

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Analytische Kriterien für den Nachweis von Lebensmittelfälschungen in mathematischer Fassung

I. Einleitung

Lebensmittel sind zumeist komplizierte Gemenge einer endlichen Anzahl verschiedenartiger chemisch reiner bzw. methodisch definierbarer Stoffe. Nach ihrer Herkunft, nach dem Stand der Verarbeitung und nach besonderen Bestimmungszwecken werden die Lebensmittel in verschiedene Gattungen unterteilt. Wesentlich ist für uns hier, daß die Unterteilung und damit die gegenseitige Abgrenzung der verschiedenen Gattungen nicht nach der chemischen Zusammensetzung geschieht. Immerhin ist die normale (echte) chemische Zusammensetzung vieler Gattungen durch bestimmte analytische Grenzwerte, «Anforderungen», mit charakterisiert.

Nach Artikeln 1, 4 und 8 der Schweizerischen Lebensmittelverordnung (LMV) sind verfälschte Lebensmittel nicht verkehrsfähig. Was als «verfälscht» zu betrachten ist, wird dort allerdings nirgends festgelegt. Doch sind verschiedene Maßnahmen bekannt, wodurch eine Verfälschung stattfinden kann (s. u., vgl.^{1,2}). Es ist das Ziel vorliegender Arbeit, die analytischen Eigenarten verfälschter Lebensmittel aufzusuchen und zusammenzufassen.

Als Modell für die qualitativen Eigenschaften eines echten oder verfälschten Lebensmittels verwenden wir die mathematische Menge³.

II. Definitionen und Symbole

L_v sei ein echtes Lebensmittel einer gegebenen Lebensmittelgattung L ($v = 1, 2, 3 \dots n$ verschiedene echte Vertreter derselben Gattung, z. B. verschiedenartige Proben von «Milchschokolade»). Es enthalte eine endliche Zahl (m_v) bekannter oder unbekannter Inhaltsstoffe. Dem betreffenden Lebensmittel ordnen wir eine solche endliche Menge M_v zu, daß jedem Element der Menge genau ein Inhaltsstoff zugeordnet ist:

$$L_v \rightarrow M_v = \{x_1, x_2, \dots, x_{m_v}\}$$

$$\bigcup_1^n M_v \equiv M_V, \quad \bigcap_1^n M_v \equiv M_D.$$

Es entsprechen die Vereinigungsmenge M_V der Gesamtheit aller möglichen Inhaltsstoffe, der Durchschnitt M_D der Gesamtheit aller charakteristischen Stoffe der betreffenden Gattung. Wo es nötig ist, ein Element von M_D ausdrücklich als solches zu bezeichnen, setzen wir $x \in M_D \equiv {}^D x$.

Ähnlich setzen wir fest:

für ein auf Echtheit zu prüfendes Lebensmittel der gegebenen Gattung

$$L' \rightarrow M' = \{x'_1, x'_2, \dots, x'_k\},$$

für einen allfälligen fremden Zusatz

$$Z \rightarrow M_Z.$$

Für alle $x, x', {}^D x$ gilt, daß

$$x' \in M', {}^D x \in M_D; x_i \equiv x'_i \equiv {}^D x_i.$$

¹ Codex Alimentarius Europaeus, Allgemeine Leitsätze, § 14, Bern 1963.

² W. HEIMANN, *Einführung in die Lebensmittelchemie*, 5. Auflage, Steinkopff, Dresden 1961, S. 449.

³ B. L. VAN DER WAERDEN, *Algebra I*, Springer, 1960.

- p_x : Prozentgehalt eines gegebenen Inhaltsstoffes x in einem echten Lebensmittel*.
 \bar{p}_x : Mittelwert, σ : Streuung von p_x .
 Die Angabe von p_x und σ ist nur sinnvoll für $x \in M_D$ und für $x \notin M_V$, in letzterem Fall sind p_x , \bar{p}_x und $\sigma = 0$.
- p_x' : Prozentgehalt desselben Inhaltsstoffes x in der Untersuchungsprobe.
- G_u, G_o : Unterer bzw. oberer Grenzwert; speziell $p_{x \min}$, $p_{x \max}$.

