

Lebensmi

Probenahme bei Milch und Milchprodukten

Thomas Berger und René Badertscher, Agroscope Liebefeld-Posieux, Eidgenössische Forschungsanstalt für Nutztiere und Milchwirtschaft (ALP), CH-3003 Bern

Auskünfte: Thomas Berger, E-Mail: thomas.berger@alp.admin.ch, Fax +41 (0)31 323 82 27, Tel. +41 (0)31 323 81 26

Zusammenfassung

Grundlegend für jede Probenahme ist eine eindeutige Problemdefinition und eine klare analytische Fragestellung. Daraus leitet sich die detaillierte Probenahmeplanung ab, unter Berücksichtigung statistischer Überlegungen und eingebunden in das Qualitätssicherungssystem. Die Probenahme von Milch und Milchprodukten ist in amtlichen Dokumenten und internationalen Standards gut beschrieben. Der Leitfaden ISO 707 | IDF 50 ist dabei von zentraler Bedeutung. Arbeiten zur Abschätzung der Probenahmeunsicherheit sind kaum vorhanden.

Die Fortschritte in der Instrumentalanalytik haben zur kontinuierlichen Senkung der Nachweisgrenze und zur Verbesserung der Präzision geführt. Zusammen mit einem immer grösser werdenden Angebot an Proficiency Testings (Vergleichstests) und Referenzmaterialien sollte dies zu einer vertrauenswürdigen, rückführbaren und sehr präzisen Analytik führen.

Trotzdem sind immer wieder grosse Unterschiede zwischen den Resultaten verschiedener Laboratorien oder Abweichungen zu den Sollwerten von Referenzmaterialien festzustellen. Mit der Einführung der Qualitätssicherung in den 90er Jahren und der Akkreditierung der Laboratorien wurde die Validierung der analytischen Methoden, die Überwachung der Analysengeräte und die Überprüfung der Resultate systematisiert.

Die oft sehr komplexen Prozesse von der Probenahme vor Ort bis zur Entnahme der Prüfmengen im Labor sind meist gar nicht bekannt oder es fehlt die nötige Kenntnis der Faktoren und deren Einfluss auf die Probe und

die zu untersuchenden Merkmale. Es gibt Hinweise, dass der Probenahmeprozess eine häufig unterschätzte und in manchen Fällen sogar die grösste Fehlerquelle ist.

Fragestellung an den Probenahme- und Messprozess

Generell bedeutet Probenahme, dass eine Menge von Proben beschafft wird, welche in der richtigen Art und Quantität für die geplanten Analysen zur Verfügung steht und das ganze zu analysierende Objekt repräsentiert. Repräsentativ meint in diesem Zusammenhang, dass die Probe ein Maximum an Ähnlichkeit mit der ganzen zu untersuchenden Einheit hat.

Von entscheidender Bedeutung ist die Fragestellung an den Probenahme- und Messprozess. Die Probenahme kann nur in Zusammenhang mit einer eindeutigen Problemdefinition und einer klaren analytischen Fragestellung diskutiert werden. Es muss vorab geklärt werden, für welche Merkmale die Aussage gelten soll und welche gesetzlichen Rahmenbedingungen zu beachten sind. Weiter muss geklärt werden, ob das Merkmal

homogen in der Probe verteilt ist, in welcher Konzentration es vorliegt, ob es stabil ist und wie lange die Probe aufbewahrt werden kann. Zu klären ist auch, ob genügend Probematerial für die vorgesehenen Analysen und die Resultatangabe vorhanden ist oder beschafft werden kann.

