

## **3.2 Fachbereich 2**

### **Chemie und Technologie der Lebensmittel und Bedarfsgegenstände**

- Erarbeitung und Normierung analytischer Vorschriften und Probenahmeverfahren für Lebensmittel, Kosmetika, Tabakerzeugnisse und sonstige Bedarfsgegenstände
- Bewertung von Lebensmittelzusatzstoffen, Beurteilung der Herstellungsverfahren dieser Produkte
- Erstprüfstelle für die Zulassung neuartiger Lebensmittel und Lebensmittelzutaten.
- Entwicklung und Standardisierung von Verfahren zum Nachweis von Lebensmitteln aus gentechnisch veränderten Organismen
- Nachweis und Beurteilung von Kontaminanten in Lebensmitteln
- Nationales und EU-Referenzlabor für Rückstände von pharmakologisch wirksamen Stoffen ( $\beta$ -Agonisten, Chloramphenicol)
- Obergutachterstelle für die Auslandsweinkontrolle
- Nationale Koordinierungsstelle für die NNR Isotopen Weindatenbank der EU

#### **3.2.1 Detaillierte Aufgabenbeschreibung**

#### **3.2.2 Fachgruppe 21 Chemie und Technologie**

##### **3.2.2.1 Fragen des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes (LMBG) und Zusatzstoffe, Geschäftsstelle des § 35 LMBG**

##### **3.2.2.2 Pflanzliche Lebensmittel**

##### **3.2.2.3 Zentrale Koordinationsstelle für neuartige Lebensmittel und Gentechnik**

##### **3.2.2.4 Lebensmitteltechnologie, Bundeslebensmittelschlüssel**

##### **3.2.2.5 Bedarfsgegenstände**

##### **3.2.2.6 Kosmetische Mittel und Tabakerzeugnisse**

#### **3.2.3 Fachgruppe 22 Analytik**

##### **3.2.3.1 EU-Referenzlabor für Rückstände von pharmakologisch wirksamen Stoffen (CRL)**

##### **3.2.3.2 Kontaminanten, Mykotoxine, pharmakologisch nicht wirksame Rückstände, Nationales Referenzlabor für marine Biotoxine**

##### **3.2.3.3 Wein und andere Getränke**

##### **3.2.3.4 Instrumentelle Analytik**

#### **3.2.4 Ausgewählte Arbeitsergebnisse**

##### **3.2.4.1 Phthalate in Weich-PVC-Spielzeug**

##### **3.2.4.2 Erarbeitung einer Datenbnak "Kunststoff-Empfehlungen"**

##### **3.2.4.3 Geographische Herkunftsbestimmung von Drittlansweinen**

##### **3.2.4.4 Chlorierung von Konservierungsstoffen in Kosmetika unter "in use"-Bedingungen**

#### **3.2.5 Mitarbeit in internationalen Gremien**

#### **3.2.6 Kommissionen**

### 3.2.1. Detaillierte Aufgabenbeschreibung

Die wichtigste Aufgabe des Fachbereichs ist die Entwicklung und Standardisierung von Kontrollmethoden für Lebensmittel, lebensmittelliefernde Tiere, Bedarfsgegenstände (u.a. Verpackungsmaterialien, Bekleidung, Spielwaren), Kosmetika und Tabak. Hierbei werden schwerpunktmäßig Verfahren zur Absicherung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit und Qualität, aber auch Methoden zur Erkennung von Verbrauchertäuschungen erarbeitet. Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Beratung von Bundesministerien und Institutionen der Länder und Kommunen auf dem Gebiet der Lebensmittel, Zusatzstoffe, Bedarfsgegenstände, kosmetischen Mittel und Tabakerzeugnisse u.a. durch gutachterliche Stellungnahmen, wobei auch die Information von Verbrauchern und deren Organisationen eine zunehmende Rolle spielt. Seit Inkrafttreten der Verordnung (EG) Nr. 258/97 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten (auch *Novel Foods*-Verordnung genannt) stellt die Koordination der multidisziplinären Sicherheitsprüfung dieser Produkte ein weiteres bedeutendes Thema dar. Ein großer Teil sowohl der experimentellen als auch der wissenschaftlich-administrativen Arbeiten des Fachbereichs findet im Rahmen internationaler Kooperationen (EU, Euro-parat, CEN, Codex-Alimentarius-Kommissionen, WHO, FAO u.a.) statt.

### 3.2.2 Fachgruppe 21 Chemie und Technologie

#### 3.2.2.1 Fragen des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes (LMBG) und Zusatzstoffe, Geschäftsstelle des §35 LMBG

Vom Fachgebiet „Fragen des LMBG und Zusatzstoffe, Geschäftsstelle des § 35 LMBG“ (FG 211) wurden im Berichtszeitraum schriftlich und mündlich Verbraucher- und Firmenanfragen zu den Themen Lebensmittelzusatzstoffe, Kaffee, Tee, Gewürze und allgemeine Fragen des Lebensmittelrechts beantwortet. Ferner wurde von der Geschäftsstelle des Arbeitskreises Lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des BgVV (ALS) die Durchführung von Sitzungen des Arbeitskreises betreut. Von der Geschäftsstelle der Deutschen Koordinierungsstelle für Laboreignungsprüfungen im Bereich der amtlichen Lebensmittelüberwachung (DKLL) sind für die Jahre 2001 und 2002 Listen mit Angeboten über Laborvergleichsuntersuchungen für Zwecke des Art. 3 der Richtlinie 93/99/EWG über zusätzliche Maßnahmen im Bereich der amtlichen Lebensmittelüberwachung veröffentlicht worden. Im Rahmen der Arbeiten zu § 35 LMBG wurden im Berichtszeitraum 98 neue Methoden in der Amtlichen Sammlung veröffentlicht.

#### 3.2.2.2 Pflanzliche Lebensmittel

Das Fachgebiet „Pflanzliche Lebensmittel“ (FG 212) beschäftigt sich mit der Qualität von Lebensmitteln aus dem ökologischen Landbau im Vergleich mit konventionellen Anbauverfahren, hanfhaltigen Lebensmitteln, Veränderungen von Kunststoffen und Verpackungsmaterialien bei der Behandlung mit ionisierenden Strahlen, sowie dem Einfluss der Behandlung mit ionisierenden Strahlen auf Tierarzneimittel.

Schwerpunkte der Arbeit waren:

- Isolierung von Delta-9-Tetrahydrocannabinolsäure A aus Pflanzenmaterial
- Bestimmung von Delta-9-Tetrahydrocannabinol in Hanftee
- Erstellung einer englischsprachigen Übersicht zum Verhalten von Arzneimitteln bei der Behandlung mit ionisierenden Strahlen
- Mitarbeit in der Senatsarbeitsgruppe „Qualitative Bewertung von Lebensmitteln aus alternativer und konventioneller Produktion“.

### 3.2.2.3 Zentrale Koordinationsstelle für neuartige Lebensmittel und Gentechnik

Eine wesentliche Aufgabe der 1997 eingerichteten Zentralen Koordinationsstelle für neuartige Lebensmittel und Gentechnik (FG 213) ist es, die für die Sicherheitsprüfung neuartiger Lebensmittel gemäß der Novel Foods-Verordnung erforderliche multidisziplinäre Bewertung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit sicherzustellen, die eine Zusammenarbeit u.a. von Toxikologen, Ernährungsmedizinern und Molekularbiologen erfordert. Eine Übersicht über die gemäß Novel Foods-Verordnung angemeldeten und damit verkehrsfähigen neuartigen Lebensmittel und Lebensmittelzutaten ist auf der Homepage des BgVV abrufbar (<http://www.bgvv.de/lebensmittel/novelfoods/index.htm>).

Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt des Fachgebietes besteht in der Entwicklung und Standardisierung von molekulargenetischen Analysemethoden zum Nachweis gentechnischer Veränderungen in neuartigen Lebensmitteln sowie zur Differenzierung von Tier- und Pflanzenarten. Diese Analysemethoden dienen der Lebensmittelüberwachung zum Nachweis von Fälschungen, beispielsweise bei der Überprüfung der Herkunftsangaben von Fleischproben.

Die Novelle der Verordnung (EG) Nr. 1139/98, die einen Grenzwert von 1 % vorsieht, oberhalb dessen die Kennzeichnung von Lebensmitteln aus gentechnisch veränderten Organismen notwendig ist, erfordert Verfahren zum quantitativen Nachweis der für die gentechnische Veränderung verantwortlichen rekombinanten DNA. Hierfür werden im Fachgebiet 213 Methoden entwickelt und in Ringversuchen validiert.

Die unter Federführung des BgVV erarbeiteten und evaluierten Nachweisverfahren werden nicht nur in die Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG eingebracht, sie werden auch dem zuständigen Gremium (CEN) zur Etablierung als europäische Normen vorgelegt.

### 3.2.2.4 Lebensmitteltechnologie, Bundeslebensmittelschlüssel

Das Fachgebiet „Lebensmitteltechnologie, Bundeslebensmittelschlüssel“ (214) beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Erfassung und Bewertung physikalischer, chemischer, sensorischer und mikrobiologischer Veränderungen von Lebensmitteln bei der Anwendung von modernen lebensmitteltechnologischen Verfahren (z. B. Hochdruckbehandlung, Elektroimpulsbehandlung, Bestrahlung). Es arbeitet in diesem Zusammenhang eng mit der „Zentralen Koordinationsstelle für neuartige Lebensmittel“ zusammen und ist in der Kommission „Neuartige Lebensmittel“ vertreten. Darüber hinaus ist das Fachgebiet Mitglied im DIN-Ausschuß „Bestrahlte Lebensmittel“ und in der International Consulting Group of Food Irradiation (ICGFI). Eine weitere Aufgabe besteht in der Pflege und dem Ausbau des Bundeslebensmittelschlüssels (BLS), einer Nährstoff-Datenbank, die ein wichtiges Instrument u. a. für die Erstellung des Ernährungsberichtes der DGE und die Auswertung anderer Ernährungserhebungen darstellt. Zur Ermittlung der Nährstoffdaten des BLS arbeitet das Fachgebiet mit dem Arbeitskreis der Nährwertbeauftragten im Geschäftsbereich des BML bzw. BMVEL eng zusammen und nimmt an deren Arbeitssitzungen teil. Im Berichtszeitraum wurde schwerpunktmäßig am Update des BLS gearbeitet sowie in Zusammenarbeit mit der International Agency for Research on Cancer (IARC) an der Erstellung einer europäischen Nährstoffdatenbank (ENDB).

### 3.2.2.5 Bedarfsgegenstände

Die Hauptaufgaben des Fachgebietes "Bedarfsgegenstände" (FG 215) bestehen in der lebensmittelrechtlichen Beurteilung von Lebensmittelbedarfsgegenständen aus Kunststoff und anderen Polymeren - zu letzteren gehören Natur- und Synthetikgummi, Papier, Karton und Pappe, Silikone - und in der Erarbeitung von Empfehlungen für diese Materialien im Kontakt mit Lebensmitteln.

Dem Fachgebiet obliegt die Leitung und die Geschäftsführung der Kunststoffkommission des BgVV (Kommission für die gesundheitliche Beurteilung von Kunststoffen und anderen Materialien im Rahmen des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin). Darüber hinaus wird die Geschäftsführung folgender Arbeitsgruppen bzw. Ausschüsse der Kunststoffkommission wahrgenommen:

- Analyseausschuss,
- Arbeitsgruppe "Papier, Karton und Pappe",
- Arbeitskreis "Gummi."

Die Kunststoffkommission berät das BgVV in Fragen der vorstehend beschriebenen Thematik. In Folge von Umstrukturierungen auf dem Gebiet des gesundheitlichen Verbraucherschutzes hat diese Kommission in den Jahren 2000/2001 als Expertengruppe getagt.

