

Elementanalytik in Lebensmitteln – Umgang mit streuenden Analyseergebnissen

Ein Autorenpapier der Arbeitsgruppe „Elemente und Elementspezies“ der Lebensmittelchemischen Gesellschaft (LChG) in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V.



Einleitung

Die Probenvorbereitung und die Probenaufarbeitung sind bei der Analytik von chemischen Elementen wichtige Faktoren, die Qualität und Richtigkeit von Ergebnissen beeinflussen. Doch auch in einem gut funktionierenden Labor mit richtig durchgeführten Analysen können die Analyseergebnisse bei manchen Lebensmittelproben streuen. Der vorliegende Text befasst sich mit den Ursachen und dem Umgang mit streuenden Analyseergebnissen und gibt praktische Tipps und Hilfestellungen dazu.

Lebensmittel, in denen die Elemente nicht homogen verteilt sind oder in unterschiedlichen Bindungsformen vorliegen, erfordern eine spezielle Bearbeitung. Bei der Untersuchung solcher Elemente in Lebensmitteln können Streuungen von Analyseergebnissen, aber auch Über- oder Minderbefunde auftreten. Diese haben letztlich einen erheblichen Einfluss auf die rechtliche Bewertung der Ergebnisse.

Zur allgemein praktikablen Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung und Probenaufarbeitung für die Elementspurenanalytik von Lebensmitteln wird auf das Positionspapier der Lebensmittelchemischen Gesellschaft zur Probenvorbereitung von Lebensmitteln für die Elementspurenanalytik [1] und die weiteren bisherigen Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe Elemente und Elementspezies in Fachzeitschriften [2,3] verwiesen.

Streuende Analyseergebnisse – Ursachen und Möglichkeiten zur Beseitigung

Bei der Elementanalytik von Lebensmitteln sollten grundsätzlich Doppelbestimmungen durchgeführt werden, das heißt doppelte Aufarbeitungen vom Aufschluss an. Hierbei fallen immer wieder stark streuende Analysewerte auf. Der richtige Umgang mit diesen Ergebnissen stellt oft eine besondere Herausforderung dar.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Ursache der beobachteten Streuung ergeben sich unterschiedliche Konsequenzen für das weitere Vorgehen. Zunächst muss geprüft werden, ob die Streuung der Analyseergebnisse auf Kontaminationen oder auf Elementverluste bei der Probenaufarbeitung oder der Messung zurückzuführen ist. Hierzu werden auch die Ergebnisse der übrigen Proben aus der Aufschlussreihe, der mitgeführten Blindwerte und Referenzmaterialien überprüft. Je nach Ausgang der Prüfung wird die gesamte Aufschlussreihe wiederholt oder es werden weitere Aufschlüsse für eine betroffene Probe durchgeführt. Wird die Streuung der Analyseergebnisse für eine Probe bestätigt, können für die Bewertung der Ergebnisse noch weitere Aufschlüsse des Probenhomogenats notwendig sein.

Eine trotz Ausschluss von Kontaminationen und Elementverlusten auftretende Streuung von Analysewerten kann zurückgeführt werden auf:

1. Inhomogene Verteilung der Elemente im Lebensmittel
2. Unterschiedliche Bindungsformen der Elemente im Lebensmittel

Im Folgenden werden die beiden Aspekte näher erläutert, Beispiele aufgeführt und wo möglich auch Änderungen der Probenvorbereitung und Probenaufarbeitung als Lösungsansätze dargestellt.

1. Inhomogene Verteilung der Elemente im Lebensmittel

Inhomogenitäten kommen prinzipiell bei allen Lebensmitteln vor, auch bei Lebensmitteln, die homogen erscheinen (zum Beispiel Pulverentmischungen bei Säuglingsnahrung; nicht sichtbarer Bodensatz aus calciumhaltigem Niederschlag bei Pflanzendrinks im Tetra Pak). Deshalb sind alle Lebensmittel immer gründlich und sachgerecht zu homogenisieren und nicht nur zum Beispiel aufzurühren. Auf die allgemeinen Hinweise zur Probenvorbereitung wird in diesem Zusammenhang verwiesen [1,2].