Planung der Probenahme

Die Antwort auf diese Fragen ist eine detaillierte Planung der Probenahme, so dass eine zufriedenstellende, reproduzierbare und zu quantitativ vergleichbaren Resultaten führende Probenahme ermöglicht wird. Sie muss folgende Punkte berücksichtigen:

■ **Vorgaben:** standardisierte schriftliche Probenahmenvorschrift und/oder Referenz zu publizierten Vorschriften und Empfehlungen, amtliche Dokumente

■ **Vorbereitung:** statistisches Probenahmedesign, spezifischer schriftlicher Probenahmeplan

■ **Beschreibung der Probe und des Ortes:** nötige Unterteilungen, ausreichende Anzahl Einzelproben, zu berücksichtigende Geometrien, Zeitpunkt, Ort, Grösse, Temperatur, Luftfeuchtigkeit und weitere Eigenschaften des Probeortes, Vorkehrungen zum Schutz des Probenehmers

■ **Material:** Geräte, Gefässe, Etiketten

■ **Transport und Lagerung:** Vorkehrungen zum Schutz der

ttel

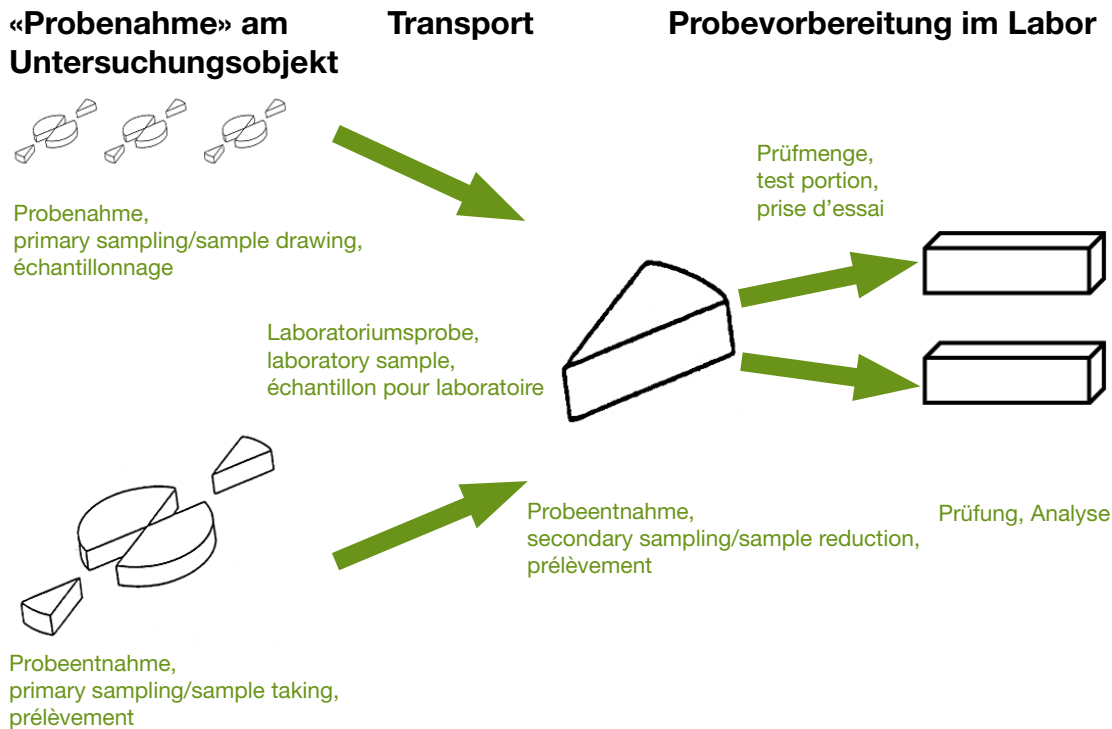


Abb. 1. Probenahme-
prozess.

Definitionen

- Merkmal:** Bestimmbare Eigenschaft einer Probe.
- Laboratoriumsprobe:** Probe, die für die Übersendung an das Laboratorium vorbereitet wurde und für die Prüfung unter den in der ISO 707 | IDF 50 festgelegten Bedingungen vorgesehen ist.
- Prüfmenge:** Teil der Laboratoriumsprobe, der für die Untersuchung vorbereitet wurde, z.B. durch Entfernen von Teilen, die das Untersuchungsergebnis beeinträchtigen, durch aseptische Entnahme von Teilen oder durch Zerkleinerung.
- Probenahme:** Aussage gilt für ganzes Los oder die Grundgesamtheit, statistischer Probenahmeplan vorhanden.
- Probeentnahme:** Aussage gilt nur für geprüften Gegenstand oder Probe, kein Probenahmeplan vorhanden.