Breiten Raum nahm wiederum die Beteiligung an den vielfältigen Arbeiten der EU bei der Harmonisierung der Rechtsvorschriften für Materialien und Gegenstände aus Kunststoff ein, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen. Ebenso eingehend war die Mitarbeit bei der Ausarbeitung von Analysenvorschriften durch den europäischen Normenausschuß CEN und das deutsche Spiegelgremium des DIN, Normenausschuß für Materialprüfung, NMP 893 "Bedarfsgegenstände aus Kunststoff im Kontakt mit Lebensmitteln und Prüfung der Migration aus Kunststoffen".

Im Zeitraum 2000/2001 war das Fachgebiet - wie in den Vorjahren - sehr intensiv in die Aktivitäten des "Committee of experts on materials coming into contact with food" des Europarates eingebunden. Das Expertenkomitee erarbeitet Resolutionen für Materialien, die über die reine Materie Kunststoff hinausgehen, so für die Bereiche Papier und Pappe, Ionenaustauscher, Silikone, Druckfarben, Metalle und Legierungen, Natur- und Synthetikgummi, Farbstoffe für Kunststoffe, Holz und Kork für den Lebensmittelkontakt. Darüber hinaus war eine Angehörige des FG 215 als deutsche Delegierte an der Mitarbeit in den ad hoc-Gruppen "Guidelines Recycled Fibres" und "Test conditions" des vorgenannten Europaratkomitees beteiligt, die mehrfach mehrtägig getagt haben.

Das Fachgebiet bearbeitete im Berichtszeitraum 2000/2001 wiederum eine große Zahl von Anträgen (25 bzw. 26) zur Aufnahme von Fabrikationshilfs- und Zusatzstoffen in die Empfehlungen des BgVV für Kunststoffe und andere Polymere, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen. Des Weiteren wurden im Rahmen des SCOOP (Scientific Co-Operation) pro Jahr 5 Anträge für die EU (Additive oder Monomere, die in Kunststoffen für den Lebensmittelkontakt eingesetzt werden) aus analytischer und technologischer Sicht bearbeitet.

Das Fachgebiet „Bedarfsgegenstände“ arbeitet auf dem Gebiet der Lebensmittelbedarfsgegenstände sehr eng mit dem Fachgebiet 123 „Toxikologie der Materialien in Kontakt mit Lebensmitteln, kosmetischen Mitteln und Tabakerzeugnissen“ des Fachbereiches 1 „Toxikologie der Lebensmittel und Bedarfsgegenstände, Ernährungsmedizin“ zusammen.

### 3.2.2.6 Kosmetische Mittel und Tabakerzeugnisse

Schwerpunkt der Arbeit des Fachgebietes „Kosmetische Mittel und Tabakerzeugnisse“ (FG 216) ist die Entwicklung und Validierung von Analysemethoden für kosmetische Mittel im Rahmen der Mitgliedschaft in der EU-Arbeitsgruppe „Analytik kosmetischer Mittel“. Die Multi-bestimmungsmethode für Haarverformungsmittel konnte auf der Grundlage eines nationalen Ringversuches im Zusammenhang mit dem Peer-Review-Verfahren validiert werden. Die Methode wurde von der EU-Arbeitsgruppe angenommen und an den Redaktionsausschuss zwecks Veröffentlichung im Amtsblatt weitergeleitet. Das Ergebnis der im Peer-Review-Verfahren überprüften Bestimmungsmethode für Antischuppenmittel (Zinkpyrithion, Pirocton, Ciclopirox) wurde ebenfalls positiv bewertet, so dass die Durchführung eines Ringversuches in die Wege geleitet werden kann. Einen großen Umfang nahm die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung eines Ringversuches zur Validierung einer Multi-bestimmungsmethode für UV-Filter ein. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass für die am häufigsten eingesetzten UV-Filter, auch in Kombination mit bis zu 5 Analyten in 4 Matrices, die Methode valide ist: Homosalate, Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Octocrylene, Ethylhexyl Methoxycinnamate, Isoamyl p-Methoxycinnamate, Ethylhexyl Triazone, 4-Methylbenzylidene Camphor (INCI-Bezeichnungen). Darüber hinaus konnte im Fachgebiet durch zahlreiche Untersuchungen an verschiedenen Handelsprodukten gezeigt werden, dass die Methode auch für die meisten anderen in der Kosmetik-Verordnung in Anlage 7 gelisteten 24 UV-Filter geeignet ist, insbesondere auch für die relativ neu zugelassenen UV-Filter Drometrizole Trisiloxane, Dioctyl Butamido Triazone und Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazone.

Die Analytik im Sektor Tabak spielte im Berichtszeitraum eine untergeordnete Rolle. Schwerpunkt bildete die Beschäftigung mit einem Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Annahme von Maßnahmen für die Harmonisierung und Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften in Bezug auf die Herstellung, die Aufmachung und den Verkauf von Tabakerzeugnissen. Zwecks Zuarbeit zur Umsetzung dieser Richtlinie in nationales Recht wurde auf Initiative des DIN ein Arbeitskreis "EU-Richtlinie über Tabakerzeugnisse" im Arbeitsausschuss "Tabak- und Tabakrauchanalyse" gebildet, dem das Fachgebiet angehört.

In der dem Fachgebiet zugewiesenen Arbeitsgruppe „Analytik von Nitrosaminen in Lebensmitteln, Gebrauchsgegenständen und kosmetischen Mitteln“ wurden die Arbeiten zur Spurenanalytik in Trockenmilchprodukten/Säuglingsnahrung abgeschlossen bzw. mit Ausscheiden des auf diesem Gebiet tätigen Experten eingestellt.

### 3.2.3 Fachgruppe 22 Analytik

Die Fachgruppe 22 verfolgte 2000/2001 schwerpunktmäßig das Ziel, ein Qualitätsmanagementsystem aufzubauen, zunächst in Form zweier Pilotprojekte (Fachgebiet 221, 223), in die nunmehr andere analytisch arbeitende Fachgebiete zu integrieren sind.

Mittlerweile sind auch andere analytisch arbeitende Einheiten anderer Fachbereiche in einer Organisationseinheit „Analytik“ zusammengeschlossen worden, die sich 2002 nach BgVV-einheitlichen Standards akkreditieren werden. Die Hauptarbeitsschwerpunkte der Fachgruppe waren Tätigkeiten im Bereich der Rückstandsanalytik für Tierarzneimittel, Mykotoxine, marine Biotoxine, Dioxin, Methodvalidierungen für die Getränkeanalytik sowie Authentizitätsforschung von Lebensmitteln und Lebensmittelinhaltsstoffen mittels Stabilisotopenmessung.

Der Trend zur immer stärkeren Einbindung der wissenschaftlichen Mitarbeiter in administrative Aufgaben hat sich weiter verstärkt. Vor dem Hintergrund der Übernahme neuer Aufgaben im Bereich der analytischen Referenz Tätigkeiten bei sinkendem Personalstand kommt einer schnellen, effizienten und in Bezug auf die Akkreditierung sachgerechten Neustrukturierung immer größere Bedeutung zu.

### **3.2.3.1 EU-Referenzlabor/Nationales Referenzlabor für Rückstände pharmakologisch wirksamer Stoffe**

Das Fachgebiet 221 arbeitet im Rahmen der Kontrolle von Tierarzneimittelrückständen in Lebensmitteln tierischer Herkunft als Referenzlabor für Rückstände pharmakologisch wirksamer Stoffe. Es ist dabei in das europäische und nationalen Rückstandsüberwachungssystem eingebunden und hat die Funktion eines EU-Referenzlabors (CRL) und zugleich eines nationalen Referenzlabors (NRL) für die Substanzgruppen der Beta-Agonisten, Antikozidien einschließlich Nitroimidazole, Anthelmintica, nichtsteroidale Antiphlogistika (NSAIDs) sowie für die Substanz Chloramphenicol (nur im nationalen Bereich). Die Bilanz der Ergebnisse seiner Tätigkeit 2000/2001 zeigt erneut die Vorteile der engen Verflechtung der Aufgaben als EU-Referenzlabor und als nationales Referenzlabor.

#### **Schwerpunkt Analytik**

Im Vordergrund der analytischen Arbeiten im GC-MS Labor und im HPLC/LC-MS Labor standen sowohl die Entwicklung als auch die Validierung von Prüfmethoden. Im Berichtszeitraum erfolgte die Entwicklung von Multirückstandsmethoden zur Bestimmung von Metamizol-Metaboliten in verschiedenen Matrices (Plasma, Leber, Muskel, Niere) mittels HPLC-DAD und LC-MS/MS, von Benzimidazolen in Muskel mittels LC-MS/MS, von Nitroimidazolen in verschiedenen Matrices (Leber, Plasma, Retina) mit GC-MS/MS, von Beta-Agonisten in Muskel und Leber mit LC-MS/MS und GC-MS und, aufgrund besonderer Aktualität außerplanmäßig, die Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von Ractopamin in Muskel mittels GC-MS und GC-MS/MS und Chloramphenicol in Shrimps mit GC-MS/MS. Des Weiteren wurden die Methoden zur Bestimmung von sauren NSAIDs (NSAID=non steroidal anti-inflammatory drug) in Milch (HPLC-DAD), von Metamizol-Metaboliten in Leber (HPLC-DAD und HPLC-MS/MS), von Ractopamin in Muskel (GC-MS), von Metamizol-Metaboliten in Plasma und Muskel (LC-MS/MS), Beta-Agonisten in Leber (LC-MS/MS) und von Benzimidazolen in Muskel (LC-MS/MS) validiert bzw. die Validierung nahezu abgeschlossen.

Die Untersuchung der Stabilität von Ronidazol in selbst hergestellten gewachsenen Muskelproben wurde abgeschlossen und weitere Studien zum Thema mit Dimetridazol und Metronidazol durchgeführt. Insgesamt wurden im Berichtszeitraum 9 Tierstudien unter Verwendung von 66 Tieren (Puten, Kälber, Milchkühe, Färsen) zum Ziele der Gewinnung von Informationen zur Homogenität, Stabilität, zum Rückstandsverhalten und zur Gewinnung von Referenzmaterial durchgeführt. Es konnten ca. 800 verschiedene gewachsene Materialien (Plasma, Urin, Augen, Leber, Muskel, Niere, Haare) gewonnen werden.

#### **Schwerpunkt Qualitätssicherung**

##### Validierung

Das im Referenzlabor für Tierarzneimittelrückstände entwickelte Validierungskonzept, das bereits in mehreren Journals publiziert wurde, hat eine Erweiterung hinsichtlich seiner Anwendbarkeit erfahren. Im Rahmen einer Kooperation zwischen dem CRL/NRL im BgVV und der quodata GmbH wurde die Entwicklung einer Software begonnen, die auf den Prinzipien

des matrixübergreifenden in-house Validierungskonzepts basiert. Es berücksichtigt matrix- und zeitabhängige Einflüsse und erlaubt die Bestimmung aller fundamentalen Uncertainty-Komponenten außer dem Labor-Bias, der im Rahmen von Proficiency Tests mit Hilfe der relativen Standardabweichung (RSD) des Labors bestimmt werden muss.

#### Herstellung von gewachsenem Material

Gewachsenes Probenmaterial wurde wie oben beschrieben zur Unterstützung der Entwicklung und Validierung von Methoden, für Zwecke der Qualitätssicherung und für den Einsatz bei Proficiency Tests hergestellt.

#### Überprüfung der Leistungsfähigkeit von Laboratorien (proficiency testing)

Die vom Referenzlabor für Tierarzneimittelrückstände organisierte Laborvergleichsstudie „Nitroimidazole Interlaboratory Study 6/99“ wurde ausgewertet. Der Bericht wurde den amtlichen Untersuchungslaboratorien in Deutschland und den europäischen nationalen Referenzlaboratorien zur Verfügung gestellt.