Es wird vorausgesetzt, daß diese Werte völlig genau, d.h. die Analysenmethoden richtig und scharf sind. Die Berücksichtigung systematischer und zufälliger Analysenfehler würde die folgende Darstellung lediglich komplizieren und belasten, aber nicht prinzipiell ändern.

$G_o > G_u$; $G_o < m < G_u$ (in dieser Form widersinnig) bedeutet « $G_o < m$ oder $m < G_u$ ».

Die Daten M_D , M_V und p_x seien an einer einwandfreien, großen ($\sigma \approx s$) Stichprobe ermittelt worden. Die Grundgesamtheit bilden alle Vertreter der gegebenen Lebensmittelgattung. Wir nehmen vorläufig an, daß p_x normal verteilt sei.

Der Begriff «Stoff» umschließt sowohl definierte Gemische wie auch chemisch reine Substanzen. – Der Begriff «Element» wird ausschließlich im mathematischen Sinne verwendet.

- $Q = 0$ bedeute: «das Lebensmittel gilt als gefälscht»,
 $Q = 1$ bedeute: «das Lebensmittel ist echt»,
 $\exists x$: «für mindestens ein $x \dots$ »,
 $\forall x$: «für alle $x \dots$ »,
 $\dots \vee \dots$: «... oder ... oder beide.»

III. Nachweis von Verfälschungen

Eine Verfälschung von Lebensmitteln kann stattfinden:

1. Durch Zusatz fremder Stoffe**. (Eine solche Verfälschung ist vom analytischen Standpunkt aus einer Verunreinigung gleichwertig.) – Wir unterscheiden dabei zwei Möglichkeiten:

* Prinzipiell bleibt zu prüfen, ob für statistische Berechnungen der Prozentgehalt eines Inhaltsstoffes x in üblicher Weise (auf das Total) berechnet werden darf, oder ob er nicht besser auf den x -freien Rest bezogen werden sollte. Im ersten Fall führt eine Veränderung von p_x stets auch zu einer Veränderung des Prozentgehaltes der übrigen Inhaltsstoffe und täuscht so eine Korrelation vor, die nicht vorhanden ist. Unübersichtlich werden die Verhältnisse, wenn eine Korrelation im Gehalt verschiedener Stoffe tatsächlich besteht.

** «Fremdstoff» heißen wir hier jeden Stoff, der nicht selbst der gegebenen Lebensmittelkategorie angehört: $Z \neq L$. «Hilfsstoffe» sind Fremdstoffe im obigen Sinn, deren beschränkter Zusatz zur gegebenen Lebensmittelgattung erlaubt ist und die Gattung nicht ändert. Beispiel: Gattung «Weizenmehl». In der Schweiz ist ein Zusatz von 5% Bohnenmehl (Hilfsstoff) erlaubt, die resultierende Mischung gehört immer noch zur Gattung Weizenmehl.

- A. Der Zusatz enthält Inhaltsstoffe, die die betreffende Gattung nicht besitzt: $M_Z \not\subseteq M_V$ (Beispiel: Zusatz von Mehl zu Wurst). Der Nachweis einer solchen Verfälschung stützt sich auf den Nachweis eines oder mehrerer fremder chemischer Stoffe im untersuchten Lebensmittel: $x \notin M_V$.
- B. Der Zusatz enthält ausschließlich Inhaltsstoffe, die auch der betreffenden Gattung eigen sind: $M_Z \subseteq M_V$ (Beispiel: Zusatz von Magermilch zu Vollmilch).