Die Begriffswahl orientiert sich an der ISO 707 | IDF 50, den Publikationen und den Übersetzungen durch LEO (Web-Angebot, Techn. Uni München, Zugang: <http://www.leo.org/> [07.10.2005]).

Probe (darf sich bezüglich der zu untersuchenden Merkmale durch die Technik der Probenahme nicht verändern), Temperatur, Dauer, Verpackung, Aufarbeitung

zung und Zustand der Probe, allfällige Einschränkungen und Abweichungen zu Probenahmenvorschrift und -plan, spezielle Ereignisse während der Probeentnahme, Transport

Vorkehrungen

Der Aufwand bei der Planung ist anders, wenn ein Hauptbestandteil wie Fett in Schmelzkäse oder ein Rückstand wie Aflatoxin M1 in Milch bestimmt werden soll. Love (2002) gibt an, dass die Probenahmeunsicherheit 50 bis 1000 % betragen kann. Der

■ Aufzeichnung: Ergebnis der Probenahme, Zusammensetzung

Abbildung 1 stellt den Probenahmeprozess dar.

Abb. 2. Manuelles Rühren im Tankwagen (Foto: Zolltechnische Prüfungs- und Lehranstalt München; M. Pabst: Probenahme bei Milcherzeugnissen – Schulungsunterlagen, 2004).



Zeitpunkt der Probenahme kann von entscheidender Bedeutung sein. Lebensmittel sind nur beschränkt haltbar, soll also die Frische und Verzehrtauglichkeit beurteilt werden, ist die Probe sofort oder spätestens beim Ablauf des Haltbarkeitsdatums zu analysieren.

Je nach Fragestellung sind weitere spezielle Abklärungen zu machen oder Vorkehrungen zu treffen. Vorgaben können in betrieblichen Prozeduren, amtlichen Richtlinien, nationalen Probenahmeplänen (Danuser *et al.* 2005), Weisungen oder Standards festgelegt sein. Weiter ist zu prüfen, ob die Probenahmeperson über eine Ausbildung verfügt oder eine Amtsperson sein muss, weil die Probenahme gerichtsfest zu sein hat (Abb. 2).

Statistische Überlegungen

Weil die Analyse von Milch und Milchprodukten oft mit einer Zerstörung der Probe verbunden und ein Kostenfaktor ist, ist es nicht möglich und sinnvoll, alle Produkte zu testen. Stattdessen werden Stichproben gezogen und analysiert. Dabei besteht ein gewisses Risiko, dass ein Produkt zu Unrecht falsch beurteilt wird. Für jede Probenahme ist deshalb die Wahl der statistisch relevanten Zahl und Menge der Einzelproben sehr wichtig. Sie hängt unter anderem von der Verteilung und Konzentration des Merkmals in der Probe ab und erfordert entsprechende Kenntnisse. Darüber hinaus muss festgelegt werden, wie gross die verbleibende Unsicherheit sein soll.

Für den Bereich der Milch und Milchprodukte enthält der Stan-

dard ISO 22110 | IDF 207 (Anonym 2005 b) Empfehlungen zur Wahl von geeigneten Annahmestichprobenplänen für die Inspektion eines Loses im Vergleich zu dessen Spezifikationen. Die resultierenden Probenahmepläne sind für Abnehmer gedacht, die über die Annahme oder Rückweisung des Loses entscheiden.

Im Gegensatz zur Variablenprüfung (Vergleich von Messwerten) werden bei der Attributprüfung qualitative Merkmale wie zum Beispiel Vorhanden-/Nichtvorhandensein von Keimen oder einer Farbe getestet. Der Attributprüfung liegen andere statistische Verteilungen zugrunde. Die Europäische Union hat solche Attributprüfungen auch in ihre Rechtsgrundlagen aufgenommen, beispielsweise als Dreiklassenplan in der Richtlinie 92/46 beziehungsweise neu im Entwurf der Regelung der mikrobiologischen Kriterien in Lebensmitteln (Anonym 2005 a).

Statistische Überlegungen können sich auch auf Risk Assessments abstützen und zu Probenahmeplänen für Länder und Gemeinschaften führen (Roth und Renz 2005, Breidenbach *et al.* 2001).