Zwei weitere Laborvergleichsuntersuchungen, BETA\_06/00 (Beta-Agonisten in Retina) und NIIM\_03/01 (Nitroimidazole in Muskel) wurden organisiert und durchgeführt. Die Berichte liegen vor.

Das CRL/NRL hat im Berichtszeitraum zusätzlich an der Laborvergleichsstudie Chloramphenicol in Muskel, organisiert durch das CRL Fougères, Frankreich, und an der Studie zur Zertifizierung von Referenzmaterial (Chloramphenicol in Muskel), organisiert durch die DG Joint Research Center, Geel, erfolgreich teilnehmen können.

#### Akkreditierung

Die Pflege und Verbesserung des bestehenden Qualitätsmanagementsystems auf der Grundlage der Europäischen Norm EN 45000 und der OECD-GLP Elemente Nr. 2 und 7 wurde fortgeführt. Die Akkreditierung des CRL/NRL erfolgte im Januar 2000 durch die AKS Hannover, im Dezember 2001 erfolgte bereits die erste Überwachungsbegehung. Wichtiger Bestandteil beim Aufbau des Qualitätsmanagementsystems war die Harmonisierung der gültigen Prüfmethoden und ihre Anpassung an die Erfordernisse der zugrundegelegten Normen und die Formulierung des Technischen Kompetenzprofils (TKP) des Fachgebietes.

Im Rahmen der Bemühungen zur Akkreditierung des BgVV wurde vom CRL/NRL wesentliche Unterstützung bei der Erstellung der Organisationseinheit Standard Operating Procedures (OE-SPOs), aber auch der Standard Operating Procedures und des Qualitätsmanagement-Handbuches (QMH) des BgVV geliefert. Der stellvertretende Qualitätsmanagement-Beauftragte (QMB) der OE Analytik wird vom CRL/NRL gestellt.

#### **Workshops/Fachtagungen**

Es wurden vier Workshops bzw. Fachtagungen zu den Themen Beta-Agonisten, NSAIDs, Leistungskriterien der SANCO/1805/2000 und Validierung nach SANCO/1805/2000 mit jeweils 15 bis 25 Vertretern der nationalen Referenzlaboratorien und der deutschen Untersuchungsanstalten durchgeführt

#### **Forschungsanträge / -projekte**

Das CRL/NRL hat seinen wissenschaftlichen Beitrag zur Planung eines 5<sup>th</sup>-Framework-Projektes zum Thema "Accumulation of veterinary drugs in keratin-containing matrices of food-producing animals" geliefert, an dem seine Teilnahme nach Genehmigung des Projektes geplant ist.

Des weiteren ist es beteiligt an der Produktion einer Software zur Validierung analytischer Methoden auf der Basis des matrix-übergreifenden in-house Validierungskonzepts in Zusammenarbeit mit der quodata GmbH, Dresden.

### **Bestätigungsanalysen**

Im Berichtszeitraum wurden 18 Bestätigungsanalysen auf Beta-Agonisten und Chloramphenicol durchgeführt.

#### **3.2.3.2 Kontaminanten, Mykotoxine, pharmakologisch nicht wirksame Rückstände**

Der Arbeitsschwerpunkt im Fachgebiet „Kontaminanten, Mykotoxine, pharmakologisch nicht wirksame Rückstände“ FG 222) lag in den Berichtsjahren bei der Ermittlung der Exposition des Verbrauchers mit Kontaminanten, speziell chlorierten Verbindungen und Mykotoxinen. Hierbei sind vor allem folgende Schwerpunkte hervorzuheben:

- Bearbeitung der Dioxinkontamination spezieller Lebensmittel (Beratung BMG, BMU, BML)
- Aufbau einer Datenbank zur Belastung von Lebensmitteln und Frauenmilch (Fachbereich Chemikalienbewertung) mit Dioxinen
- Aufbau einer SCOOP-Datenbank zur Belastung der Lebensmittel und Verbraucher mit Patulin
- Untersuchung des Ochratoxin A-Gehaltes deutscher Weine
- Untersuchung der Fumonisinbelastung von Lebensmitteln
- Optimierung und Validierung von Analysenverfahren für Aflatoxine, Ochratoxine, Fumonisine und Zearalenon im Rahmen von Ringversuchen
- Ausbau des Referenzlabors für marine Biotoxine, Validierung von Analysensystemen zur Bestimmung von DSP, ASP und PSP
- Vorbereitung einer deutschen Mykotoxin-Verordnung

#### **3.2.3.3 Wein und andere Getränke**

Das Fachgebiet „Wein und andere Getränke“ (FG 223) ist Obergutachterstelle für die Auslandsweinkontrolle und vertritt die Interessen der Bundesrepublik Deutschland in den Fachgremien für Analytik, Oenologie und Lebensmittelsicherheit im Internationalen Amt für Rebe und Wein (OIV). Die dortigen Arbeiten bezüglich der Sicherheit der Produkte, Analytik, Technologie, Mikrobiologie und des Internationalen Codex der Oenologischen Verfahren werden federführend koordiniert.

In den beiden vergangenen Jahren dominierten die Arbeiten zur Bestimmung der geographischen Herkunft von Weinen, die Methodenentwicklung zur Bestimmung von unerlaubten Glycerinzusätzen zu Wein sowie die Bewertung von FTIR-Messungen in der Weinanalytik.

Das Fachgebiet ist Kontaktstelle der gemeinsamen Forschungsstelle der EU für die europäische Weindatenbank bezüglich der Stabilisotopen-Verhältnisse im Weinalkohol und –wasser (VO (EG) Nr. 2729/2000) und koordiniert den deutschen Beitrag hierzu. In Zusammenarbeit mit der gemeinsamen Forschungsstelle der EU (GfS), EUROFINS, Frankreich und MAFF, Vereinigtes Königreich (neuerdings Food Standards Agency), werden Proficiency Tests zu Stabilisotopenbestimmungen in Lebensmitteln organisiert, durchgeführt und bewertet. Das Fachgebiet ist maßgeblich an der Weiterentwicklung und Propagierung von Analysemethoden zur Authentizitätsprüfung von Lebensmitteln beteiligt.

Anhand von 140 außereuropäischen Weinen, die mit jeweils etwa 80 Analysenparametern beschrieben wurden, wurde eine multivariate statistische Auswertung vorgenommen, um die für die geographische Herkunft der Weine maßgeblichen Parameter zu bestimmen (siehe auch "Arbeitsergebnisse"). Diese Studie baute auf einer Pilotstudie über den Herkunftsnachweis von Weinen aus osteuropäischen Ländern auf, wodurch gezeigt werden konnte, dass ein derartiger Nachweis durch Anwendung multifaktorieller Analytik und Statistik möglich ist.

Ein anderes Projekt, das zusammen mit den weinüberwachenden Stellen der Länder durchgeführt wird, ist eine Datenbank über Stabilisotopenwerte für osteuropäische Weine, die regelmäßig ergänzt und bewertet wird, um in Fragen der Beurteilung von Verfälschungen als Bewertungsmaßstab zu dienen.

Das Fachgebiet ist seit dem 30.06.2000 durch die AKS Hannover akkreditiert.

### **Forschungsprojekte/-anträge**

#### Validierung von Analysemethoden für Spirituosen

Im Rahmen eines EU-Forschungsvorhabens wurden in Zusammenarbeit mit der GfS der EU, Ispra, Universität Bordeaux, und CSL, York, die Validierungsstudien zu Analysemethoden in Spirituosen fortgeführt. Die Arbeiten wurden im letzten Jahr abgeschlossen; die Methoden sind z. T. bereits in die Verordnung (EG) Nr. 2870/2000 übernommen worden.

#### Nachweis von Glycerinzusätzen zu Wein

Aufgrund in jüngster Vergangenheit aufgetretener Fälle von Weinverfälschungen durch Glycerinzusätze wurde bei der EU ein Forschungsantrag zur Entwicklung und Validierung von Analysemethoden zum sicheren Nachweis derartiger Zusätze eingereicht, der nach Annahme durch die EU seit 1.1.2001 als Multicenterprojekt bearbeitet wird. Die Methoden beziehen sich zum einen auf den Nachweis von Glycerin Nebenprodukten, die zwar in technischen Glycerinen vorkommen, nicht jedoch im Wein. Darüber hinaus werden Methoden entwickelt, die den Nachweis und u. U. auch den Ursprung des jeweils verwendeten Glycerins zum Ziel haben, basierend auf der je nach Herkunft des Glycerins unterschiedlichen Zusammensetzung des Stabilisotopenverhältnisses. Hierbei werden sowohl Methoden der Kernresonanzspektrometrie (NMR) als auch der Stabilisotopen-Verhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) eingesetzt. Das FG 223 hat hierbei die wissenschaftliche Gesamtleitung.

#### Errichtung einer Datenbank für Weine aus Drittländern

Ein Forschungsvorhaben zum Aufbau einer Datenbank zu Analysenparametern von Drittlandsweinen wurde 2001 bei der EU beantragt und bereits in erster Priorität als förderungswürdig eingestuft. Es handelt sich hierbei um ein Multicenterprojekt unter Einbeziehung hoheitlicher Forschungsstellen aus England, Frankreich, Italien, der EU, Belgien, Ungarn, Rumänien, Kroatien, Tschechische Republik, Argentinien und Australien. Ziel der Studie ist die Erstellung einer Datenbank und deren multivariate statistische Bewertung. Untersucht werden sowohl nachweislich authentische Proben als auch Proben des Handels. Weitere Schwerpunkte sind die Hilfestellung bei der Übernahme EG-rechtlicher Vorschriften für die Beitrittskandidaten sowie die Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen und Workshops.

### **3.2.3.4 Instrumentelle Analytik**

Im Fachgebiet "Instrumentelle Analytik" (FG 224) wurden in Zusammenarbeit mit anderen Fachgebieten verschiedene Anwendungstechniken der Massenspektrometrie wie GC-MS,

LC-MS, LC-MS/MS, ICP-MS sowie IRMS eingesetzt. Ein Schwerpunkt lag bei der GC-MS Analytik in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet "Kontaminanten, Mykotoxine und pharmakologisch nicht wirksame Rückstände" in der quantitativen Bestimmung von 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzodioxin und einigen ausgewählten polychlorierten Biphenylen (PCB's) in verschiedenen tierischen Gewebeproben nach oraler Gabe.

Untersuchungen über den Gehalt an Mykotoxinen in verschiedenen Nahrungsmitteln konnten in Zusammenarbeit mit den Fachgebieten "Kontaminanten, Mykotoxine und pharmakologisch nicht wirksame Rückstände" und "Wein und andere Getränke" durchgeführt werden. Erwähnenswert dabei ist die Entwicklung einer LC-MS/MS Methode zum Nachweis von Ochratoxin A in Wein. Diese Methode wurde erfolgreich in einer gemeinsamen Studie mit dem Landesuntersuchungsamt Trier und dem Chemischen Landes- und Veterinäruntersuchungsamt Münster eingesetzt.

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde der Gehalt von Flavonoiden in Apfeltrestern untersucht. In Zusammenarbeit mit der Technischen Hochschule Anhalt in Köthen wurde dazu eine SPE-Methode zur Extraktion dieser Stoffklasse entwickelt. Die Quantifizierung erfolgte über LC-MS/MS, wobei die Robustheit und Empfindlichkeit der beiden im Fachgebiet vorhandenen LC-MS/MS Systeme (API 2000 der Firma Applied Biosystems und LC-Q deca der Firma Finnigan MAT) für den Einsatz von Lebensmittelextrakten geprüft wurde.