Der chemische Nachweis dieser Verfälschung gelingt nur, falls für ein beliebiges Element x $|p_x' - \bar{p}_x| \geq 0$, genauer, wenn $|p_x' - \bar{p}_x| > u\sigma$; wobei mit steigendem u das Risiko erster Art, einen Fehler zu begehen, sinkt, das Risiko zweiter Art steigt. Vereinfacht, für festes u (z.B. $u = 2$; entsprechend $P = 0,025$): $p_{x \max} < p_x < p_{x \min}$.

Eine schärfere Beurteilung ist vielfach möglich durch Kombination mehrerer Analysendaten, z.B. durch Prüfung, ob $\frac{p_{x_1}'}{p_{x_2}'} - \frac{\bar{p}_{x_1}}{\bar{p}_{x_2}}$ von Null gesichert abweicht (Beispiel: Federsche Zahl von Fleisch), oder allgemeiner durch die Anwendung von Trennverfahren⁴ (Beispiel: Unterscheidung von Blütenhonig und Tauhonig⁵). Die anzustellenden Überlegungen bleiben sich prinzipiell gleich. Für den allgemeinen Fall formulieren wir:

$$G_o < f(p_{x_1}', p_{x_2}', \dots, p_{x_i}') < G_u.$$

2. Durch übermäßigen* Zusatz von Hilfsstoffen** (Beispiel: Schwefeldioxyd in Wein). Ein allfälliger Zusatz darf eine festgesetzte Höchstgrenze nicht überschreiten.
 Der Nachweis einer solchen Verfälschung ist erbracht, wenn die analytisch ermittelte Menge des fraglichen Hilfsstoffes das festgelegte Maximum übersteigt: $p_x' > p_{x \max}$.
3. Durch Entzug wertvoller Stoffe (Beispiel: Abrahmen von Milch). Der Nachweis der Fälschung stützt sich auf den Nachweis, daß $p_x' < \bar{p}_x - u\sigma$ bzw. $p_x' < p_{x \min}$.
 Ein Entzug wertvoller Stoffe innerhalb der natürlichen Variationsbreite kann nur in Ausnahmefällen entdeckt werden (Beispiel: Vergleich einer des Abrahmens verdächtigen Probe mit einer Stallprobe).
4. Durch Nichtentzug wertloser Stoffe (Beispiel: Übermäßiger Schalengehalt in gebrochenem Kakaokern, übermäßiger Wassergehalt in ungenügend ausgebackenem Brot). Der Nachweis dieser Fälschung stützt sich auf den Nachweis, daß $p_x' > p_{x \max}$.

⁴ A. LINDER, *Statistische Methoden*, 3. Auflage, Birkhäuser, Basel 1960.

⁵ K. C. KIRKWOOD et al., *Analyst* 85 (1960) 412 und 86 (1961) 164.

* «Übermäßig» heißen wir einen Zusatz, der die festgesetzte Höchstgrenze überschreitet.

5. Durch Mangel oder Übermaß einzelner Komponenten in Mischnahrungsmitteln (Beispiel: Mangel an Ei-substanz in Eierteigwaren, Übermaß an Kochsalz in Bouillonpräparaten), s. u.

Übersicht

Verfälschung durch	Analytisches Kriterium Es gibt mindestens ein x , wofür
1. Zusatz fremder Stoffe	
A. $M_Z \not\subseteq M_V \rightarrow M' \not\subseteq M_V$	$x' \notin M_V$
B. $M_Z \subseteq M_V \rightarrow M' \subseteq M_V$	$G_o < f(p_{x'_1}, p_{x'_2}, \dots, p_{x'_i}) < G_u$
2. Entzug wertvoller Stoffe	$p_x' < p_{x \min}$
A. Teilentzug	$0 < p_x' < p_{x \min}$
B. Totalentzug $M_D \not\subseteq M'$ gleichbedeutend mit	$0 = p_x' < p_{x \min}$ $D_x \notin M'$
3. Nichtentzug wertloser Stoffe	$p_x' > p_{x \max}$
4. Übermäßiger Zusatz von Hilfsstoffen	$p_x' > p_{x \max}$
5. Mangel oder Übermaß einzelner Komponenten in Mischnahrungsmitteln	$p_{x \max} < p_x' < p_{x \min}$