In manchen Fällen sind die Elemente bereits von Natur aus nicht gleichmäßig in der Lebensmittelmatrix verteilt, was bei nicht sachgerechter Homogenisierung zu Über- oder Minderbefunden führen kann, zum Beispiel bei:

- Nieren (die Elemente sind nicht gleichmäßig in der Niere verteilt)
Es muss der gesamte essbare Anteil einer Niere homogenisiert werden (nach Entfernen von Fett, Harnleiter und ggf. dünner Haut).
- Fische (die Elemente sind nicht gleichmäßig im Muskelgewebe verteilt)

Die Muskulatur eines Fisches wird von beiden Seiten über die gesamte Körperlänge abgelöst. Mindestens ein Fischfilet muss komplett homogenisiert werden.

Wird nur ein Teil der Niere bzw. des Fischfilets homogenisiert, sind die Elemente in diesem Probenhomogenat

zwar gleichmäßig verteilt, der festgestellte Elementgehalt ist aber zu hoch oder zu niedrig in Bezug auf die gesamte Niere oder das gesamte Fischfilet (Über- oder Minderbefund).

In der Praxis kommen immer wieder einzelne Probenmatrices vor, die sich aufgrund einer inhomogen vorliegenden Verteilung der Elemente trotz intensiver Bemühungen nur unzureichend homogenisieren lassen. Beispiele hierfür sind:

- Wildfleisch mit Schusskanalresten, Erzeugnisse aus Wildfleisch (Blei und andere Legierungsbestandteile der Geschosse sind partikulär im Fleisch verteilt.)
- Erdnüsse mit Samenhaut (Cadmium reichert sich in der Samenhaut an und ist über die Samenhautpartikel inhomogen verteilt.)
- Laugnbrezeln, auf Aluminiumblech gebacken (Aluminium ist überwiegend auf den Unterseiten der Brezeln verteilt.)
- Nahrungsergänzungsmittel (Produktgruppe mit vielen verschiedenen Zusammensetzungen und Formulierungen; hier können zahlreiche Inhomogenitäten verschiedener Elemente vorkommen, zum Beispiel wegen ungenügender Homogenisierung der Zutaten bei der Herstellung oder Pulverentmischungen vor dem Pressen der Tabletten)
- Fleischerzeugnisse mit Anteilen von Separatorenfleisch (Calcium und Phosphor sind aufgrund von vorliegenden Knochenpartikeln inhomogen verteilt.)
- Fischerzeugnisse mit Grätenanteilen (Calcium und Phosphor sind durch Grätenpartikel inhomogen verteilt.)

2. Unterschiedliche Bindungsformen der Elemente im Lebensmittel

Neben den in Abschnitt 1 beschriebenen Inhomogenitäten können Streuun-

Save the Date

Fortbildungstag zur Elementspurenanalytik in der Praxis

Veranstaltet von der Arbeitsgruppe Elemente und Elementspezies in der Lebensmittelchemischen Gesellschaft am **7. und 8. Oktober 2024**. Von Mittag bis Mittag inkl. Abendveranstaltung zum Netzwerken in Braunschweig in den Räumen des LAVES Niedersachsen. Haben Sie Interesse? Dann lassen Sie sich auf den Info-Verteiler dazu setzen, per E-Mail an Susanne.Pieper@LAVES.Niedersachsen.de.

gen von Analysenwerten trotz ausreichender Homogenisierung auftreten. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass Elemente in unterschiedlichen Bindungsformen vorliegen und sich damit in ihrem chemischen Verhalten unterscheiden. In diesen Fällen muss die Probenaufarbeitung entsprechend angepasst werden:

- Selenit/Selenat in Nahrungsergänzungsmitteln
Um Selenit- und Selenatverbindungen vollständig zu erfassen, sollte für die nachfolgende Bestimmung von Selen mit Hydrid-AAS eine Aufschlusstemperatur von 280 °C nicht überschritten werden [3]. Eine Zugabe von Salzsäure zusätzlich zur Salpetersäure unterstützt beim Aufschluss die Reduktion der Selenatverbindungen.
- Aluminiumverbindungen
Das Lösen von Aluminium aus oxid- und silikathaltigen Matrices kann Probleme bereiten, wenn auf Flusssäure verzichtet wird. Richtige Aluminiumbefunde werden erhalten durch Anwendung des normierten Verfahrens:
Aufschlännen und 30-minütiges Quellen trockener Probenmatrices mit Wasser; Zugabe von Wasser zur Probeneinwaage, sodass das Verhältnis Wasser zu Salpetersäure bei 1:1 liegt; Verzicht auf Wasserstoffperoxid beim Aufschluss; Aufschlusstemperatur mindestens 220 °C [3].
- Arsenobetain, zum Beispiel in Fischen oder Reis

Werden organische Arsenverbindungen im Lebensmittel erwartet, kann eine Aufschlusstemperatur von 300–320 °C notwendig sein, wenn für die nachfolgende Arsenbestimmung die Hydrid-AAS eingesetzt wird. Eine Zugabe von Salzsäure zusätzlich zur Salpetersäure unterstützt bei diesem Aufschluss die Zerstörung der organischen Arsenverbindungen [3].

Umgang mit streuenden Analyseergebnissen, die in der Regel nicht durch eine Anpassung der Probenvorbereitung oder der Probenaufarbeitung beseitigt werden können

Wie unter 1. *Inhomogene Verteilung der Elemente im Lebensmittel* beschrieben, kommen auch Lebensmittelmatrices vor, in denen die Inhomogenität der Elemente auf eine inhomogene partikuläre Verteilung zurückgeht, wie zum Beispiel bei Geschossrückständen in Wildfleisch oder bei Separatorenfleisch. In diesen Fällen kann auch mit einer korrekten Homogenisierung keine homogene Verteilung des betreffenden Elementes im Homogenat erreicht werden. Solche unvermeidbaren Probeninhomogenitäten können durch Erhöhung der Anzahl an Aufschlüssen und/oder Erhöhung der Einwaage möglicherweise ausgeglichen werden.

Ausgehend von solchen Lebensmittelmatrices mit stark streuenden Analyseergebnissen stellen sich folgende Fragen:

- Wie viele Aufschlüsse sollten durchgeführt werden?
- Wie können die streuenden Analyseergebnisse bewertet werden?
- Sollen stark abweichende Analyseergebnisse bei einer Mittelwertbildung berücksichtigt werden?
- Wie kann die Probe mit streuenden Analyseergebnissen beurteilt werden?

Allgemein gültige Antworten auf diese Fragen gibt es nicht. Über die jeweilige Vorgehensweise muss für jede Probe gesondert entschieden werden. Die nachfolgenden Beispiele sollen zeigen, wie man im Einzelfall vorgehen kann. Mit dem ersten Beispiel soll zunächst erklärt werden, wie eine Kontamination beim Aufschluss erkannt werden kann, die aber nichts mit einer Inhomogenität des Lebensmittels zu tun hat.

1. Beispiel: Kontamination beim Aufschluss (nicht auf eine Inhomogenität zurückzuführen)

Ergebnisse für Zink in Sojamehl:

1. Aufschluss: 36,6 mg/kg
2. Aufschluss: 48,3 mg/kg

Aufgrund der Abweichung werden zunächst die Messungen wiederholt. Wenn dies keine Änderung der Ergebnisse bringt, werden zwei weitere Aufschlüsse durchgeführt.

3. Aufschluss: 37,3 mg/kg
4. Aufschluss: 36,8 mg/kg

Fazit: Der 2. Aufschluss ist kontaminiert. Als Endergebnis kann der Mittelwert aus den Aufschlüssen 1, 3 und 4 gebildet werden. Die Bewertung des Zinkgehaltes in der Probe erfolgt mit diesem Mittelwert.