### **Forschungsprojekte/-anträge**

Bei der EU wurde ein internationales Forschungsprojekt zur analytischen Unterscheidung von exogenen zu körpereigenen Hormonen in Produkten tierischen Ursprungs eingereicht. Das Projekt zielt darauf ab, mit den Methoden Isotopen-Verhältnis-Massenspektrometrie (IRMS), auch nach vorheriger Trennung über einen Gaschromatographen, die Unterschiede in den Isotopenverhältnissen aufzufinden und ggf. den Nachweis der Verwendung von Hormonen in der Tiermast zu führen. Das Projekt ist auf vier Jahre angelegt und beinhaltet nicht nur den instrumentellen Nachweis, sondern auch die Entwicklung neuer Aufbereitungsverfahren und die Herstellung gewachsenen Untersuchungsmaterials. Partner in diesem Projekt sind die Deutsche Sporthochschule Köln, Central Science Laboratory, UK, Ecole Nationale Vétérinaire de Nantes, Frankreich, Queen's University Belfast, UK, Nederlandse Organisatie voor Toegepast Wetenschappelijk Onderzoek, Niederlande, Thermo Finnigan MAT GmbH, Bremen, Micromass UK Ltd, UK, DIONEX GmbH, Deutschland.

### 3.2.4 Ausgewählte Arbeitsergebnisse

#### 3.2.4.1 Phthalate in Weich-PVC-Spielzeug

Das Fachgebiet "Bedarfsgegenstände" arbeitete in einem europäischen Projekt mit, in dem im Auftrag der Europäischen Kommission und koordiniert durch das JRC Ispra verschiedene Vorschläge für dynamische Methoden zur Prüfung von Spielzeug getestet werden. Bei diesen Prüfmethode soll am Beispiel der Abgabe von Di-isononylphthalat (DINP) aus Weich-PVC-Spielzeug auch die Beanspruchung durch Saugen und Beißen einbezogen werden. Die endgültige Prüfmethode soll in der Lage sein, die in In-vivo-Versuchen im ungünstigsten Fall gemessene Abgabe von Phthalaten zu simulieren. Die Arbeiten wurden durchgeführt zur Vorbereitung einer abschließenden EU-Regelung für Phthalate in Spielzeug, das dazu bestimmt ist, in den Mund genommen zu werden. Es sollte geprüft werden, ob das vorläufige Verbot für die Verwendung von Phthalaten durch eine Regelung auf der Grundlage von Migrationsgrenzwerten und einem entsprechenden, auf europäischer Ebene validierten Prüfverfahren ersetzt werden kann. Einbezogen waren insgesamt ca. 20 Teilnehmer aus staatlichen Labors, unabhängigen Prüfinstituten, Verbraucherverbänden und aus der Industrie aus Europa und den USA. Die folgenden methodischen Ansätze wurden geprüft:

- Head over Heels (HoH): 60 rpm, Raumtemperatur
- Horizontal shaking, mild (Hsm): 37°C, 220 min-1, Glaskugeln
- Horizontal shaking, stringent (Hss): 65°C, 220 min-1, Stahlkugeln.

Die Bestimmung der Phthalate nach Extraktion aus dem Speichelsimulanz erfolgt sowohl mittels GC/MS als auch durch HPLC. Den Abschluß der bisherigen Arbeiten bildete ein Vorringversuch zur Bestimmung der DINP-Abgabe aus einem Weich-PVC-Standard und 5 Weich-PVC-Spielzeugen, die nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden. Die Auswertung des Vorringversuches zeigte, dass sich nur das HoH-Verfahren für eine Validierung eignet. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden dem Wissenschaftlichen Ausschuß für Toxikologie, Ökotoxikologie und Umwelt der EU zur Stellungnahme vorgelegt; eine vorläufige Prüfmethode wurde veröffentlicht (siehe auch <http://cpf.jrc.it/toys/>).

Karla Pfaff

#### 3.2.4.2 Erarbeitung einer Datenbank „Kunststoffempfehlungen“

Seit 1958 gibt es die „Empfehlungen zur gesundheitlichen Beurteilung von Kunststoffen und anderen Hochpolymeren im Rahmen des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes“, wie z. B. Papier und Kautschuk. In konsolidierter Form sind die Empfehlungen bisher als Loseblattsammlung im Carl Heymanns Verlag, Köln, unter dem Titel „Kunststoffe im Lebensmittelverkehr“ erschienen. Durch die Umsetzung von EU-Richtlinien und die Änderung weiterer Bestimmungen entspricht diese historisch gewachsene Fassung der Empfehlungen in wesentlichen Teilen nicht mehr dem aktuellen Rechtsstand in Deutschland. Die „Kunststoff-Empfehlungen“ wurden deshalb komplett überarbeitet. In dieser überarbeiteten Fassung werden in den Empfehlungen für diejenigen Kunststoffe, die in den Geltungsbereich der Bedarfsgegenständeverordnung fallen, die bereits im Rahmen dieser Verordnung geregelten Monomere und Additive nicht mehr aufgeführt. Die Bezüge zu anderen Rechtsvorschriften wurden aktualisiert. Darüber hinaus wurden den gelisteten Substanzen soweit wie möglich CAS-Nummern zugeordnet, so dass die Suche sowohl nach der Bezeichnung der Stoffe als auch nach CAS-Nummern möglich ist. Die Datenbank liegt beim Deutschen Institut für Medizinische Dokumentation und Information, DIMDI, der kostenlose Zugriff ist seit November 2001 über die Internet-Seite des BgVV möglich.

Karla Pfaff

### 3.2.4.4 Geographische Herkunftsbestimmung von Drittlandsweinen

#### Einleitung und Durchführung

Die Angaben auf dem Etikett eines Weines sind wesentliche Informationen, die den Verbraucher von einer Kaufentscheidung überzeugen oder nicht. Gerade aber diese Angaben, wie z. B. Herkunft, Rebsorte und Jahrgang sind oftmals analytisch schwer belegbar, so dass hier ein uneinschätzbare Verfälschungspotential vorliegt. Die weinüberwachenden Stellen der Länder hegen immer wieder und in zunehmendem Maße Zweifel an der Richtigkeit der Angaben, vor allem bei Drittlandsimporten und hier im besonderen an der Rebsorten- und Herkunftsangabe, ohne dies analytisch eindeutig belegen zu können. Aus diesem Grunde wurde diese Studie als Pilotstudie eines zukünftigen europäischen Forschungsvorhabens durchgeführt.

Für diese Studie wurden insgesamt 140 Weine aus den Ländern Argentinien, Australien, Kalifornien, Chile und Südafrika verwendet, die unter dem Begriff „Überseeweine“ zusammengefasst werden. Aus jedem Land wurden 28 Weine bzw. 26 Weine aus Kalifornien im Handel erworben. Die Auswahl der einzelnen Proben erfolgte nach dem Zufallsprinzip, ebenso die Wahl der Art der Weine und des Jahrgangs.

Die Analysenparameter des Datensatzes lassen sich in folgende in **Tabelle 1** dargestellte Gruppen einteilen:

**Tabelle 1: Zusammensetzung der Parameter**

Analyseparameter	Anzahl der Parameter
allgemeine Untersuchungsparameter	28
Haupt- und Spurenelemente	19
biogene Amine	9
Anthocyane	9
flüchtige Verbindungen	8
Stabilisotopenverhältnisse	4

Die Analysenparameter wurden so ausgewählt, dass eine möglichst große Anzahl von Parametern vorhanden war und diese anhand multivariater Verfahren auf ihre Signifikanz der Trennbarkeit nach Herkunftsländern untersucht werden konnte. Demzufolge sollten auch die für Überwachungszwecke im Sinne des Verbraucherschutzes aufgeführten Analysen auf ihren Beitrag zur Herkunftsanalyse getestet werden.

Nachdem alle nach Bewertung der klassischen Analyse nicht handelsüblichen Weine eliminiert worden waren, wurden zunächst der Gesamtdatensatz und anschließend alle Datensätze unter Ausschluss der Daten für die biogenen Amine hinsichtlich der Fragestellung untersucht, ob eine Unterscheidung der Herkunftsländer anhand der chemischen Parameter möglich ist.

Weiterhin sollte ermittelt werden, welche Parameter signifikant für die Herkunftsunterscheidung sind und ob Ähnlichkeiten zwischen einigen Ländern zu beobachten sind.

Für die statistische Bewertung wurden zunächst Mittelwert, Maximum, Minimum und Spannweite berechnet und Box-Whisker-Plots des gesamten Datensatzes erstellt. Anschließend wurden die Parameter auf Normalverteilung untersucht und Korrelationen zwischen den Parametern hergestellt.

## Ergebnisse

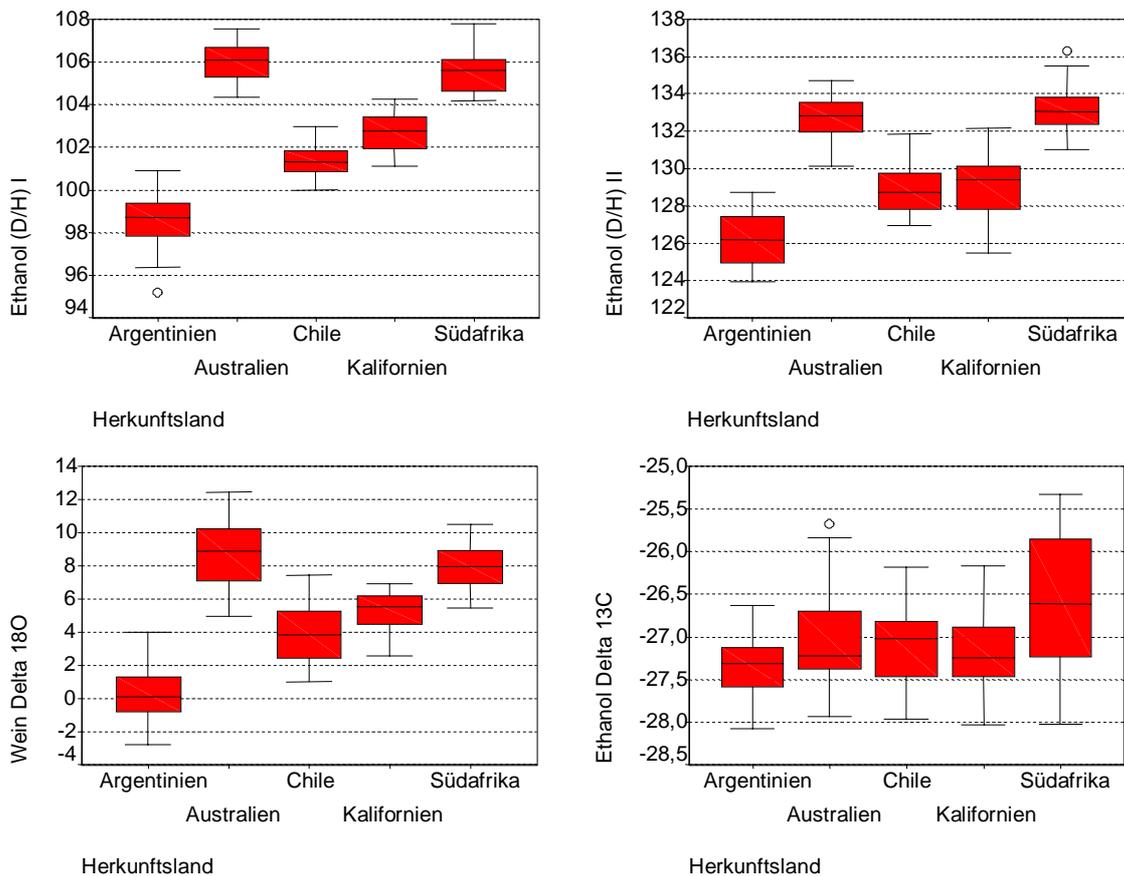
### Univariate Auswertung des Datensatzes

Für die Diskriminanzanalyse sollten nicht mehr Variablen als Fälle pro Gruppe für ein stabiles Trennmodell verwendet werden. Deshalb war es notwendig, die Anzahl der 77 Variablen im Vorfeld zu reduzieren und auf diese Weise nicht signifikante Parameter zu erkennen und zu eliminieren. Dazu wurden die Analysenparameter einzeln betrachtet und Verfahren der multivariaten Statistik angewendet.

