

passed, the level is reduced to 0.1 µg total PA content per day.

As honey is discussed as a potential PA source, it was of interest to develop a reliable tool for selective and quantitative determination of PA in this food. A new method was elaborated consisting of strong cation exchange solid-phase extraction (SCX-SPE) with subsequent silylation and capillary gas chromatography-mass spectrometry (HRGC-MS) using SIM mode. In detail, the honey samples were solved with diluted sulfuric acid and, after reducing the N-oxides, the PA were isolated by SCX-SPE. The eluate was treated with LiAlH<sub>4</sub> to reduce the PA to their most common skeletal structure, i.e. retronecine. After silylation HRGC-MS in the SIM mode was performed. The procedure was validated using extracts of *Senecio vernalis* as well as authentic standards of PA and their N-oxides. The method was applied to 216 commercially available floral honey samples. Among them 19 samples contained PA in the range from 0.038 to 0.242 µg/g. The average contamination was 0.113 µg/g.

For the first time, the method allows the exact and selective PA group determination, independently from botanical origin or the oxidation state of the PA (tertiary PA, N-oxides) [1].

This work was supported by the Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG), Bonn, project No. SCHR 211/22-1/23-1 and BE 3200/1-1/3-1.

## References

1. Kempf M et al. (2007) Mol. Nutr. Food Res., submitted

## Dioxine und PCBs in Futtermitteln, Fleisch und Fleischerzeugnissen – eine bundesweite Staturhebung

K.-H. Schwind, F.Schwägele  
Bundesforschungsanstalt für Ernährung  
und Lebensmittel, Standort Kulmbach

Im Rahmen eines dreijährigen BMELV-Forschungsvorhabens, bei dem Futtermittel und die vom Tier stammenden Lebensmittel Fleisch, Fisch, Milch, deren Produkte sowie Eier in den MRI-Standorten Kulmbach (Dioxin- und PCB-Analytik, Koordination), Hamburg (PCB-Analytik) und Kiel (Dioxin-Analytik) auf Dioxine (PCDD/F), dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) und Indikator-Kongenere aus der Substanzklasse der polychlorierten Biphenyle (ndl-PCB) untersucht werden sollen, konnten die am Standort Kulmbach durchgeführten Projektabschnitte „Futtermittel“ und „Fleisch(erzeugnisse)“ erfolgreich abgeschlossen werden.

Grundlage für die Bestimmung der Gehalte an PCDD/F, dl-PCB sowie der sechs Indikator-PCB in den untersuchten Futtermitteln bildeten die in den Richtlinien 2002/69/EG und 2002/70/EG der Kommission niedergelegten analytischen Anforderungen.

Bei Betrachtung der WHO-TEQ-Gehalte für PCDD/F und dl-PCB, aber auch hinsichtlich der gemessenen Gehalte der Indikator-PCB-Verbindungen zeigte sich, dass Mischfuttermittel in der Regel geringere Gehalte an diesen unerwünschten Stoffklassen beinhalten als Rau- und Saftfutter. Eine mögliche Ursache hierfür ist unserer Auffassung nach darin zu sehen, dass in die Mischfuttermittel in der Regel vorgereinigte und/oder bereits prozessierte Einzelfuttermittel wie z.B. Getreidearten eingearbeitet werden, die deswegen eine geringere Oberflächenkontamination mit den untersuchten Zielanalyten aufweisen. Denn PCDD/F – aber auch viele PCB-Verbindungen – gelangen gebunden an feine Staubpartikel, die sich ausgehend von den jeweiligen Kontaminationsquellen über Luftströmungen verteilen, in die Umwelt. Durch Deposition gelangen diese Schwebstaubpartikel aus der Luft auf die Oberflächen der Böden und der Futterpflanzen, wo sie absorbiert werden. So sitzen Umweltkontaminanten wie Dioxine und PCB-Verbindungen beispielsweise in bzw. an den äußeren Schichten des Getreidekorns. Durch Transport- und Umladevorgänge von Getreide, aber auch bei Vermahlungsschritten, wird ein Großteil dieser äußeren Getreidekornschichten durch Abrieb entfernt und befindet sich dann in den sog. Getreidestaubfraktionen, die schon aus diesen Gründen Schadstoffsenken darstellen und deswegen aus der Nahrungskette zu entfernen sind.

Weder für die Stoffklasse der PCDD/F noch für die der dl-PCB oder der Indikator PCB waren in den untersuchten Futtermittelproben Höchstwertüberschreitungen, bzw. Überschreitungen des in der EU für dl-PCB diskutierten Höchstgehalts zu beobachten. Bei den Dioxinen übertraf keine Probe den geregelten Eingreifwert auf Basis des WHO-TEQ von 0,50 ng/kg 88%TM. Die gesetzlichen Regelungen in der Bundesrepublik Deutschland zur Senkung der Dioxin- und PCB-Emissionen aus entsprechenden Quellen haben gegriffen und zeigen Wirkung.

Insgesamt kann als Ergebnis der Staturhebung im Projektabschnitt „Futtermittel“ festgehalten werden, dass PCDD/F- und PCB-Gehalte in deutschen Futtermitteln erfreulich niedrig sind.

Als Grundlagen für die Erstellung des Beprobungsplanes für Fleisch und Fleischerzeugnisse mit möglichst hoher Reprä-

sentativität dienten der Ernährungsbericht 2004, die Bevölkerungszahlen in den einzelnen Bundesländern, sowie die Verzehrsgewohnheiten der Verbraucher, unter Vorgabe einer Gesamtprobenzahl von etwa 200 Proben, die in etwa der jährlichen Messkapazität der MRI-Standorts Kulmbach für diese Stoffklassen entspricht. Die Probenahme von Fleisch (Schwein, Geflügel und Rind) erfolgte in Metzgereifachgeschäften im gesamten Bundesgebiet. Fleischerzeugnisse (Brühwurst (Lyoner), Rohwaren (Schinkenspeck), Kochwurst (Leberwurst) und Rohwurst (Salami)) wurden ebenfalls bundesweit bei DLG-Qualitätswettbewerben beprobt. Bereits im Jahr 1996 wurden durch Zusammenarbeit der damaligen Bundesanstalt für Fleischforschung und der Bundesanstalt für Milchforschung im Forschungsverbund insgesamt 179 Proben hinsichtlich ihrer Gehalte an den 17 toxikologisch relevanten WHO-PCDD/F-Kongeneren untersucht. Vergleicht man den WHO-PCDD/F-TEQ (upper bound) der Staturhebung aus dem Jahr 1996 mit dem aus dem Jahr 2005/2006 für die verschiedenen Fleischarten, so lässt sich insbesondere für Rindfleisch ein Rückgang des WHO-PCDD/F-TEQ (Höchstgehalt: 3,0 ng/kg Fett) von im Median 0,5 ng/kg Fett im Jahr 1996 auf einen Wert von 0,2 ng/kg Fett im Jahr 2005/2006 feststellen. Ein Rückgang der Dioxingehalte ist auch für Geflügelfleisch feststellbar. Bei Schweinefleisch waren die Dioxingehalte bereits im Jahr 1996 – mit mehr als einer Größenordnung unterhalb des zulässigen Höchstgehaltes – im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze. Ein rückläufiger Trend lässt sich auch bei den Fleischerzeugnissen ablesen.

## MALDI-TOF-Massenspektrometrie: Eine Alternative zur klassischen Mikrobiologie in der Routineanalytik?

R. Schuegger<sup>1</sup>, H. Skala<sup>1</sup>, T. Maier<sup>2</sup>, U. Busch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), Oberschleißheim

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Bremen,

In der klinischen Diagnostik, Epidemiologie, Umweltanalytik und Lebensmittelüberwachung werden Mikroorganismen bisher hauptsächlich anhand ihrer morphologischen oder biochemischen Eigenschaften identifiziert. Diese klassischen Verfahren werden ergänzt durch moderne molekularbiologische Methoden wie z.B. PCR oder Sequenzierung der ribosomalen Gene. Eine im laufenden Betrieb kostengünstige