2. Beispiel: Calcium in Separatorenfleisch

Es ist bekannt, dass bei der Untersuchung von Proben mit Separatoren-

fleisch aufgrund von Knochenpartikeln die Calciumgehalte stark streuen können. Die Streuung ist in diesem Fall beherrschbar, wie die beiden nachstehend aufgeführten Varianten zeigen:

Als erste Variante wurden acht Aufschlüsse mit einer **Probeneinwaage von 0,5 g** durchgeführt. Ergebnisse für Calcium, in mg/kg bezogen auf das Fleisch:

49,1; 51,4; 40,9; 42,4; 52,4; 40,2; 62,2; 50,0

Mittelwert = 48,6 mg/kg, Standardabweichung = 7,35 mg/kg

Als zweite Variante wurden zwei Aufschlüsse mit einer **erhöhten Probeneinwaage von 2,5 g** durchgeführt. Ergebnisse für Calcium, in mg/kg bezogen auf das Fleisch:

48,3; 48,5

Mittelwert = 48,4 mg/kg, Standardabweichung = 0,14 mg/kg

Die Gegenüberstellung beider Mittelwerte zeigt, dass sich mit beiden Varianten im konkreten Beispiel trotz einer unvermeidbaren Materialinhomogenität vergleichbare Analyseergebnisse erzielen lassen und die Probe beurteilt werden kann.

3. Beispiel: Blei in Wildschweinfleisch

Zur Untersuchung lag eine Probe Wildschweinfleisch mit Schusskanalresten vor.

Fallbeispiel 3.1:

Ergebnisse für Blei, bezogen auf das Wildschweinfleisch:

1. Aufschluss: 0,406 mg/kg
 2. Aufschluss: 4,31 mg/kg
- Aufgrund der Abweichung werden zwei weitere Aufschlüsse des Wildschweinfleischhomogenats durchgeführt.
3. Aufschluss: 0,517 mg/kg
 4. Aufschluss: 1,21 mg/kg

Die starke Streuung der Bleigehalte ist auf die Schusskanalreste in der Fleischprobe zurückzuführen, die von bleihaltigen Munitionspartikeln durchsetzt

sind. Hier kann aufgrund der streuenden Werte kein Mittelwert gebildet werden. Im Prüfbericht sind die Einzelergebnisse für Blei anzugeben. Da die Ergebnisse aller vier Einzelbestimmungen den zum orientierenden Vergleich herangezogenen Höchstgehalt für Blei in Schweinefleisch (0,10 mg/kg, Verordnung (EU) Nr. 2023/915 [4]) deutlich überschreiten, sind weitere Aufschlüsse nicht notwendig. Aufgrund der durch Schusskanalreste bedingten Bleikontamination des Wildschweinfleisches ist mit diesen Ergebnissen eine Beurteilung als nicht sicheres Lebensmittel nach der Verordnung (EG) Nr. 178/2002 [5] möglich.

Fallbeispiel 3.2:

Ergebnisse für Blei, bezogen auf das Wildschweinfleisch:

1. Aufschluss: 0,092 mg/kg
2. Aufschluss: 4,31 mg/kg

Aufgrund der Abweichung werden zwei weitere Aufschlüsse des Wildschweinfleischhomogenats durchgeführt.

3. Aufschluss: 0,517 mg/kg
4. Aufschluss: 0,052 mg/kg

Die starke Streuung der Bleigehalte ist vermutlich auf Schusskanalreste in der Fleischprobe zurückzuführen, die auch hier von optisch nicht wahrnehmbaren bleihaltigen Munitionspartikeln durch-

setzt sein könnte. Da in diesem Fall nur zwei der vier Einzelergebnisse den zum orientierenden Vergleich herangezogenen Höchstgehalt für Blei in Schweine-

fleisch (0,10 mg/kg, Verordnung (EU) Nr. 2023/915 [4]) überschreiten, sind weitere Aufschlüsse erforderlich, um eine weitere Einschätzung treffen zu können, das heißt, Kontaminationen auszuschließen beziehungsweise die Schusskanalproblematik zu bestätigen.

5. Aufschluss: 0,098 mg/kg
6. Aufschluss: 5,02 mg/kg
7. Aufschluss: 0,120 mg/kg.

Durch die weiteren Aufschlüsse wird das obige Bild bestätigt. Es kann aufgrund der streuenden Werte ebenso kein Mittelwert gebildet werden. Es

sind keine Ausreißer eliminierbar, keine Kontaminationen erkennbar.

Im Gegensatz zum zweiten Beispiel „Separatorenfleisch“ ist eine Erhöhung der Einwaage für diesen Aufschluss nicht möglich. Eine komplette Aufarbeitung der gesamten Probe in einem Analysengang ist jedoch weder zielführend noch sachgerecht und aus unserer Sicht klar abzulehnen.

Im Prüfbericht sind die Einzelergebnisse für Blei anzugeben. Die deutlich erhöhten Gehalte, zum Beispiel aus Aufschluss 2, 3 und 6 weisen auf eine Bleikontamination des Wildschweinfleisches durch Schusskanalreste hin. Darauf ist in der Beurteilung zu verweisen. Aufgrund dieser durch Schusskanalreste bedingten Bleikontamination des Wildschweinfleisches ist mit diesen Ergebnissen eine Beurteilung als nicht sicheres Lebensmittel nach der Verordnung (EG) Nr. 178/2002 [5] möglich.

Fazit

Bei der Elementanalytik in Lebensmitteln können auch in einem gut funktionierenden Labor bei richtig durchgeführten Analysen streuende Analysergebnisse vorkommen. Die Ursachen liegen in der inhomogenen Verteilung oder in den unterschiedlichen Bindungsformen der Elemente in Lebensmitteln. Zum Umgang mit streuenden Analysenergebnissen zeigt der Beitrag verschiedene Lösungsmöglichkeiten auf. Das weitere Vorgehen muss aber für jede Probe im Einzelfall entschieden werden. Das erfordert Erfahrung und Sachkenntnis sowohl der Lebensmittel als auch der Analytik. Für einen bestmöglichen gesundheitlichen Verbraucherschutz liegen deshalb idealerweise alle Arbeitsschritte von der Probenvorbereitung bis zur Beurteilung der Probe in einer kompetenten Hand.

Literatur

- [1] Positionspapier der Lebensmittelchemischen Gesellschaft zur Probenvorbereitung von Lebensmitteln für die Elementspurenanalytik; Erarbeitet von der Arbeitsgruppe Elemente und Elementspezies der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der GDCh; Fassung vom 15.02.2018; www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/Lebensmittelchemiker/Arbeitsgruppen/elemente/Positionspapier_element_Probenvorbereitung_15_02_2018.pdf (Aufruf vom 2.8.2023)
- [2] Habernegg, R., Ruhnke, G., Schöberl, K., Erning, D., Bedeutung der Probenvorbereitung von Lebensmitteln. Deutsche Lebensmittel-Rundschau Februar 2017: S. 58–63.
- [3] Schöberl, K., Ruhnke, G., Habernegg, R., Pieper, S., Stückrath, F., Ilgen, G., Fecher, P., Grundlagenpapier: Probenaufarbeitung von Lebensmitteln für die Elementspurenanalytik. Lebensmittelchemie, 2019; 73 (5): S.120–125.
- [4] Verordnung (EU) Nr. 2023/915 der Kommission vom 25. April 2023 über Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 (ABl. L 119 S. 103)
- [5] Verordnung (EG) Nr. 178/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28.01.2002 zur Festlegung der allgemeinen Grundsätze und Anforderungen des Lebensmittelrechts, zur Errichtung der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit und zur Festlegung von Verfahren zur Lebensmittelsicherheit (ABl. L 31 S. 1)

Kontakt



Kerstin Schöberl

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt
Karlsruhe
Weißburger Str. 3
76187 Karlsruhe
E-Mail: kerstin.schoeberl@cvuaka.bwl.de

Regina Lohmayer

Max Rubner-Institut Kulmbach
E.-C.-Baumann-Str. 20
95326 Kulmbach
E-Mail: Regina.Lohmayer@mri.bund.de

Nicole Prühs

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Rhein-Ruhr-Wupper (CVUA-RRW),
Deutscher Ring 100
47798 Krefeld
E-Mail: nicole.pruhs@cvua-rrw.de

Gisela Ruhnke

67376 Harthausen
E-Mail: gisela.ruhnke@t-online.de

Lutz Viehweger

Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt
Schiepziger Str. 29
06120 Halle (Saale)
E-Mail: lutz.viehweger@llg.muhle.sachsen-anhalt.de