### Box-Whisker-Plots

Zur Veranschaulichung der analytischen Ergebnisse wurden zunächst Box-Whiskers-Plots, kategorisiert nach den Herkunftsländern der Weine, erzeugt. Diese Graphiken beschreiben den Median der Messwerte, der gewählt wurde, weil die Analyseergebnisse zum Teil nicht normalverteilt vorliegen, die 25%- und die 75%-Perzentile sowie die dazugehörigen Spannweiten. Aufgrund der hohen Anzahl der Parameter wurden für jede Substanzklasse einige Beispiele ausgewählt.

Die Ergebnisse aller gemessenen Stabilisotopenverhältnisse sind in **Abbildung 1** gezeigt.



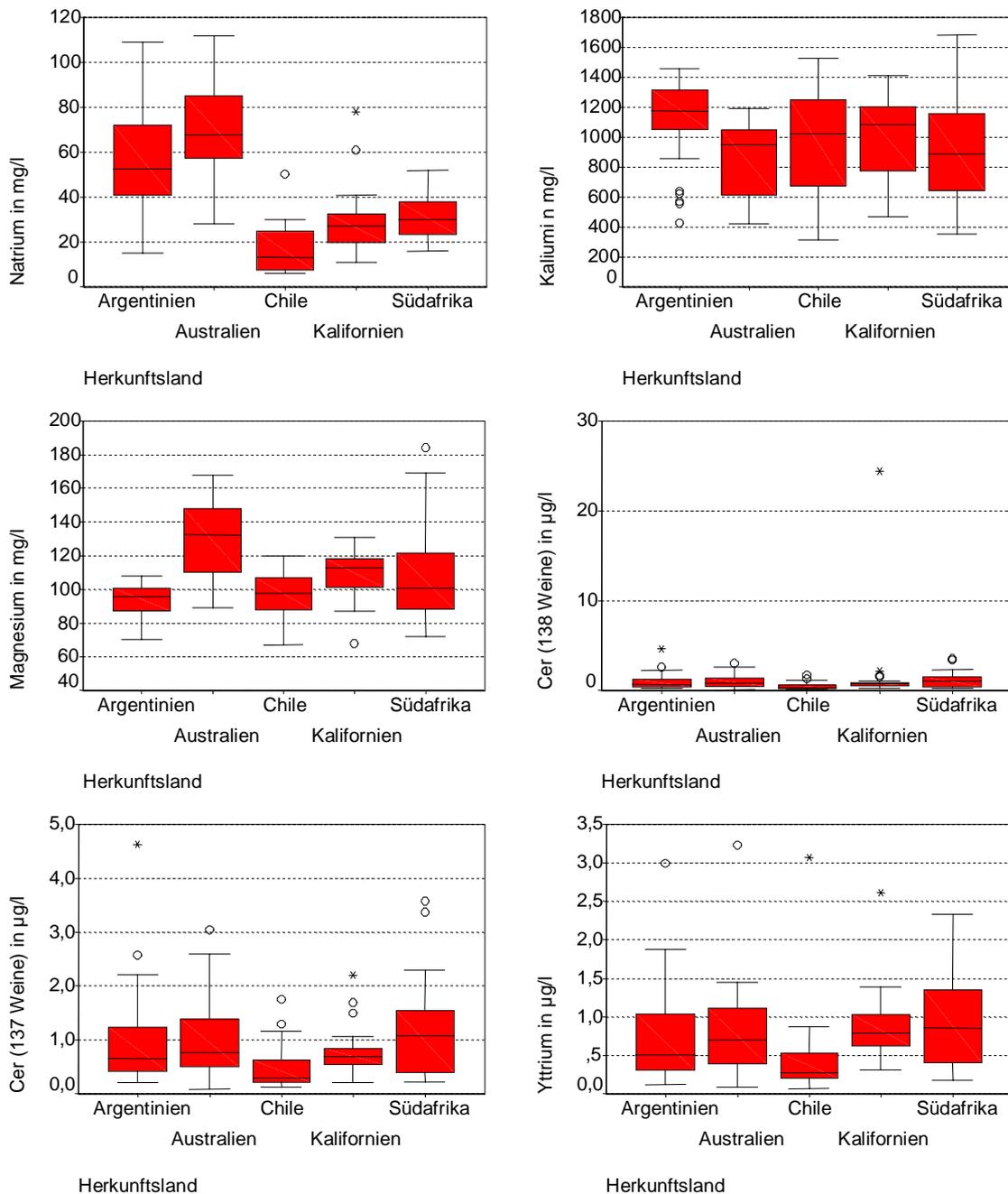
**Abb. 1: Box-Whisker-Plots der Stabilisotopenverhältnisse des Ethanols (D/H)<sub>I</sub>, (D/H)<sub>II</sub> in ppm, des Weins  $\delta^{18}\text{O}$  in ‰ und des Ethanols  $\delta^{13}\text{C}$  in ‰**

In der Darstellung der Stabilisotopenverhältnisse (D/H)<sub>I</sub> und (D/H)<sub>II</sub> sowie  $\delta^{18}\text{O}$  unterscheiden sich einige Länder deutlich voneinander, die argentinischen Weine werden vollständig von den australischen und südafrikanischen Weinen getrennt. Die Stabilisotopenverhältnisse der südafrikanischen Weine dagegen sind vergleichbar mit denen aus Australien. Bei der Darstel-

lung des Stabilisotopenverhältnisses (D/H), erscheinen zusätzlich die kalifornischen Weine nahezu separat von den argentinischen und australischen Proben. Die Gruppierungen der Weine in den Box-Whisker-Plots der Parameter (D/H)<sub>1</sub> und  $\delta\text{-}^{18}\text{O}$  sind sehr ähnlich, wobei die Abgrenzungen der Länder in der Darstellung des Isotopenverhältnisses  $\delta\text{-}^{18}\text{O}$  weniger stark sind. Im Boxplot des Isotopenverhältnisses  $\delta\text{-}^{13}\text{C}$  deuten sich geringe Unterschiede der Mediane an.

Insgesamt kann anhand der Stabilisotopenverhältnisse allein keine signifikante Klassifikation aller untersuchten Weine in die dazugehörigen Herkunftsländer vorgenommen werden.

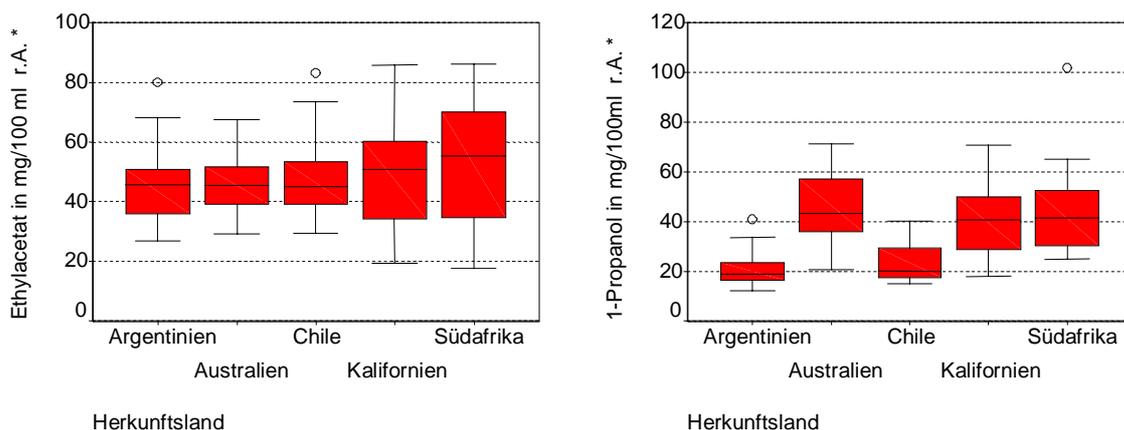
Ausgewählte Parameter aus der Gruppe der anorganischen Verbindungen sind in **Abbildung 2** dargestellt:



**Abb. 2: Box-Whisker-Plots der anorganischen Parameter Natrium, Kalium, Magnesium, Cer (138 Weine), Cer (137 Weine) und Yttrium**

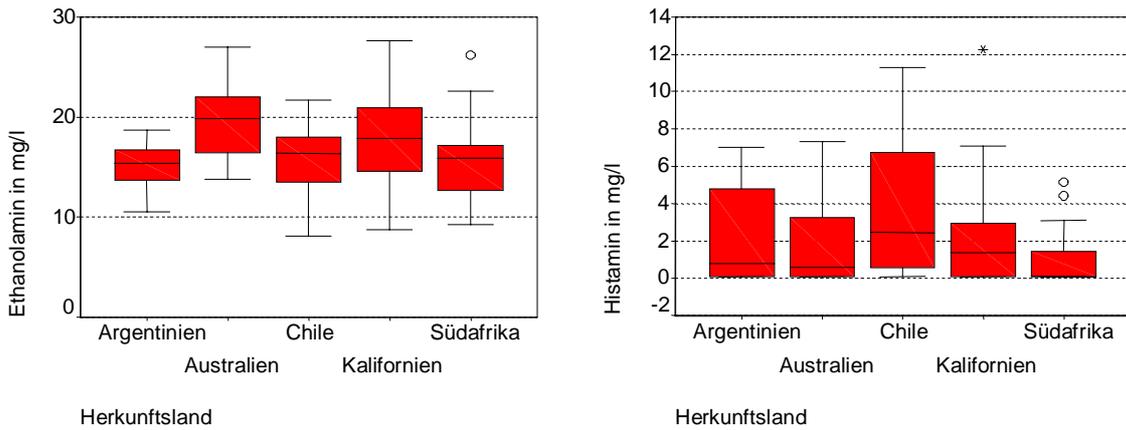
Bei allen Abbildungen deuten sich geringe und zum Teil starke Gruppenunterschiede an. Der Boxplot des Cers mit allen 138 Weinen lässt einen Ausreißer innerhalb der Gruppe der kalifornischen Weine vermuten. Der Verdacht wird durch die Box-Whisker-Plots der Elemente der Seltenen Erden Lanthan, Praesodym und Neodym erhärtet, die ein ähnliches Bild liefern, hier jedoch nicht gezeigt werden. Der Ausreißertest nach Pearson ( $n = 30$ ,  $P = 95\%$ ) bestätigt den Verdacht für die genannten Elemente der Seltenen Erden. Aus diesem Grund wurde ein kalifornischer Wein aus dem Datensatz eliminiert und die Anzahl der kalifornischen Weine für alle weiteren Untersuchungen auf 25 reduziert. Der Boxplot des Cers (137 Weine) zeigt die Verteilung der einzelnen Länder ohne den Ausreißer. Beide Vertreter der Seltenen Erden Cer und Yttrium zeigen ein gleiches Verteilungsmuster und stehen stellvertretend für alle Elemente der Seltenen Erden, deren Box-Whisker-Plots analoge Gruppierungen aufweisen und so auf eine hohe Ähnlichkeit innerhalb dieser Substanzklasse hindeuten.