Allgemein: Das untersuchte Lebensmittel gilt im Rahmen der statistischen Risiken als verfälscht,

falls $x' \notin M_V$ Qualitativer
 oder $D_x \notin M'$ Nachweis
 oder $G_o < f(p_{x'_1}, p_{x'_2}, \dots, p_{x'_i}) < G_u$ Quantitative
 Bestimmung
 speziell $p_{x \max} < p_x' < p_{x \min}$
 (einfachster und häufigster Fall)

Das erste Kriterium kann im (speziellen) zweiten eingeschlossen werden, da für

$$\begin{aligned} x' \notin M_V & \quad p_{x \min} = p_{x \max} = 0 \\ D_x \notin M' & \quad p_x' = 0, \quad p_{x \min} > 0 \end{aligned}$$

Es gilt dann:

$$\text{Falls } \exists x, p_{x \max} < p_x' < p_{x \min}, \text{ dann } Q = 0. \quad (I)$$

Es ist durchaus nicht nötig, sämtliche Elemente von $M' - (M_V \cap M')$ (Fremdstoffe) und von $M_D - (M_D \cap M')$ (fehlende charakteristische Stoffe) nachzuweisen; ein einziges genügt für den Nachweis der Fälschung. Ähnliches gilt für den Nachweis, daß der Gehalt an einem bestimmten Bestandteil außerhalb der Toleranzgrenzen liegt.

Vorbehalt: Während ein Mangel an wertvollen Stoffen, ein Übermaß an wertlosen Stoffen, ein Übermaß an Hilfsstoffen oder ein Mangel oder Übermaß an einzelnen Komponenten in Mischnahrungsmitteln in jedem Fall auf eine Verfälschung schließen läßt, so gilt dies nur beschränkt für einen Gehalt an fremden Stoffen $x' \notin M_V$ oder

$p_{x \max} < p_x' < p_{x \min}$; ein solcher Gehalt kann auch von einer Verunreinigung, einem Verderb, einem verbotenen Zusatz, der nicht als Fälschung gewertet wird, oder einem verbotenen Behandlungsverfahren herkommen. Oft läßt sich aus der Natur der Fremdstoffe beurteilen, ob Verfälschung, Verdorbenheit, Verunreinigung oder anderes vorliegt.

Wir vermeiden diesen Vorbehalt, wenn wir « $Q = 0$ » interpretieren als «nicht verkehrsfähig»: auch verunreinigte, verdorbene, mit verbotenen Zusätzen versetzte und unzulässig behandelte Lebensmittel sind alle nicht verkehrsfähig.

Das analytische Kriterium für Lebensmittelfälschungen (Bedingung I), welches hier abgeleitet wurde, stützt sich ausschließlich auf die chemische Zusammensetzung der Lebensmittel. Es läßt sich jedoch leicht erweitern auf andere Merkmale von Lebensmitteln: morphologische (Beispiel: Pollenkörner ausländischer Pflanzen in Schweizer Honig), physikalische (Beispiel: Gefrierpunkt von Milch), chemische (Beispiel: Fettkennzahlen) Eigenschaften. Nicht selten werden Lebensmittelfälschungen an solchen Merkmalen erkannt.

$$\text{Es gilt dann } \exists e, G_o < m_e' < G_u \rightarrow Q = 0. \quad (Ia)$$

e : eine quantitative oder kollektivbildende* qualitative Eigenschaft,

m_e : Maßzahl dieser Eigenschaft, wobei für qualitative kollektivbildende Eigenschaften durch Definition $m_e = 1$, wenn sie vorhanden sind, $m_e = 0$, wenn sie fehlen.

