung von solchen Sirupen zu Honig, Ahornsirup oder Fruchtsäften kann häufig durch die Bestimmung der Di- und Oligosaccharidprofile erkannt werden. Durch die Bestimmung dieser Profile kann

auch zwischen Blütenhonig und Honigtau Honig unterschieden werden. Weiter wurden die folgenden Beispiele näher erläutert: Nachweis von Saft von anderen Fruchtarten in Fruchtsaft, Ersatz des Steinpilzes (*Boletus edulis*) durch den Butterpilz (*Suillus luteus*), Unterscheidung von sterilisierter und UHT-Milch, Nachweis der Verfälschung von Johannisbrotkernmehl (E 412, locust bean gum) mit Guarkernmehl (E 410, guar gum), Nachweis von Verfälschungen in löslichem Kaffee.

Herr P. Richter (Frankfurt, Deutschland) stellte die Bestimmung der Enantiomeren von reduzierenden Zuckern mit Hilfe der Kapillarelektrophorese vor. Die Zucker wurden vor der Analyse mit R- oder S-Phenylethylamin derivatisiert (reduktive Aminierung). Die Methode ist sehr leistungsfähig und wird möglicherweise in Zukunft für die Echtheitsprüfung von Getränken wie Fruchtsaft und Kaffee gute Dienste leisten.

Herr D. A. Hammond (Reading, Grossbritannien) zeigte die Überlegenheit einer Kapillar-GC-Methode für den Nachweis einer Verfälschung mit Inulinsirupen. Bei dieser Methode wird der «Fingerprint» der Oligosaccharide nach Silylierung gaschromatografisch bestimmt.

Frau C. Bjerregaard (Frederiksberg, Dänemark) besprach die Analyse von Nicht-Kohlenhydrat-Bestandteilen von Nahrungsfasern nach Isolation mittels SFE (supercritical fluid extraction). Es wurde gezeigt, dass die Nahrungsfasern je nach Quelle (Pflanzenart) sehr verschieden zusammengesetzt sind.

#### *Teil VII: SNIF-NMR\* und Echtheit*

Frau M. Lees (Nantes, Frankreich) besprach die gesamte Problematik um die Bestimmung der Echtheit von Olivenöl inklusive der geografischen Herkunft. Dabei stellte sie vor allem die Anwendungsmöglichkeiten der SNIF-NMR vor.

Herr P. Damiani (Perugia, Italien) stellte die stereospezifische Analyse der Triglyceride (prozentuale Häufigkeit der verschiedenen Fettsäuren an den 3 verschiedenen Glycerinpositionen) in Kombination mit einer multivariaten statistischen Auswertung vor (Linear Discriminant Analysis). Die Methode ist möglicherweise für die Unterscheidung von Anbauorten geeignet.

Herr M. Sharman (Norwich, Grossbritannien) stellte eine schnellere SNIF-NMR-Methode für die Echtheitsbestimmung von Fruchtsäften vor. Der Zucker wird vor der Messung nicht mehr fermentativ zu Ethanol umgewandelt, sondern zu einem geeigneten stabilen Derivat umgesetzt. Die genauen Details wurden leider nicht verraten.

Frau E. Anklam (Ispra, Italien) stellte die Aktivitäten des «European Commission's Joint Research Centre» in Ispra (in der Nähe von Como, Italien) vor. Im Zusammenhang mit der Echtheit von Lebensmitteln ist dieses Labor besonders

\* SNIF-NMR = Site-specific Natural Isotope Fractionation Nuclear Magnetic Resonance



wichtig, da dort die Datenbank mit den SNIF-NMR-Daten aller Weine der EU-Weinregionen geführt wird. Das Labor hat auch die Oberaufsicht bei der Bestimmung dieser Referenzwerte.

### *Teil VIII: Chemotaxonomie und Echtheit*

Herr Lambein (Gent, Belgien) sprach über den chemotaxonomischen Wert der Bestimmung von nichtproteinogenen Aminosäuren. Er wies auch auf toxikologische Probleme dieser Stoffklasse hin. Die Samen von *Vicia sativa* (Futterwicke) enthalten hohe Gehalte des neurotoxischen  $\beta$ -Cyanoalanins und dessen Derivat  $\gamma$ -Glutamyl- $\beta$ -cyanoalanin. Da die Samen in geschälter halbierter Form oder gemahlen sehr ähnlich wie gelbe Linsen aussehen, kommt es immer wieder zu betrügerischen Falschdeklarationen, die zu Vergiftungen führen. Auch der Genuss von Samen von *Lathyrus sativus* (Saat-Platterbse) führt immer wieder zu Vergiftungen (Lathyrismus). Sie enthalten die neurotoxische Aminosäure  $\beta$ -N-Oxalyl- $\alpha,\beta$ -diaminopropionsäure. Der übermäßige Genuss von Lathyrus ist eher selten die Folge von Verfälschungen, sondern kommt nach Missernten wegen Mangel an anderen Grundnahrungsmitteln vor.

Frau S. Sørensen (Frederiksberg, Dänemark) sprach über die chemotaxonomischen Möglichkeiten der Bestimmung von Substanzen mit kleiner Molekülmasse mit Hilfe von HPLC und MECC (Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography). Insbesondere wurde die Bestimmung von verschiedenen Glucosinolaten und Cholinestern vorgestellt.

Frau R. van Eckert (Graz, Österreich) besprach die Probleme der qualitativen Bestimmung von Gliadinen mit ELISA-Methoden. Sie zeigte, dass in Abhängigkeit des verwendeten Testkits und des verwendeten Gliadinstandards sehr verschiedene Werte erhalten werden. Dies wahrscheinlich vor allem deshalb, weil verschiedene Weizensorten leicht verschiedene Gliadine enthalten und die Antikörper wahrscheinlich zum Teil zu spezifisch sind. Für die Bestimmung von «unbekannten» Proben ist die Verwendung von polyklonalen Antikörpern gegen Gliadine von verschiedenen Weizensorten deshalb vorzuziehen. Bis eine zuverlässige quantitative Bestimmung möglich sein wird, müssen noch verschiedene Punkte geklärt werden.

Frau M. B. Oliveira (Porto, Portugal) bestimmte mit einer HPLC-Methode phenolische Säuren in verschiedenen Kaffeesorten verschiedenen geografischen Ursprungs. Es zeigte sich, dass die Kaffeesorten «Robusta» und «Arabica» möglicherweise aufgrund ihres unterschiedlichen Gehalts an 3,4-Dimethoxyzimtsäure unterscheidbar sind.

Dr. O. Zoller, Bundesamt für Gesundheit, Bern