Qualitätssicherung

Die primäre Aufgabe der Qualitätssicherung bei der Probenahme ist die Sicherstellung, dass die Proben wirklich das sind, wofür sie stehen. Die Probenahme ist der erste Schritt in der ganzen analytischen Messkette und muss daher früh in die Überlegungen der Qualitätssicherung einbezogen werden. Es müssen validierte Verfahren, datierte und visierte Vorgabedokumente, Aufzeichnungen und Kompetenzregelungen vorhanden sein, um Rückverfolgbarkeit und Rückführbarkeit der Resultate zu garantieren. Zum

Einsatz kommt geschultes und überprüfetes Probenahmepersonal. Eine Kopie der Aufzeichnungen geht mit der Probe ins Labor.

Die Bedeutung der Probenahme wird unter Fachleuten zunehmend erkannt, weshalb man sie in die Akkreditierung eingebunden hat und sich Gedanken zur Umsetzung macht (Leroux 2005). Die aktuellen Vorschriften erlauben keine Akkreditierung von Stellen, die nur Proben nehmen wie Halter von Fahrzeugen zur automatischen Probenahme von Rohmilch. Die zur Anwendung kommende Norm SN EN ISO/IEC 17025 (Anonym 2000) fokussiert primär auf die Prüf- und Kalibrierfähigkeit. Entnimmt die Prüfstelle selber Proben (Abschnitt 5.7 Probenahme), werden ein Probenahmeplan, Verfahrensanweisungen zur Probenahme, kompetente Personen, Aufzeichnungen und Audits vor Ort verlangt. Die Norm bleibt aber beim Auseinanderhalten der einzelnen Schritte im Probenahmeprozess zu wenig klar, unterscheidet sie doch nicht zwischen Probenahme (*échantillonnage*, *primary sampling*) und Probeentnahme (*prélèvement*, *secondary sampling*), wie Leroux (2005) ausführlich darlegt. In der englischen Originalversion wird *sampling* verwendet, die französische Ausgabe der Norm benützt den mehrdeutigen Begriff *échantillonnage* und in der deutschen Version wurde *sampling* mit Probenahme übersetzt.

Proficiency Testing und Probenahmeunsicherheit

Ein dringender Bedarf an Information besteht bei der Ermittlung der Probenahmeunsicherheit. Wunderli (2003) betont in seiner Entgegnung auf Love (2002), dass der Probenahme- und Messprozess getrennt zu studieren und für jeden Teil

eigene Unsicherheitsberechnungen durchzuführen sind. Die Grenzen sind dabei schwierig zu ziehen. Da eine Messung aber durch die Messgleichung eindeutig beschreibbar ist, müssen die Unsicherheitsbeiträge aller vorgelagerten Probenahmeschritte separat beschrieben werden. Diese Aufgabe haben sich Laboratorien, Probenehmer und Stellen, die Probenahmepläne erarbeiten, zu teilen.

Stoeppler (1994) zitiert eine der wenigen vorhandenen Studien, in der Probenahme von kontaminiertem Land mittels Proficiency Testing untersucht wurde. Neun verschiedene Probenehmer sammelten auf einer bestimmten Fläche Bodenproben mit dem Ziel, die mittlere Konzentration von Blei und Cadmium zu schätzen. Sie verwendeten dazu eigene Probenahmeverfahren, untersuchten ihre Proben und übermittelten ihre Resultate dem Organisator des Tests. Die analytische Messabweichung wurde durch das parallele Analysieren eines matrixangepassten Referenzmaterials geschätzt. Die Studie belegte die Machbarkeit solcher Proficiency Testings und zeigte, dass Unterschiede bis zu einem Faktor 2,5 Hauptquellen bei der Beurteilung von kontaminiertem Boden sein können.

Die Verwendung von Mischproben reduzierte die erweiterte Unsicherheit eines Resultates um den Faktor zwei, was etwa der Theorie entspricht, wonach sich die Probenahmemenge umgekehrt proportional zur Probenvarianz beziehungsweise zur Quadratwurzel der Unsicherheit verhält (Ramsey 2002). Thompson (1998) beschreibt die Grundlagen zur Ermittlung der Probenahmeunsicherheit in chemischen Prüfungen während Love (2002) drei Quellen für die Probenahmeunsicherheit nennt: die Heterogenität der Probe, die

Grösse der Probe und die Methodik der Probenahme. Erst die Kenntnis der Probenahmeunsicherheit und deren Beitrag zur Gesamtunsicherheit des Probeergebnisses ermöglicht eine seriöse Beurteilung, ob das Probenahmeverfahren zweckmässig ist.

Probenahme bei Milch und Milchprodukten

Der Standard ISO 707: 1997/IDF 50 C: 1995 «Milch und Milchprodukte – Leitfaden zur Probenahme» ist seit einigen Jahren in Revision. Auslöser waren Fragen zur Probenvorbereitung von Käse, die je nach landestypischen Verzehrsgewohnheiten unterschiedlich durchgeführt wurden. Der aktuelle Entwurf des überarbeiteten Standards (Anonym 2004) ist in einige generelle, kürzere Kapitel aufgegliedert, beschreibt dann detailliert die produktespezifischen Probenahmetechniken und schliesst mit einigen technischen Anhängen.

Der Standard wird oft in behördlichen und privatrechtlichen Dokumenten verbindlich vorgeschrieben. Dabei wird vergessen, dass es sich «nur» um einen Leitfaden handelt, der nicht alle Situationen und Bedürfnisse abdeckt. Es ist deshalb zwingend, zusätzliche Anforderungen schriftlich festzulegen, wie zum Beispiel an Mengen, Temperaturen und Probenahmetechniken. Der Standard schliesst die Probenahme für die Milchqualitätsuntersuchungen und die Leistungsprüfungen explizit aus.

Geräte und Gefässe

Bei den Probenahmegeräten und -gefässen ist der Einsatz von geeignetem Material, welches nicht zur Kontaminierung der Probe führt, eine Grundvoraussetzung. Die Geräte dürfen die Eigenschaften der Probe bezüglich Analytik nicht verändern. Umgekehrt ist auch die Kon-

taminierung der verwendeten Probenahmegeräte und –gefässe und die Adsorption der zu bestimmenden Merkmale von der Probe an den Oberflächen dieser Geräte und Gefässe zu vermeiden. Sollen mit der Probe mikrobiologische Merkmale analysiert werden, müssen die Geräte steril sein.

Probenahmetechnik und Konservierung

Für die Probenahmetechnik gilt, dass die Probe repräsentativ ist, dass zuerst die mikrobiologischen Proben gezogen werden und die Proben für sensorische Untersuchungen nicht durch die Sterilisation der Geräte beeinträchtigt wird. Die Probenahmetechnik und –menge soll an die Produktart und das Merkmal angepasst sein. Bei Grobteilen ist die Probemenge zu vergrössern. Die Probegefässe sollen sofort verschlossen werden. Für kleine Handelspackungen

besteht die Probe aus mehreren ungeöffneten Packungen. Eine zusätzliche Probe ist eventuell für die Temperaturkontrolle während des Transportes zu fassen. Proben können konserviert werden, wenn dies mit dem Labor abgesprochen ist und kein Einfluss auf das geplante Merkmal erwartet wird oder eine entsprechende Korrektur möglich ist.

Transport und Lagerung

Beim Transport ist darauf zu achten, dass er rasch erfolgt (max. 24 h) und dass es nur zu kurzen Zwischenlagerungen kommt. Die Probe darf sich dabei nicht verändern und falls nötig sind Massnahmen zur Vermeidung von Fremdgerüchen, direkter Sonneneinstrahlung und anderer Einflüsse zu treffen. Dabei ist auf die Einhaltung der Kühlkette zu achten und nach der Zubereitung ist die Probe rasch zu messen.

Flüssige Milchprodukte

Flüssige Milchprodukte können aus Verbraucherpackungen, Eimern, Kannen, Tanks, Containern, Tankwagen und Eisenbahntanks stammen. Bei Milchproben ist das ausreichende Durchmischen der zu beprobenden Einheit wichtig, wobei angepasste Rührwerke oder Schöpfkellen zu verwenden sind (Abb. 3). Die Aussagen gelten sinngemäss auch für Buttermilch, Sauermilchprodukte, Rahm und Molke. Auch auf die Temperatur ist zu achten, da bei tiefen Werten das Fett entmischt wird. Bei hoher Viskosität (z.B. bei Kondensmilch) ist die Probe eventuell auf 45 ° C zu erwärmen.

Halbfeste und feste Milchprodukte ausser Käse

Sie stammen aus dem ganzen Spektrum zwischen Verbraucherpackungen bis Schiffsladungen. Schwierigkeiten können sich durch das Vorhanden-

sein von Zusätzen (Früchte und Nüsse in Puddings oder Desserts) ergeben. Problematisch ist wiederum die hohe Viskosität der Proben. Bei Speiseeis stammen die Proben auch aus Freezern. Bei diesen Proben ist auf vorgekühlte Probergeräte und –gefässe zu achten. Die Verfahren für Milchpulver und Trockenmilcherzeugnisse sind nicht für die Beprobung von Silos geeignet. In jedem Fall ist auf die Luftfeuchtigkeit zu achten, da diese Pulver hygroskopisch sind.

Käse

Bei Käse stammen die Proben meist aus Verbraucherpackungen, portionierten oder ganzen Käsen. Für die Probenahme werden Käsebohrer, Messer, Spatel und Schneiddraht verwendet. Zum Verschliessen der gebohrten Käse wird zudem Probenahme-Verschlussmasse benötigt. Falls nicht anders vorgeschrieben, wird die Probe mit der Oberfläche (Schimmel, Rinde) und der inneren Umhüllung (Wachs, Kunststoffilm) genommen. Schwierigkeiten können sich ergeben, wenn im Käse Frucht- oder Nussstücke etc. enthalten sind oder bei Mehrphasengemischen wie Mozzarella oder Käse in Salzlake, Öl etc.

Technische Anhänge des Standards

Im Anhang A sind die Probenahmegeräte beschrieben. Anhang B legt die Anforderungen für wärme gedämmte Transportbehälter für gekühlte, gefrorene und tiefgefrorene Lebensmittelproben fest und gibt eine Anleitung zur Prüfung der Dämmwirkung. Anhang C ergänzt diese Informationen mit zusätzlichen Hinweisen für den Einsatz. Der neue Anhang D schliesslich enthält einen Modell-Probenahmebericht für Käse. Er kann in angepasster Form auch für Milch, andere

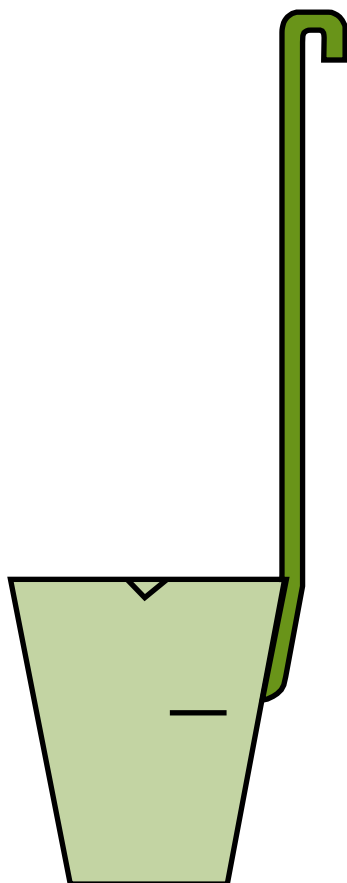


Abb. 3. Schöpfkelle zur Beprobung von Milch.

Milchprodukte oder Lebensmittel verwendet werden.

Schlussfolgerung

Die Probenahme von Milch und Milchprodukten ist in amtlichen Dokumenten mehrfach in Form von statistischen Probenahmeplänen, Vorgaben an die Probenahme und Anforderungen an das Personal beschrieben. In den Laboratorien ist man sich der Probenahmeproblematik bewusst. Diese spielen aber keine aktive Rolle bei der fachlichen Beratung und Unterstützung der Kundinnen und Kunden. Die Einführung von Probenahmeprotokollen, die Schulung von Kunden und generell die Ausdehnung der Laborkompetenz auf die Probenahme sind wichtige Schritte für die Zukunft. Schwachpunkte im Probenahmeprozess werden erahnt, aber selten systematisch untersucht und quantifiziert. Hier sind ein vermehrtes Engagement und die Zusammenarbeit von Labors und Stellen notwendig. Die im Probenahmeprozess verwendeten Begriffe sind mehrdeutig, es besteht deshalb ein Bedarf an Definitionen.

Literatur

- Anonym, 2000. SN EN ISO/IEC 17025: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien. Schweizerische Normen-Vereinigung & International Standardization Organisation, Zürich und Genf. 51 S.
- Anonym, 2004. ISO/DIS 707 | IDF 50: Milk and milk products – Guidance on sampling. International Standardization Organisation & International Dairy Federation, Geneva and Brussels. 19 S.
- Anonym 2005 a. Draft Commission Regulation of microbiological criteria for foodstuffs. Commission of the European Communities, Brussels. 44 S.
- Anonym 2005 b. ISO/DIS 22110 | IDF 207: Milk and milk products – Sampling – Inspection by variables in the presence of measurement error. International Standardization Organisation & International Dairy Federation, Geneva and Brussels. 43 S.
- Breidenbach E., Mühleemann M., Spahr U., Berger T., Danuser J. & Wieland B., 2001. Risikoabschätzung – Gesundheitsrisiken durch Konsum von Trinkmilch und Milchprodukten. Bundesamt für Veterinärwesen, Bern, 53 S.
- Danuser J., Berger T., Hummerjohann J., Klein B., Marthaler D. & Weber U., 2005. Nationales Untersuchungsprogramm Milch und Milchprodukte. Ergebnisse des Jahres 2004. Bundesamt für Veterinärwesen, Bern. 35 S.
- Leroux P., 2005. NF EN ISO 17025: Echantillonnage et prélèvement au laboratoire. Echantillonnage du silo au laboratoire: des grains dans les rouages de la réglementation, Colloque GLCG, 9 mars 2005, Paris.
- Love J. L., 2002. Chemical metrology, chemistry and the uncertainty of chemical measurements. *Accred Qual Assur* 7, 95-100.
- Ramsey M.H., 2002. Appropriate rather than representative sampling, based on acceptable levels of uncertainty. *Accred Qual Assur* 7, 274-280.
- Roth M. & Renz V., 2005. Zur Diskussion gestellt: Kriterien für einen risikoorientierten Probenplan – Risikoschätzung für Warenobergruppen. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 101 (9), 377-384.
- Stoeppeler M., 1994. Studies to evaluate sampling errors. In: Sampling and sample preparation. Practical guide for analytical chemists (Ed. M. Stoeppeler). Springer-Verlag, Berlin, 5.
- Thompson M., 1998. Uncertainty of sampling in chemical analysis. *Accred Qual Assur* 3, 117-121.
- Wunderli S., 2003. Uncertainty and sampling. *Accred Qual Assur* 8, 90.

RÉSUMÉ

Prélèvement d'échantillons de lait et de produits laitiers

Une définition précise du problème ainsi que des questions analytiques claires doivent constituer la base de chaque échantillonnage. Il en découle une planification détaillée de l'échantillonnage tenant compte de considérations d'ordre statistique et qui est intégrée dans un système d'assurance-qualité. Le prélèvement d'échantillons de lait et de produits laitiers est très bien décrit au sein de documents officiels et de normes internationales. Les lignes directrices de l'ISO 707 | IDF 50 sont d'une importance primordiale en la matière. Il n'existe pratiquement pas de travaux relatifs à l'évaluation de l'incertitude de l'échantillonnage.

SUMMARY

Sampling of milk and dairy products

Sampling has to be based on a distinct problem definition and clear analytical questions. A detailed sampling planning has to be derived from it, including statistical considerations and being integrated in a quality system. Sampling of milk and milk products is well described in official regulations and international standards. Guidance document ISO 707 | IDF 50 is of vital relevance. Estimations of sampling uncertainty are rarely available.

Key words: sampling, milk, milk products, quality assurance, uncertainty