Falls $e \notin E_V$, dann ist immer $m_e = 0$, also $G_o = G_u = 0$;
 falls $e \in E_D (= {}^D e)$, ist immer $m_e = 1$, also $G_o = G_u = 1$.

$E_v (E', E_V, E_D, E_Z)$ und e, m_e, m_e' für beliebige Eigenschaften entsprechen $M_v (M', M_V, M_D, M_Z)$ und x, p_x, p_x' für chemische Inhaltsstoffe; vgl. oben: Definitionen und Symbole.

IV. Grenzen der Nachweismöglichkeit

$$\text{Falls } Q = 1, \text{ dann } \forall e, G_u \leq m_e' \leq G_o. \quad (II)$$

Dieser Satz ist nicht umkehrbar: selbst wenn sämtliche Maßzahlen innerhalb der Toleranzen liegen, so folgt daraus nicht, daß das untersuchte Lebensmittel notwendigerweise echt ist; $\forall e, G_u \leq m_e' \leq G_o$ ist dafür eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Der Tatbestand der Fälschung ist weniger durch eine bestimmte Beschaffenheit des Lebensmittels charakterisiert als durch den unerlaubten Eingriff, der zur vorliegenden Beschaffenheit geführt hat. (Hingegen folgt aus Bedingung II: $\exists e, G_o < m_e' < G_u \rightarrow Q = 0$, womit sich also die Bedingung Ia deduktiv ableiten läßt.)

* Eine kollektivbildende Eigenschaft ist eine Eigenschaft, die entweder vorhanden ist oder fehlt und deren Vorhandensein oder Fehlen eindeutig festgestellt werden kann. Beispiele: Pollenkörner vorhanden/... nicht vorhanden; Reaktion mit Bellier-Reagens positiv/... nicht positiv.

Eine Fälschung ist nicht mehr nachweisbar,

$$\text{falls } E_D \subseteq E_Z \subseteq E_V$$

$$\text{und } \forall e', G_u < m_{e'} < G_o.$$

Solche Möglichkeiten treten ein bei Verfälschung mit eng verwandten Zusätzen (Verschnitte von Wein und Spirituosen, von Schweizer Honig mit Honig aus dem benachbarten Ausland, von Rohmilch mit pasteurisierter Milch) oder bei unterschweligen Veränderungen (Abrahmen von Milch von 5 % Fett auf 4 % Fett, unterschwelliges Wässern von Milch, Wein u. a.).

V. Wahl der Untersuchungsmethoden

Für alle $x \in M_D$, insbesondere für die wertvollen und die wertlosen Stoffe, für die Hilfsstoffe und Mischnahrungsmittelkomponenten, sind prinzipiell sowohl x wie auch G_u und G_o bekannt; letztere Werte sind es eben, die in der LMV als «Anforderungen» ausdrücklich festgelegt sind; alle $x' \notin M_V$ dagegen sind vor der Untersuchung unbekannt.

Die Lebensmittelkontrolle muß sich immer wieder die Frage vorlegen, ob eine allfällige Verletzung gesetzlicher Vorschriften möglich, wahrscheinlich, eventuell vom Standpunkt eines Fälschers aus sogar als wünschbar erscheint. Man verhütet damit, Kraft und Zeit in mühsamen, aber unnützen Jagden auf vermeintliche Fälschungen zu verschwenden. Je enger jemand mit Produktion und Handel einer gegebenen Lebensmittelgattung vertraut ist, desto besser kann er die Möglichkeit einer Fälschung abschätzen. Zur Ergänzung dieser Kenntnisse mögen statistische Überlegungen begleitend sein:

Wir betrachten die Gesamtheit der bisher entdeckten verfälschten Proben einer gegebenen Lebensmittelgattung. Für jede dieser Proben gilt Bedingung I bzw. Ia. Es sei h_i die Häufigkeit, womit für eine bestimmte Eigenschaft e_i $G_o < m_{e_i} < G_u$. Je größer h_i , desto wahrscheinlicher, daß bei einer neuen Fälschung gerade m_{e_i} außerhalb der Grenzwerte liegt (Vernachlässigung zeitlicher Trends), desto höher der Informationsgehalt der Bestimmung von m_{e_i} . Der Zeitaufwand für die einzelnen Bestimmungsmethoden wirkt sich aus auf den Informationsfluß.