Aus der Gruppe der flüchtigen Verbindungen sind Ethylacetat und 1-Propanol repräsentativ für diese Kategorie in **Abbildung 3** zu sehen. Die Box-Whisker-Plots des Ethylacetats zeigen kaum Differenzen zwischen den Ländern im Gegensatz zu 1-Propanol, wo zwei Gruppen, zum einen Argentinien und Chile, und zum anderen Australien, Kalifornien und Südafrika, existieren.



**Abb. 3: Box-Whisker-Plots der flüchtigen Verbindungen Ethylacetat und 1-Propanol (\* Die Konzentration bezieht sich auf 100ml abdestillierten Alkohol)**

Von den Analysenparametern der biogenen Amine werden die Box-Whisker-Plots von Ethanolamin und Histamin gezeigt (**Abbildung 4**). Unterschiede werden bei beiden Verbindungen beobachtet. Auffällig ist der hohe Anteil an Histamin in chilenischen Weinen. Das 75 % Perzentil geht über 5 mg/l Histamin hinaus, eine Konzentration, bei der ein Wein als mikrobiell stark belastet bewertet wird.



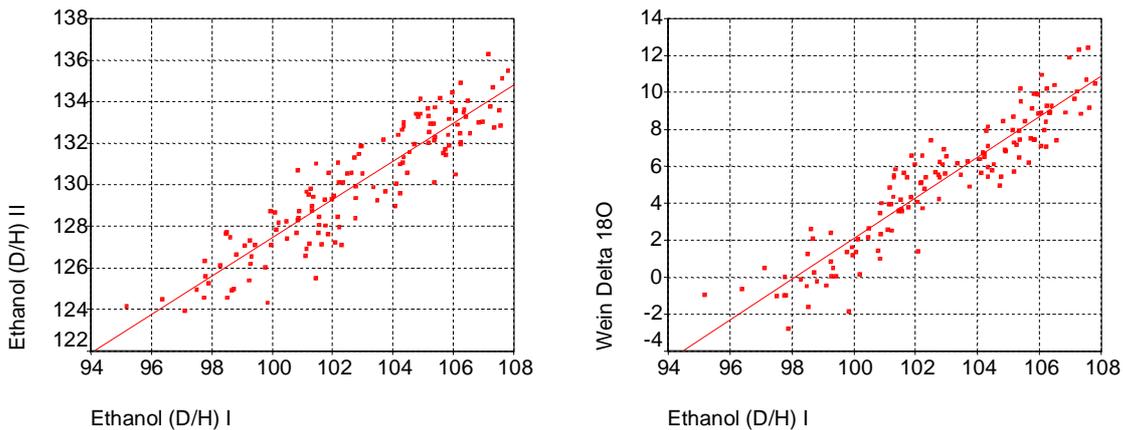
**Abb. 4: Box-Whisker-Plots der biogenen Amine Ethanolamin und Histamin**

Korrelation

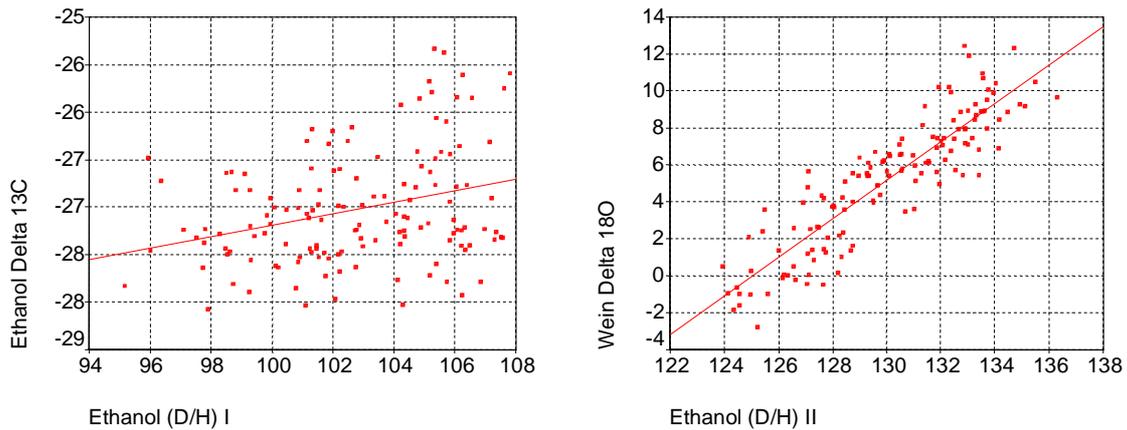
Lineare Zusammenhänge wurden mittels Korrelationsanalyse der Analysenparameter einer Kategorie und zwischen ausgewählten Parametern nach weinchemischen und oenologischen Erkenntnissen ermittelt.

Ein sehr hoher linearer Zusammenhang aller 137 Weine wurde zwischen den Stabilisotopenverhältnissen Ethanol (D/H)<sub>I</sub>, Ethanol (D/H)<sub>II</sub> und Wein  $\delta$ -<sup>18</sup>O untereinander mit Korrelationskoeffizienten nach Pearson  $r \geq 0,9$  beobachtet. Im Gegensatz dazu existieren keine hohen Korrelationen des Stabilisotopenverhältnisses  $\delta$ -<sup>13</sup>C mit einem dieser Parameter. Der hohe lineare Zusammenhang kann nicht für alle Herkunftsländer bestätigt werden.

Die Korrelationen der Stabilisotopenverhältnisse werden graphisch in **Abbildung 5 a und b** dargestellt.



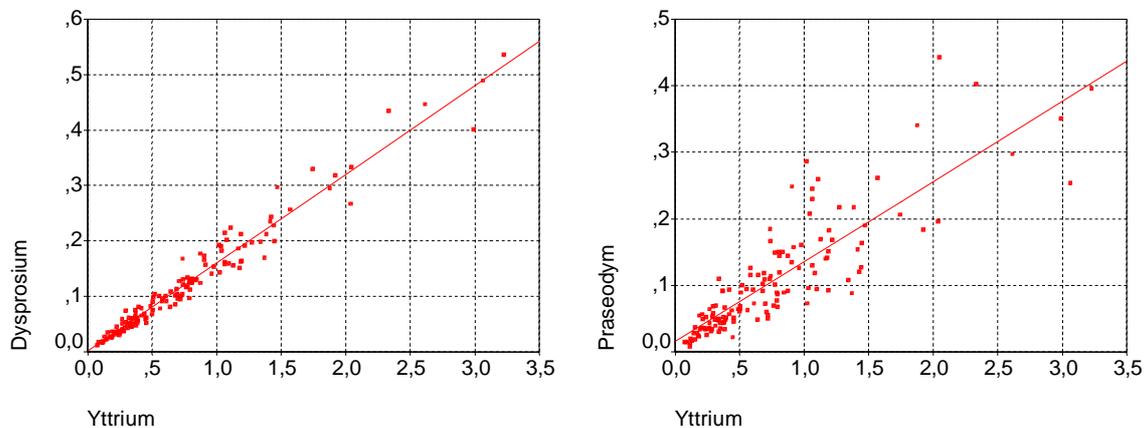
**Abb. 5a: Korrelation der Stabilisotopenverhältnisse Ethanol (D/H)<sub>I</sub> gegen (D/H)<sub>II</sub> und  $\delta$ -<sup>18</sup>O.**



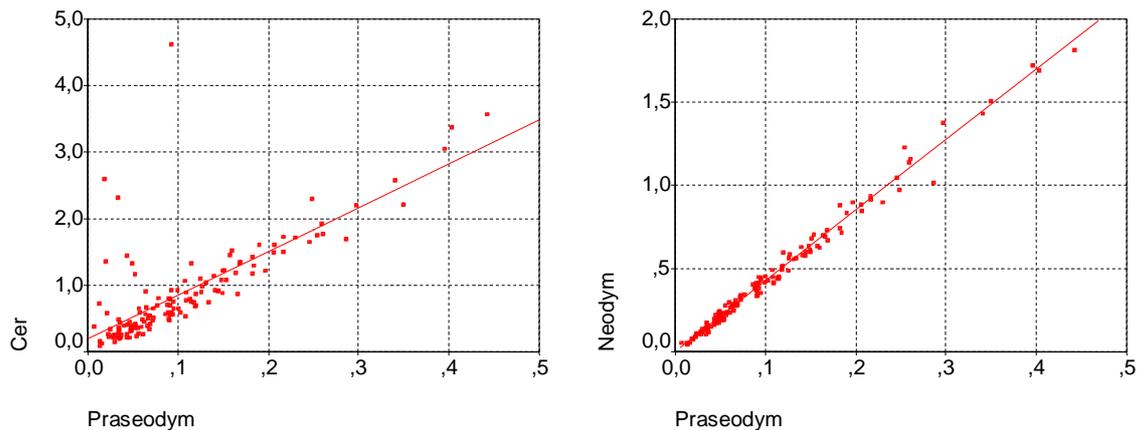
**Abb. 5b: Korrelation der Stabilisotopenverhältnisse Ethanol (D/H)<sub>I</sub> gegen  $\delta^{13}\text{C}$  und Ethanol (D/H)<sub>II</sub> gegen  $\delta^{18}\text{O}$**

Ursache für die niedrigen Korrelationskoeffizienten der Herkunftsländer verglichen mit denen des Gesamtdatensatzes kann die hohe Streuung innerhalb einer Gruppe durch die relativ geringe Anzahl der Weine pro Herkunftsland sein, oder der hohe lineare Zusammenhang des Gesamtdatensatzes wird durch die zufällige Addition der einzelnen Punktwolken einer Herkunft hervorgerufen. Aus diesem Grund wurde kein Parameter der Stabilisotopenverhältnisse im Vorfeld eliminiert.

Eine weitere Gruppe hochkorrelierter Analysenparameter bilden die Seltenen Erden. Sie werden auszugsweise in **Abbildung 6a und b** dargestellt.



**Abb. 6a : Korrelation der Seltenen Erden Yttrium, gegen Dysprosium und Praseodym.**



**Abb. 6b: Korrelation der Seltenen Erden Praseodym gegen Cer und Neodym**

### Varianzanalyse

Mit Hilfe der Varianzanalyse können Gruppenunterschiede eines einzelnen Parameters getestet werden. Vorausgesetzt wird die Normalverteilung einer Grundgesamtheit bzw. einer Gruppe. Die Signifikanz eines Parameters wird durch den F-Wert in der Varianzanalyse charakterisiert. Der F-Wert ist eine Prüfgröße, der Unterschiede zwischen den Gruppen beschreibt. Anhand der Ergebnisse der Varianzanalyse konnte der Gesamtdatensatz von ursprünglich 77 Analysenparametern auf 36 Variable bzw. 40 für die Rotweine reduziert werden. In **Tabelle 2** sind die nach der Reduktion für die Herkunftsbestimmung signifikanten Parameter aufgelistet.

**Tabelle 2: Liste der 36 signifikanten Parameter**

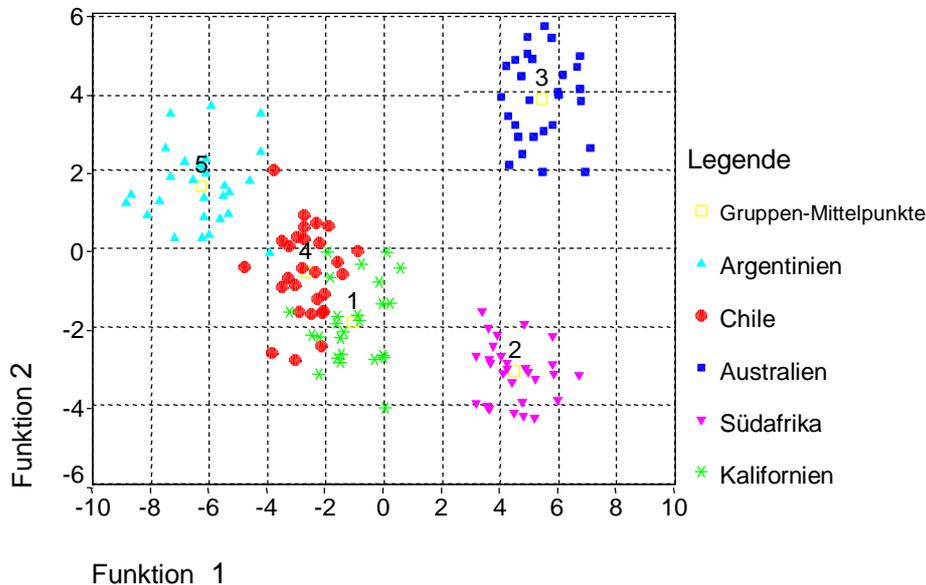
Kategorie	Nr.	Parameter	F-Wert	Nr.	Parameter	F-Wert
Stabilisotopenverhältnisse	1	Ethanol (D/H) <sub>I</sub>	278,1	2	Ethanol (D/H) <sub>II</sub>	120,0
	3	δ <sup>18</sup> OWein	126,4	4	δ <sup>13</sup> C Ethanol*	6,7
Anorganische Parameter	5	Kalium	3,5	6	Natrium	50,1
	8	Yttrium	6,6	7	Magnesium	16,4
	9	Cer	6,8	10	Neodym	6,0
	11	Erbium	5,8	12	Ytterbium	3,9
	13	Phosphat	16,6	14	Sulfat	14,7
	15	Chlorid	93,7	16	Nitrat	12,6
Allgemeine Parameter	17	Alkohol	6,4	18	Gesamtextrakt	5,6
	19	Invertzucker	6,3	20	Freie SO <sub>2</sub>	2,4
	21	Gesamtsäure	13,8	22	L-Äpfelsäure	1,4
	23	Weinsäure	8,7	24	Shikimisäure	4,0
	25	Gluconsäure	4,4	26	Alkalität	4,3
	27	Butylenglycol	5,2			
Flüchtige Verbindungen	28	2-Methylpropanol-1	6,8	29	1-Propanol	40,1
Biogene Amine	30	Ethanolamin	9,0	31	Phenylethylamin	4,9
	32	Histamin	4,3	33	Methylamin	4,4
	34	Ethylamin	6,6	35	Cadaverin	3,4
	36	Tyramin	5,4			
Anthocyane	37	Malvidin-3-acetyl-g	5,5	38	Petunidin-3-g	4,8
	39	Peonidin-3-cumaryl-g	5,8	40	Malvidin-3-cumaryl-g	6,8

Für die Auswertung mittels Diskriminanzanalyse stand ein Datensatz von 137 Weinen und 36 Parametern zur Verfügung. Mit dem bereinigten Datensatz wurde die Standarddiskriminanzanalyse durchgeführt. Anschließend wurden die Parameter durch die schrittweise durchgeführte Diskriminanzanalyse reduziert. Die Klassifikation erfolgte nach den Herkunftsländern der Weine.

### Multivariate Statistik

#### *Gesamtdatensatz*

Um die Fragestellung, ob landestypische Unterschiede generell zwischen den untersuchten Weinen bestehen, beantworten zu können, wurde zuerst die Klassifikation des vollständigen Datensatzes überprüft. Dazu wurde eine Standarddiskriminanzanalyse mit den ausgewählten 36 Parametern an 137 Weinen aus Kalifornien, Südafrika, Australien, Chile und Argentinien durchgeführt. Die folgende **Abbildung 7** zeigt das Ergebnis als graphische Darstellung im zweidimensionalen Diskriminanzraum.



**Abb. 7: Darstellung der Herkunft der Weine im zweidimensionalen Diskriminanzraum Gesamtdatensatz, 36 Parameter**

Die Weine eines Herkunftslandes erscheinen als Punktwolken, gruppiert um den jeweiligen Gruppenmittelpunkt. Die australischen und südafrikanischen Weine sowie die argentinischen mit einer Ausnahme, werden anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen sehr gut von den übrigen getrennt, im Gegensatz zu den kalifornischen Weinen, die sich teilweise mit den chilenischen überschneiden.

Bei einer Gruppenzahl (Länder) von  $n = 5$  existieren nicht nur zwei, sondern insgesamt vier Diskriminanzfunktionen als Grundlage für die Klassifikation eines Weines. In der **Tabelle 3** werden die Ergebnisse der Klassifikation aller 137 Weine basierend auf 36 chemischen Parametern grün markiert gezeigt.

**Tabelle 3: Klassifikation von 137 Weinen und 36 Parametern**

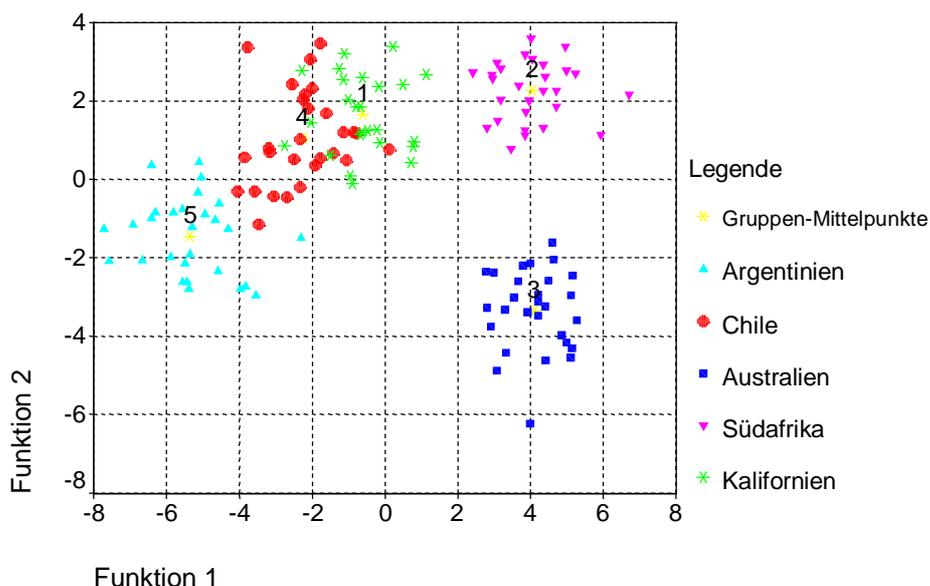
	Kalifornien	Südafrika	Australien	Chile	Argentinien	% korrekt
Kalifornien	25 (25)	0	0	0	0	100
Südafrika	0	28 (28)	0	0	0	100
Australien	0	0	28 (28)	0	0	100
Chile	0 (1)	0	0	28 (27)	0	100 (96,6)
Argentinien	0	0	0	0	28 (28)	100
Gesamt	25 (26)	28	28	28 (27)	28	100 (99,3)

Anhand der 36 Analysenparameter wurden alle Weine ihren geographischen Herkunftsländern korrekt zugeordnet.

Da die biogenen Amine aus der Decarboxylierung von Aminosäuren resultieren und hohe Anteile dieser Substanzen auf mangelnde hygienische Bedingungen bei der Weinbereitung hinweisen, wurden diese Parameter eliminiert und die Standarddiskriminanzanalyse mit den verbleibenden 29 Parametern wiederholt. Die Ergebnisse der Klassifikation sind in der Tabelle 3 rot und in Klammern dargestellt. Alle Weine werden korrekt klassifiziert, mit Ausnahme eines einzigen chilenischen Weines, der zu Kalifornien zugeordnet wurde. Es ergibt sich eine Klassifikationsrate von 99,3 %.

Die Anzahl der Variablen wurde mit der schrittweise durchgeführten Diskriminanzanalyse reduziert, die Anzahl der Weine (137) blieb gleich. Die Ergebnisse der Klassifikation sind identisch mit denen der Standarddiskriminanzanalyse ohne biogene Amine, also 99,3 %. Der falsch klassifizierte chilenische Wein ist derselbe.

Bei der schrittweisen Diskriminanzanalyse wird der Datensatz von 36 nochmals auf insgesamt 13 Parameter reduziert, die in **Tabelle 2** grün markiert sind. Die graphische Darstellung der ersten gegen die zweite Diskriminanzfunktion des reduzierten Variablensatzes ist der **Abbildung 8** zu entnehmen.


**Abb. 8: Darstellung der Herkunft der Weine im zweidimensionalen Diskriminanzraum, schrittweise Reduktion des Gesamtdatensatz**

Die graphischen Abbildungen des gesamten und nach Analysenparametern reduzierten Datensatzes sind sehr ähnlich und erscheinen zueinander nahezu wie eine Spiegelung der Punktwolken an der x-Achse. Der Informationswert des reduzierten Datensatzes ändert sich demzufolge nur unwesentlich gegenüber dem Gesamtdatensatz, die Trennfähigkeit beider Datensätze nach den Herkunftsländern ist annähernd gleich. Eine Erhöhung der Anzahl der Parameter verbessert demzufolge nicht das Trennmodell und beinhaltet keinen Informationsgewinn gegenüber dem reduzierten Datensatz.

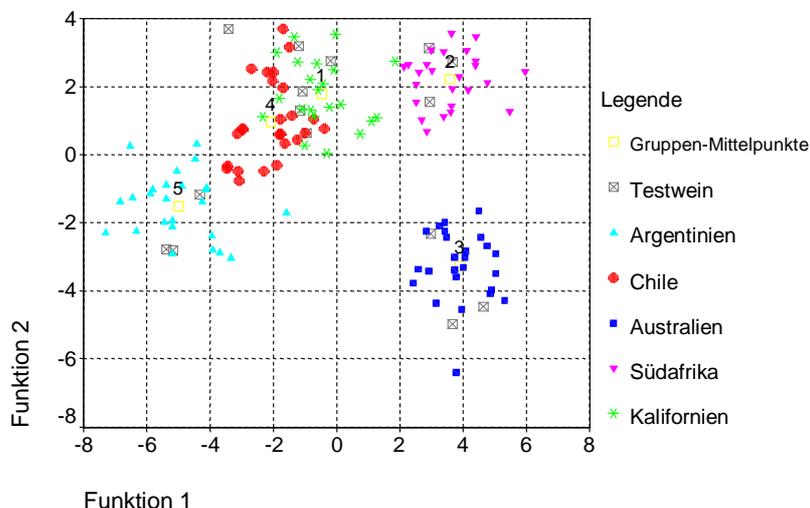
Grundsätzlich erscheint eine Klassifikation der Weine nach ihren Herkunftsländern auf der Basis von chemischen Analysenparametern möglich. Die Klassifikation erfolgte jedoch mit den gleichen Weinen, aus denen das Diskriminanzmodell berechnet wurde. Im Zusammenhang mit multivariaten Klassifikationsproblemen aber ist vor allem die Vorhersagegüte für unbekannte Proben von Interesse.

### Überprüfung des Diskriminanzmodells

Für die Überprüfung der Klassifikation unbekannter Weine wurde der Gesamtdatensatz in einen Lerndatensatz für die Berechnung des mathematischen Trennmodells und einen unabhängigen Testdatensatz geteilt. Für den Testdatensatz wurden jeweils drei Weine pro Land nach dem Zufallsprinzip bzw. die zuletzt gekauften Proben ausgewählt. Der Lerndatensatz bestand demzufolge aus 22 kalifornischen und aus jeweils 25 Weinen der Länder Südafrika, Australien, Chile und Argentinien. Die Klassifikation wurde insgesamt an drei verschiedenen Testdatensätzen, bezeichnet mit A, B und C praktiziert, um die Vorhersagerate für unbekannte Weine abschätzen zu können.

Mit Hilfe des Lerndatensatzes wurde das Diskriminanzmodell aufgestellt und die Weine der Testdatensätze dem Land zugeordnet, zu dem das kleinste Distanzmaß bestand. Die Diskriminanzanalyse wurde jeweils mit 29 Parametern analog dem Gesamtdatensatz ohne biogene Amine als Standard und schrittweise durchgeführt. Die Ergebnisse der Klassifikation der drei Testdatensätze A, B und C zeigen, dass in allen Testdatensätzen mindestens 13 Weine nach ihren geographischen Herkunftsbezeichnungen korrekt zugeordnet wurden, bei den Datensätzen A und C gab es jeweils eine Fehlklassifikation.

Alle Weine der untersuchten Testdatensätze aus Australien und Argentinien sowie mit einer Ausnahme aus Südafrika wurden nach ihren Herkunftsbezeichnungen korrekt klassifiziert. Ähnlichkeiten traten mehrfach zwischen den Weinen aus Kalifornien und Chile analog zu den Ergebnissen des Gesamtdatensatzes auf. Zur besseren Vorstellung der Lage der nichtgruppierten Weine wird die Grafik des Testdatensatzes B im zweidimensionalen Diskriminanzraum in **Abbildung 9** beispielhaft für alle drei Testdatensätze gezeigt.



**Abbildung 9: Testdatensatz B**

Die Testweine in **Abbildung 9** sind grau gekennzeichnet und innerhalb der einzelnen Länder gut zu erkennen. Die Verteilung der Länder des Datensatzes B stimmt sehr gut mit der **Abbildung 8** des Gesamtdatensatzes überein und lässt eine relative Ähnlichkeit beider Trennmodelle vermuten.

Die Testweine aller Datensätze wurden mit Raten von 87 bzw. 93 – 100 % erfolgreich klassifiziert und so die Eignung der Lerndatensätze für die Zuordnung unbekannter Weine der betrachteten Länder gezeigt. Die Trennmodelle der reduzierten Analysenparameter erwiesen sich als leistungsfähiger gegenüber den Modellen der Standarddiskriminanzanalyse.

### Zusammenfassung

In der Zusammenfassung aller Teilergebnisse kann das Trennmodell des Gesamtdatensatzes auf der Basis von 29 und 13 Analysenparametern für Überseeweine erfolgreich bestätigt werden.

Im Vergleich des auf 13 Parameter reduzierten Datensatzes zu dem Datensatz mit 29 Parametern wurden keine signifikanten Unterschiede bei der Neuklassifikation und bei der Klassifikation der Lerndatensätze festgestellt, so dass die Ergebnisse beider Trennmodelle bezüglich des annähernd gleichen Informationsgehaltes des Gesamtdatensatzes bestätigt werden. Die minimalen Verschiebungen der Diskriminanzmodelle hinsichtlich der Fehlklassifikationen und der signifikanten Parameter der Lerndatensätze bestätigen, dass eine Mindestzahl von Weinen pro Gruppe für die Berechnung eines robusten Trennmodells Voraussetzung ist. Demzufolge ist eine Klassifikation der betrachteten Überseeweine anhand von nur 13 Parametern möglich.

Antje Klimmek, Astrid Droß, Reiner Wittkowski

#### 3.2.4.5 Chlorierung von Konservierungsstoffen in Kosmetika unter "in use"-Bedingungen

Im Mittelpunkt dieser Untersuchung stand die Frage, ob und in wie weit die in Kosmetika eingesetzten Konservierungsstoffe bei Kontakt mit gechlortem Wasser, wie es in Schwimmbädern und Badeanstalten eingesetzt wird, Chlorierungsreaktionen eingehen.

In Badeanstalten erfolgt die Chlorierung des Wassers mit Chlorgas oder oxidierend wirkenden Chlorverbindungen wie z. B. Natriumhypochlorit. Bei Zugabe dieser Verbindungen zum Wasser entstehen die drei Formen Hypochlorit (OCI<sup>-</sup>), unterchlorige Säure (HOCl) und Chlor (Cl<sub>2</sub>) im Gleichgewicht. Die Hauptreaktionen, die das sogenannte "aktive" Chlor eingehen, sind Oxidationsreaktionen, die zur Desinfektion des Wassers führen. Die Desinfektionswirkung beruht im wesentlichen auf der unterchlorigen Säure, deren Anion zu Chlorid reduziert wird.

Als unerwünschte Nebenreaktion könnte die Chlorierung der in Kosmetika und Sonnencremes eingesetzten Konservierungsstoffe auftreten. Dabei ist eine elektrophile Substitutionsreaktion am aromatischen Ring denkbar.

In Anlehnung an die Schwimmbadbedingungen wurden die aromatischen Verbindungen 3-Kresol, 4-Chlorphenol und 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, die als Konservierungsstoffe in Kosmetika sehr häufig eingesetzt werden, der Reaktion mit Chlor ausgesetzt. Die massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass diese Stoffe auch unter diesen milden Bedingungen chloriert werden. Im einzelnen konnte nachgewiesen werden, dass aus dem 4-Hydroxybenzoesäuremethylester sowohl der 3-Chlor-4-Hydroxybenzoesäure-

methylester als auch der 3,5-Dichlor-4-Hydroxybenzoesäuremethylester entsteht. Auch das 3-Kresol und das 4-Chlorphenol werden mono- bzw. dichloriert.

Inwieweit eine gesundheitliche Relevanz aus diesen Ergebnissen abzuleiten ist, muss durch In vitro-Studien an Zellen untersucht werden. Gerade bei den chlorierten Produkten der 4-Hydroxybenzoesäureester ist aufgrund deren lipophiler Eigenschaften eine Inkorporation durch den Menschen beim Schwimmbadbesuch sehr wahrscheinlich.

Michael Gabriel, Annerose Schleusener, Richard Palavinskas

### 3.2.5 Mitarbeit in internationalen Gremien

Mitgliedschaft in der EU-Arbeitsgruppe „Analytik kosmetischer Mittel“

Unterstützung amtlicher Laboratorien der **Tierarzneimittel-Rückstandskontrolle** und der zuständigen Behörden:

- Mitarbeiter des Fachgebiets "CRL/ NRL für Rückstände von pharmakologisch wirksamen Stoffen" besuchten im Oktober 2001 das spanische nationale Referenzlabor in Santa Fé (Granada), um dort den Aufbau des QS-Systems und die Etablierung geeigneter analytischer Methoden für den Nachweis von NSAIDs und Benzimidazolen zu unterstützen.
- Des Weiteren wurden ca. 90 analytische Methoden und ca. 1200 Referenzstandards an die amtlichen Untersuchungseinrichtungen verschickt.
- Es wurden drei ein- und mehrwöchige Trainingskurse für Vertreter aus amtlichen Laboratorien der Mitgliedsstaaten und Drittländer (Griechenland, Argentinien, Thailand) sowie ein dreitägiger LC-MS/MS Lehrgang für zwei Mitarbeiter des Landesveterinär- und Lebensmitteluntersuchungsamt Rostock durchgeführt.
- Im Rahmen der Inspektionen des Food Veterinary Office (FVO), Dublin (Europäische Kommission, DG SANCO) hat eine Mitarbeiterin des BgVV das FVO-Team auf einer zweiwöchigen Inspektionsreise in Argentinien im November 2000 als nationale Expertin und im Mai 2001 auf einer ebenfalls zweiwöchigen Inspektion des deutschen Rückstandskontrollsystems als Vertreterin des BMVEL begleitet.

#### Fachgebiet "Mykotoxine":

- Erarbeitung von Analysen- und Probenahmeverfahren für Mykotoxine (CEN, ISO, SMT)
- Mitarbeit in der EU-Arbeitsgruppe „Agrarkontaminanten“: Aflatoxin- und Ochratoxin-Höchstmengen
- Mitarbeit SCOOP; chlorierte Propanole, Dioxine, Patulin.

#### Fachgebiet "Wein und andere Getränke":

- Arbeit im Office International de la Vigne et du Vin (OIV), Paris in den Gremien
- Lebensmittelsicherheit
- Weinanalysen- und -bewertungsmethoden
- Technologie
- Mikrobiologie
- Codex der oenologischen Verfahren
- Kontaktstelle der gemeinsamen Forschungsstelle der EU für das Wein-Datenbankprojekt bezüglich der Stabilisotopenverhältnisse im Wein (VO (EG) Nr. 2729/2000) Koordination des deutschen Beitrages.

- Proficiency Testing zu Isotopenbestimmungen, Mitglied der Weindatenbank-Unterkommission der EU (GFS der EU, Ispra)
- Miterstellung der Methodensammlung der Internationalen Fruchtsaftunion (IFJU) über viele Jahre und maßgebliche Beteiligung an Ringversuch und statistischer Auswertung; derzeit korrespondierendes Mitglied.
- Codex alimentarius
- Verwaltungsausschuss Wein und Weindatenbankkommission der EU, u.a. EU Expertengruppen

### 3.2.6 Kommissionen

#### Kunststoff-Kommission

Sitzungen der Kunststoffkommission und ihrer Arbeitsgruppen in den Jahren

	2000	2001
Kunststoffkommission (tagte als Expertengruppe, s. Einleitung)	2	2
Toxikologengruppe	2	2
Analysenausschuss	-	2
Arbeitskreis „Gummi“	-	2
Arbeitsgruppe „Papier, Karton und Pappe“	2	2

Unter der Leitung des Fachgebiets "Bedarfsgegenstände" fand ein Expertengespräch zur „Verwendung von werkstofflich recyceltem Polyethylenterephthalat (PET) für die Herstellung von Lebensmittelbedarfsgegenständen“ statt (21.03.2000).

Das Fachgebiet „Bedarfsgegenstände“ ist über die vorstehend beschriebenen Aktivitäten der Kunststoffkommission und ihrer Arbeitsgruppen sowie der Gremien der EU und des Europarates in diejenigen der nachfolgend aufgeführten Institutionen eingebunden:

- Deutscher Ausschuss für Getränkeschankanlagen
- Arbeitsgruppe „Bedarfsgegenstände“ der Sektion Lebensmittelchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)
- Normenausschuss Wasserwesen (NAW) des DIN, Arbeitsausschuss 1 des Unterausschusses „Werkstoffe und Bauteile (Bedarfsgegenstände) in Kontakt mit Trinkwasser“,

die in der Regel jährlich zweimal tagen. Des weiteren nehmen die Angehörigen des FG 215 an den Sitzungen der AG „Kunststoffe und andere nichtmetallische Werkstoffe im Kontakt mit Trinkwasser“ (eine AG der Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes und der Kunststoffkommission) teil, die in den Jahren 2000 und 2001 je zweimal getagt hat.

#### Kommission "Oenologie"

Der FG- und FG-Leiter des Fachgebiets "Wein und andere Getränke" war bis 2001 Präsident der **Kommission "Oenologie"** und ist derzeit deren Vizepräsident und fungiert als solcher als Berichterstatter für diese Kommission und ständiger deutscher Delegierter bei den

jährlichen Generalversammlungen des OIV. Das BgVV bringt seinen Sachverstand in Bezug auf Methodenstandardisierung und Bewertung der Inhaltsstoffe ein. Darüberhinaus dienen die Arbeiten der Überprüfung neuer technologischer (oenologischer) Verfahren sowie der Bewertung toxikologisch relevanter Inhalts- und Behandlungsstoffe (Beispiele: Ethylcarbammat, biogene Amine, Blei, Cadmium, Fluorid, Schwefeldioxid, Ochratoxin A etc.). Derzeit erfolgt die Überarbeitung des Internationalen Oenologischen Codex (Monographien über Weinbehandlungsstoffe).