Die Überlegungen können beliebig verfeinert werden durch Einführung von Gewichten für unterschiedliche Schweregrade der verschiedenen Verfälschungen, Berücksichtigung des Prozentsatzes von Fälschungen für die betreffende Lebensmittelgattung, Festsetzen des Risikos, daß eine Verfälschung der Kontrolle entgeht, u. a. m.

Aufgrund solcher Unterlagen können Art, Zahl und Reihenfolge der angewandten Untersuchungsmethoden so gewählt werden, daß ein optimaler Wirkungsgrad der Lebensmittelkontrolle resultiert.

VI. Grundlagen

Der Begriff der Verfälschung wird erst sinnvoll in bezug auf eine Norm. Diese Norm ist vielfach das einzelne echte Lebensmittel z. B. vor allfälliger Verfälschung durch Zusatz von Fremdstoffen oder Entzug wertvoller Stoffe. Bei Verfälschungen durch Nichtentzug wertloser Stoffe ist die Norm je nach Auslegung die *Einzelprobe* («von Schalen möglichst befreit» – was heißt hier «möglichst»?) oder die betreffende *Lebensmittelgattung* («Schalengehalt darf 5 % nicht übersteigen»).

Die analytische Untersuchung vermag niemals eine allfällige Abweichung der Analysendaten von den echten Einzelwerten zu ermitteln, da diese unbekannt sind; sie muß sich mit den Abweichungen von den Mittelwerten der betreffenden Lebensmittelgattungen begnügen.

Zahlreiche Lebensmittelgattungen sind in der LMV umschrieben, doch gibt es keinerlei allgemeine Richtlinien für ihre Definition. Mengen als Modelle könnten für eine Diskussion nützlich sein. Ohne definierte Grundgesamtheit (Lebensmittelgattung) ist die Entnahme einer einwandfreien Stichprobe zur Bestimmung statistischer Maßzahlen (Normen) nicht möglich.

Über die Häufigkeitsverteilung von Prozentgehalten oder anderen quantitativen Eigenschaften innerhalb einer gegebenen Lebensmittelgattung ist so gut wie gar nichts bekannt. Nur wenn die Art der Verteilung bekannt ist, können zusammen mit Grenzwerten auch die zugehörigen Risiken angegeben werden.

Herrn PD Dr. A. KRISZTEN, Universität Zürich, danke ich für seine wertvollen Ratschläge zur mathematischen Fassung und für die Durchsicht des Manuskripts.

Zusammenfassung

1. Ein Lebensmittel gilt im Rahmen der statistischen Risiken als nicht verkehrsfähig (Spezialfall: gefälscht), wenn es mindestens eine Eigenschaft besitzt, die jedem echten Lebensmittel seiner Gattung fehlt, wenn ihm mindestens eine Eigenschaft fehlt, die jedes echte Lebensmittel besitzt, oder wenn die Maßzahl mindestens einer quantitativen Eigenschaft außerhalb der für jedes echte Lebensmittel der betreffenden Gattung gültigen Normen liegt. In symbolischer Form: $\exists e, G_o < m_{e'} \vee m_e < G_u \rightarrow Q = 0$.
2. Die Wahl der zu kontrollierenden Eigenschaften richtet sich nach der Wahrscheinlichkeit, womit diese Bedingungen erfüllt werden. Zur Erzielung eines optimalen Wirkungsgrades der Lebensmittelkontrolle sind statistische Überlegungen unerlässlich.
3. Bisherige Normen bedürfen der Überprüfung unter Berücksichtigung statistischer Methoden.

H. STREULI

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich