

Nutztiere

Erkennen von gefälschtem Maiskleber

Geneviève Frick, Sébastien Dubois, Claude Chaubert und Silvia Ampuero Kragten, Agroscope Liebefeld-Posieux ALP, CH-1725 Posieux
Auskünfte: Geneviève Frick, E-Mail: genevieve.frick@alp.admin.ch, Tel. +41 26 407 72 59

Zusammenfassung

Mikroskopische und chemische Methoden sowie eine neue chemometrische Methode, die elektronische Nase, wurden eingesetzt, um gefälschte Maiskleberprodukte zu erkennen. Beobachtungen unter dem Mikroskop von zahlreichen Stärkekörnern, Samenkapseln und Weizenkleiefragmenten zeigten deutlich, dass atypische Maiskleberpartikel in Proben mit sonst normalem Rohproteingehalt ($\geq 60\%$) und der üblichen gold-gelben Farbe vorhanden waren. Chemische Analysen bestätigten in einigen Proben die Präsenz von Harnstoff (19 bis 173 g/kg), Melamin (bis zu 20 g/kg) und Cyanursäure (bis zu 10 g/kg), die den niedrigen Methionin-Gehalt (meistens unter 2,5 g/kg) in gefälschten Produkten (echter Methionin-Gehalt von Maiskleber ≥ 16 g/kg) erklären. Mit der elektronischen Nase, einer massenspektrometrischen Schnellmethode, konnte gefälschter Maiskleber zuverlässig identifiziert werden: mit der Hauptkomponentenanalyse gelang es, sowohl sämtliche Referenzproben als auch alle unbekanntes Stichproben korrekt zu klassifizieren.

In der Folge hat die amtliche Futtermittelkontrolle 2'500 Tonnen gefälschte Produkte gesperrt beziehungsweise ihren Einsatz eingeschränkt.

Mais und Maisprodukte werden hauptsächlich in der menschlichen Ernährung und in der Fütterung eingesetzt. Die wichtigsten Industriebranchen in der Maisverarbeitung sind Brennereien und Stärkeproduzenten. Ein Nebenprodukt dieser Verfahren ist Maiskleber, ein proteinreiches Rohmaterial mit ca. 60 % Rohprotein (RP), das routinemäßig in Wiederkäuer- und Geflügelrationen eingesetzt wird. Bei der Wiederkäuerfütterung wird die hohe Eiweißbeständigkeit im Pansen besonders geschätzt: Eiweiß entgeht dem Abbau durch Pansensbakterien (NRC 1985). In der Geflügelfütterung sind die hohen Energie- und Methioningehalte (eine wichtige Aminosäure) wie auch die hohen Xanthophyll-Pigmentgehalte von besonders hohem Wert (Cheeke 1999). Des-

halb ist Maiskleber ein wichtiges und relativ teures Futtermittel, dessen Qualität laufend überprüft wird.

Maiskleber

Zum Zweck der Tierfütterung werden ca. 50'000 Tonnen Maiskleber pro Jahr in die Schweiz importiert. In den letzten Jahren stammten über 80 % des importierten Maisklebers aus China, weil dort die GVO-Problematik noch nicht so akut ist wie in den USA.

Die schweizerische Futtermittelbehörde führt regelmässig Kontrollen an der Grenze durch und überwacht die inländischen Futtermittelhersteller und Händler. Klassische Mikroskopie (KM), basierend auf der Beobachtung von Partikeln und Strukturerken-

nung) wird routinemäßig angewendet, um die Proben auf Vorhandensein von Fleisch- und Knochenmehl (MBM) sowie die Zusammensetzung von Futtermitteln zu überprüfen (Frick *et al.* 2008).

Anormale Proben

Weil früher Fälle von Eiweißsubstitution durch Zusatz von stickstoffreichen organischen Substanzen vorkamen (EFSA-Aussage von 2007), begann die amtliche Futtermittelkontrolle, Proben mit ungewöhnlichen Gehalten an Stärke und Weizenkleie, die mit der KM untersucht worden waren, genauer zu kontrollieren. Es bestand der Verdacht, dass in einer Reihe von Proben Stickstoffsubstitutionen vorhanden waren wie Harnstoff, Melamin, Cyanursäure, Ammelin und Ammelid. Diese Substanzen können beim Tier zu gesundheitlichen Problemen führen, selbst wenn sie in einem Mischfutter nur in kleinen Mengen vorkommen. Um Vergiftungen zu vermeiden, darf der Harnstoffgehalt in der Wiederkäuerration eine Konzentration von 2 % nicht überschreiten (Cheeke 1999). Außerdem muss die Ration dieser leicht verwertbaren Stickstoffquelle angepasst werden (Jarrige 1988). Ein Melamingehalt, der 12,5 mg/kg der gesamten Mischfütteration (88 % Trockensubstanz) überschreitet, könnte ebenfalls schädlich sein (EFSA's Aussage von 2007, Puschner *et al.* 2007).

Detaillierte Analysen

Die Proben von als Maiskleber deklariertem Material wurden

entweder von Geschäftskunden an die ALP gesandt oder von der schweizerischen Futtermittelbehörde an der Grenze oder in den Futtermühlen gesammelt.

Rohprotein (Dumas), Rohfasern (RF) (ISO 6865:2000), Aminosäuren (HPLC), Harnstoff (enzymatisch), Melamin, Cyanursäure, Ammelid und Ammelin (GC-MS/MS) wurden bestimmt.

Mikroskopische Methode: Die klassische oder optische mikroskopische Methode besteht aus der Beobachtung der Partikel mittels eines Stereomikroskops (Vergrößerung von 6,3- bis zu 50-fach) oder der Aufbereitung einer Partikelsuspension (mit einem Einschluss- oder Färbemittel), gefolgt von der Beobachtung mit dem zusammengesetzten Mikroskop (50- bis 400-fache Vergrößerung). Im vorliegenden Fall wurden die besten Beobachtungen durch Einschluss feinkörniger Partikel in einer Jod/Kaliumiodid-Lösung (JK-Lösung, Frick *et al.* 2002), welche Stärke dunkelblau und Eiweiß braunrot einfärbt, erhalten.

Die elektronische Nase (SMart Nose SA, Marin-Epagnier, Schweiz) besteht aus einem Quadrupolmassenspektrometer (Inficon SA, Schweiz), mit einem Messbereich zwischen 10 und 300 m/z (Masse/Ladung-

Verhältnis), der mit einer speziellen Einspritzvorrichtung und einer Kapillarsäule für Gasphasentransportzwecke ausgerüstet ist. Das SMart Nose-System ist mit einem Autosampler COMBI PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Schweiz) kombiniert. Der Autosampler lässt sich programmieren, um den Headspace von einzeln aufbereiteten Proben auf einer Probeablage mit bis zu 99 Flaschen (Vials, 10 mL) zu injizieren. Das System ist mit einer benutzerfreundlichen Software, SMart Nose 151, ausgerüstet, um statistische multivariate Analysen durchzuführen.

Die Analyse wurde mit den ursprünglichen Proben ohne irgendeine weitere Aufbereitung durchgeführt. 2,0 ± 0,1 g einer Probe wurden in eine 10 mL Glasflasche eingefüllt, die dann hermetisch mit einer blauen Silikon/Teflon-Scheidewand abgedichtet und einem magnetischen Deckel verschlossen wurde. Jede Flasche wurde 30 Minuten lang bei 120°C aufbereitet. Sofort danach wurden 2,5 mL des Headspaces mit einer auf 130°C erhitzten Injektionsspritze bemustert und in den auf 200°C aufgeheizten Einspritzport der SMart Nose injiziert. Massenspektren der gesamten Headspaceprobe ohne Auftrennung in einzelne Kom-

ponenten wurden mit folgenden Einstellungen gemessen: Messbereich von 10 bis 150 m/z, Scangeschwindigkeit 0,2 Sek/m/z, Dauer 6 Minuten. Nach jeder Injektion wurde das gesamte System mit einer N₂ Strömung von 260 SmL/min während zwei Minuten ausgespült. Jede Probe wurde in dreifacher Ausführung analysiert. Nach jeweils zehn Injektionen wurde ein Blindwert gemessen. Rohdaten wurden auf die Intensität des 40 m/z Ionenfragments normalisiert. Ein PCA Modell (Hauptkomponentenanalyse) wurde mit 20 Referenzproben etabliert (11 Maiskleber und 9 gefälschte Kleberproben). Die Referenzproben wurden vorher mit den üblichen mikroskopischen und chemischen Analyseverfahren klassifiziert (Tab. 1). Anschliessend wurden 18 unbekannte Proben mit Hilfe des etablierten PCA Modells klassifiziert.

Stärke und Weizenkleie im Übermaß

Einige routinemäßig auf MBM-Kontaminierung geprüfte Proben zeigten große Mengen Stärke und Weizenkleie in als Maiskleber deklarierten Produkten auf. Echte und gefälschte Maiskleberprodukte sind sehr ähnlich, und können von blossen Auge (Abb. 1) oder mit einem Stereomikroskop mit 6,3-facher Vergrößerung (Abb. 2 und 3) kaum

Tab. 1. Analysen von 56 Proben von gefälschtem (28) und echtem (28) Maiskleber. Mindestens zwei der folgenden Analysen wurden je Probe durchgeführt: KM (klassische Mikroskopie), Methionin, RP (Rohprotein), RF (Rohfaser), Harnstoff, Melamin, Cyanursäure, Ammelid, Ammelin, EN (elektronische Nase)

Analyse	KM	Methionin (g/kg)	RP (g/kg)	RF (g/kg)	Harnstoff (g/kg)	Melamin (g/kg)	Cyanursäure (g/kg)	Ammelid (g/kg)	Ammelin (g/kg)	EN
Ergebnis (Zahl der untersuchten Proben)	Gefälschter Kleber (25)	<2,5-4,3 (11)	640 - 680 (14)	39 - 58 (11)	<0,001 - 174 (21)	<0,005 - 20 (12)	<0,01 - 10 (8)	<0,01 - 8 (6)	<001 (6)	gefälscht (7) gefälscht* (8)
	Maiskleber (28)	16,4 - 18,3 (4)	571 - 668 (4)	19 - 21 (2)	<0,001 (8)	<0,005 (3)	<0,01 (1)	-	-	Mais (10) Mais* (11)
	1/3 Gefälschter Kleber (2)	12,5 (1)	601 (1)	-	19 - 22 (2)	-	-	-	-	gefälscht (1) gefälscht* (1)

--: nicht untersucht

EN: Klassifizierung mit der elektronischen Nase als gefälschter Kleber bzw. Maiskleber.

*: EN-Referenzproben (keine Markierung: «unbekannte» Proben)

unterschieden werden. Nur Präparate, die mit zusammengesetztem Mikroskop untersucht werden (Abb. 4 und 5, mind. 50-fache Vergrößerung), zeigen

Unterschiede in der Struktur, nämlich ungleichförmige Partikel ohne Zellenstrukturen von Maiskleber (Abb. 4) und dunkelblaue bis schwarze Partikel, wie

sie für Stärkekörnchen typisch sind, zusammen mit bräunlichen Partikeln mit Zellwandstrukturen wie Weizenkleie beim gefälschten Kleber (Abb. 5).



Der einzige normale Maiskleber

Abb. 1. Ein Maiskleber in der Mitte, links und rechts die gefälschten Produkte.

Abb. 2. Maiskleber durch das Stereomikroskop betrachtet.



Abb. 3. Gefälschter Maiskleber durch das Stereomikroskop betrachtet.

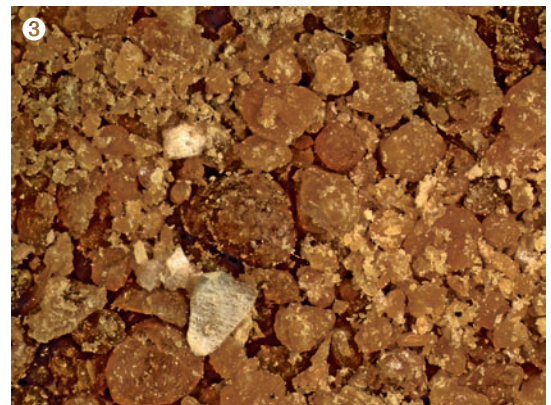


Abb. 4. Maiskleber (ungleich geformte Teilchen ohne Zellenstruktur) in einer Jod/Kaliumiodid-Lösung aufbereitet und durch das zusammengesetzte Mikroskop betrachtet.

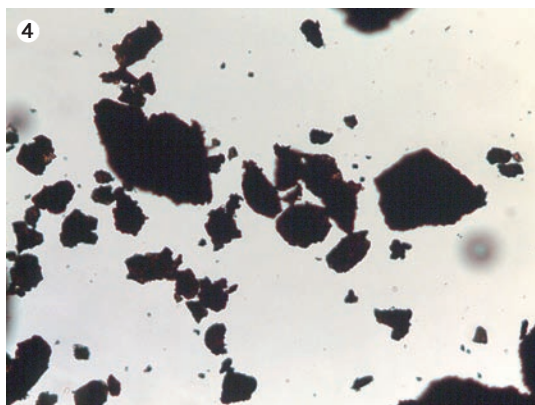
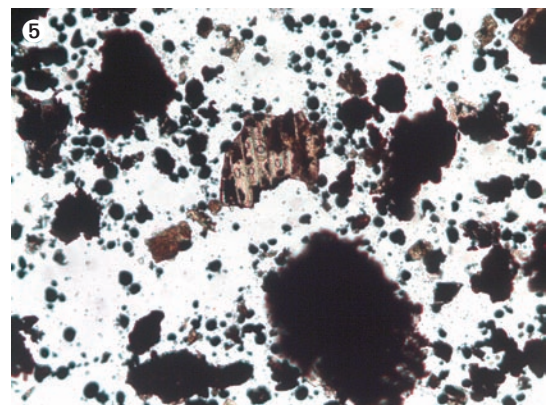


Abb. 5. Gefälschter Kleber (runde, schwarze Teilchen sind Stärkekörnchen und braune Teilchen mit Zellwandstrukturen sind Weizenkleiefragmente) in einer Jod/Kaliumiodid-Lösung aufbereitet und durch das zusammengesetzte Mikroskop betrachtet.



Anormaler Methionin- und Fasergehalt

Die Proben wurden weiter analysiert, um die Befunde gemäß KM für mindestens einen weiteren Parameter (Tab. 1) zu bestätigen: Methionin, Rohprotein, Rohfaser, Harnstoff, Melamin, Cyanursäure, Ammelid und Ammelin. Die elf chemisch analysierten, gefälschten Kleberproben wiesen, mit einer Ausnahme (4,3 g/kg), $\leq 2,5$ g/kg Methionin auf. Der erwartete Methionin-gehalt (16,4 bis 18,3 g/kg, der den echten Eiweißgehalt wiedergibt) wurde in allen echten, chemisch analysierten Kleberproben verifiziert. Der Rohproteingehalt (ca. 650 g/kg, eigentlich eine Messung des Stickstoffgehalts) wies keinen bedeutenden Unterschied zwischen gefälschten und echten Maiskleberproben auf. Die beiden Maiskleberproben, die auf RF geprüft wurden, erreichten die erwarteten Werte von 19 und 21 g/kg. Die elf gefälschten Proben wiesen Rohfaserwerte von ca. 50 g/kg auf, was den aufgrund der KM-Beobachtung festgestellten großen Anteil Weizenkleie bestätigte.

Harnstoff und unerwünschte organische Substanzen

Wie erwartet wurde in den acht analysierten Maiskleberproben kein Harnstoff gefunden, während 13 Proben des gefälschten Materials zwischen 121 und 174 g/kg Harnstoff enthielten. Vier weitere Proben mit einem Harnstoffgehalt von über 20 g/kg enthielten auch andere N-reiche Verbindungen wie Melamin (2 bis 20 g/kg), Cyanursäure (2 bis 10 g/kg) und/oder Ammelid (4 bis 8 g/kg). Sechs weitere Proben der gefälschten Ware, die bis zu 82 g/kg Harnstoff enthielten, wurden nicht auf andere N-reiche Substanzen analysiert. Entweder war aber ihr Rohfasergehalt zu hoch (> 39 g/kg) oder es wurden $\leq 2,5$ g/kg Methionin gemessen, was die Anormalität dieser Produkte bestätigte. Die

mikroskopische Untersuchung von zwei weiteren Proben wies teilweise gefälschte Maiskleberprodukte nach. Zwar war ihr Harnstoffgehalt niedrig (19 und 22 g/kg), aber dennoch höher als Null. Außerdem wies eine dieser Proben einen Methioningehalt von 12,5 g/kg auf, der ungefähr drei Viertel des normalen Gehalts entspricht. Laut der amtlichen Futtermittelkontrolle gelangten gefälschte Proben über eine Periode von mindestens sechs Monaten in die Schweiz. Dies erklärt wahrscheinlich die Heterogenität des Harnstoffgehalts in den Proben des gefälschten Materials.

Zwei weitere von ALP mit einigen Proben vorgenommene Analysen (Ergebnisse nicht dargestellt) bestätigten die vorhergehenden Befunde: In den Fälschungen wurde ungefähr das 3-fache an Stärke (polarografische Methode) gemessen; zudem wurde Erbmasse von Weizen (DNA) festgestellt.

Elektronische Nase erkennt gefälschten Maiskleber

Ein Hauptkomponentenanalysemodell (PCA-Modell) wurde mit Hilfe einer Gruppe von Referenzproben entwickelt (gefüllte Symbole, Abb. 6). Dieses PCA-Modell zeigte eine 100%ig korrekte Klassifizierung dieser Referenzproben an. Im Weiteren wurde ein Satz von 18 unbekannt Proben (leere Symbole, Abb. 6), 100%ig richtig durch das voreingestellte PCA-Modell als zehn Maiskleber und acht gefälschte Kleber klassifiziert. Ungefähr 93 % der Gesamtvarianz der Referenzproben wird von PCA 1 und 2 dargestellt. Die Differenzierung zwischen Mais und gefälschtem Kleber wird vor allem von PCA 2 erklärt. PCA 1 erklärt ca. 65 % der inhärenten Varianz, die hauptsächlich die Differenzen in der Maiskleberklasse charakterisiert, wahrscheinlich durch unterschiedliche Gehalte von Methionin, Threonin, Leucin und Lysin.

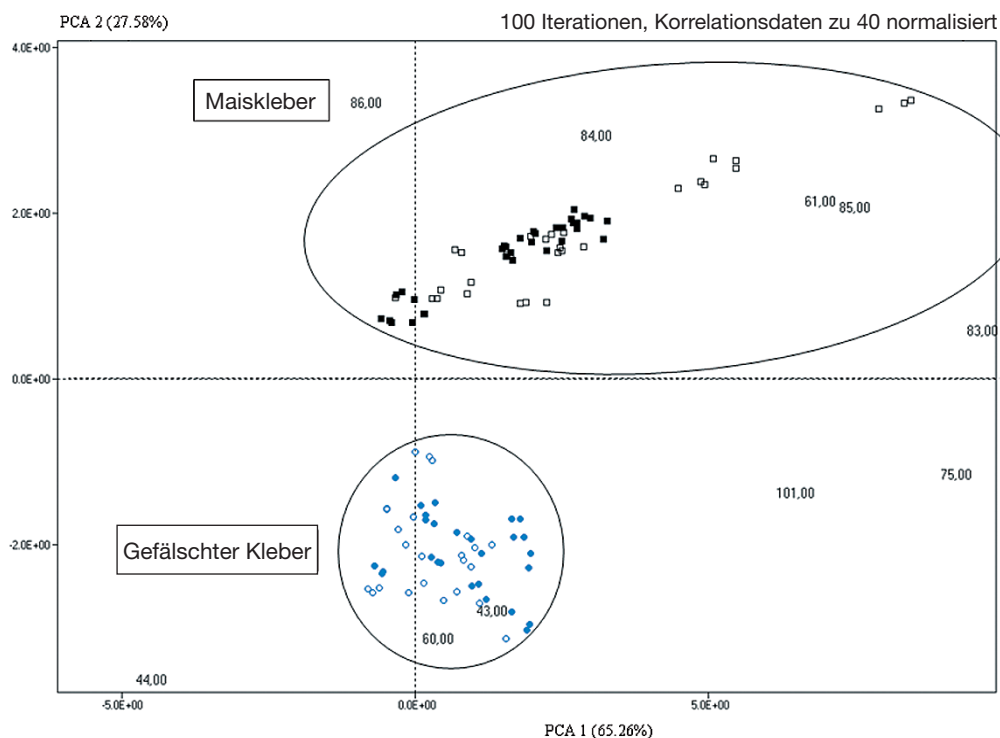


Abb. 6. Biplot (Scores und Loadings) der Klassifizierung der elektronischen Nase, PCA 1 vs. PCA 2, von Mais- und gefälschten Kleberproben (Quadrate = Maiskleberproben und Kreise = gefälschte Kleberproben). Referenzproben und unbekannte Proben werden mit gefüllten respektive mit leeren Symbolen dargestellt. Ellipsen stellen die verschiedenen Klassen dar.

Tab. 2. Die wichtigsten Ionenfragmente (m/z) des Massenspektrums einiger Maiskleber-Aminosäuren und von verschiedenen stickstoffreichen organischen Substanzen (NIST Datenbank). Die häufigsten Ionenfragmente sind fett dargestellt

Cystin	44,42, 34, 33
Leucin	86, 74, 44, 43, 41, 30, 28
Lysin	84, 72, 56, 44, 43, 30
Methionin	149, 131, 116, 104, 101, 83, 75, 74, 61, 56, 55, 28
Threonin	75, 74, 58, 57, 56, 45, 30
Harnstoff	60, 44, 43, 17, 16
Melamin	127, 126, 85, 83, 68, 43, 42
Cyanursäure	129, 86, 70, 44, 43

Von den beiden Proben, die mit klassischen Methoden als zu je einem Drittel verunreinigte Kleber identifiziert wurden, war eine bei den Referenzproben. Beide Proben wurden von der EN als gefälschte Kleber eingestuft; innerhalb der Klasse der gefälschten Proben stehen sie jedoch dem Maiskleber am nächsten.

Harnstoff und Melamin im Massenspektrum des Musters

Die in Abbildung 6 dargestellten Loadings des PCA-Modells zeigen, dass die Maiskleberklasse von Ionenfragmenten 86, 84, 61 m/z, die in dem Massenspektrum von Leucin, Lysin, respektive Methionin prominent vorhanden sind, und 85 m/z (Tab. 2) charakterisiert wird, während die gefälschten Maiskleber durch die Ionenfragmente 60, 44 und 43 m/z, die in dem Massenspektrum von Harnstoff (60, 44, 43 m/z), Melamin (43 m/z) und Cyanursäure (44, 43 m/z) prominent vorhanden sind, charakterisiert wird. Dementsprechend wies die chemische Analyse die Präsenz von Harnstoff auf, die gelegentlich in gefälschten Kleberproben von Melamin und Cyanursäure (Tab. 1) begleitet werden. Andererseits wiesen die analysierten Maiskleberproben, wie erwartet, Methionin auf (zwischen 16 und 18 g/kg), aber keinen Harnstoff, Melamin oder Cyanursäure. Die Ionenfragmente 101, 75 und 83 m/z (Abb. 6)

sind im Massenspektrum von Methionin und Threonin enthalten. Sie scheinen mit einer anderen Charakteristik der Proben (senkrechte Achse) im Verhältnis zu stehen, als die Differenz zwischen Maiskleber und gefälschtem Kleber. In der Tat sind ihre Koeffizienten in PCA 2 im Vergleich zu den Koeffizienten der anderen Ionenfragmente niedrig, während sie in PCA1 (Daten nicht aufgezeigt) am höchsten sind.

Obwohl das Ionenfragment 86 m/z gleichzeitig in beiden Massenspektren, d.h. in demjenigen von Leucin und Cyanursäure vorhanden ist, ist seine Intensität nahe bei 100 % in Leucin, während sie in Cyanursäure nur bei 13 % liegt (Tab. 2). Das heißt, dass dieses Ionenfragment für Leucin typischer ist als für Cyanursäure. Eine ähnliche Situation ist bei den Ionenfragmenten 44, 43 und 85 zu beobachten.

Das Prinzip der EN ist, die Gasphase ohne Aufteilung in einzelne chemische Komponenten zu untersuchen (Ampuero *et al.* 2003). Das erhaltene Massenspektrum stellt eine Art von Fingerabdruck der Probe dar, der für jede Klasse charakteristisch ist.

Fragwürdige Maiskleber

Unsere Resultate zeigen, dass die belasteten Produkte absichtlich manipuliert wurden, um sie

als Maiskleber zu verkaufen. Tatsächlich glichen diese Produkte den Maiskleberprodukten sehr, da die Teilchen die gleiche Größe und Farbe hatten. Außerdem unterscheidet sich der Roheiweißgehalt nicht von dem in normalen Produkten. In der Tat, wurden stickstoffreiche Verbindungen so zugefügt, dass sie einen Maiskleber-RP-Wert von ca. 650 g/kg erreichten. Die meisten gefälschten Kleber in dieser Studie dürfen, um Vergiftungen zu vermeiden, nicht zu mehr als 10 % in Futtermittel für Wiederkäuer gemischt werden. Die hohen Melamingehalte, die in einigen Proben gefunden wurden (bis zu 20 g/kg) und die so bis zu ca. 400 mg Melamin je kg der gesamten Mischung erreichen könnten, machen den Einsatz dieser Produkte in der Futtermittelkette unmöglich. Diese Beobachtungen betonen die Notwendigkeit, schnelle und effiziente Methoden einzusetzen, um Rohmaterialproben, wie zum Beispiel industrielle Nebenprodukte, zu überprüfen.

Bereit zu schnellem Handeln

Während mikroskopische Untersuchungen den Alarm auslösten, konnte der Betrug nur durch gründliche Prüfungen und aufwändige Analysen entlarvt werden. Die elektronische Nase erwies sich als eine besonders zuverlässige Methode zur Erkennung von gefälschten Kleberproben. Sie stützt sich auf unterscheidende Ionenfragmente ab, die scheinbar mit den meisten relevanten Substanzen korrelieren. Im Besonderen mit Kleber-Aminosäuren wie Leucin, Methionin, Threonin usw. und anderen stickstoffreichen organischen Substanzen wie Harnstoff, Melamin und Cyanursäure. Abgesehen davon, dass es sich um ein zuverlässiges und schnelles Verfahren handelt (6 Minuten je Injektion), hat diese Methode den großen Vorteil, dass die Proben nicht aufbereitet werden müssen.

Schlussfolgerungen

■ Als Folge der Feststellung dieser Täuschung wurden ca. 2'500 Tonnen des aus China importierten Maisklebers im Frühling 2007 entweder vernichtet oder, wenn nur Harnstoff zugesetzt worden war, nach einer gründlichen Analyse für die Wiederkäuerfütterung zugelassen.

■ Eine gründliche mikroskopische Überprüfung von Rohmaterial, das in Futter- und Nahrungsmittelketten eintritt, wird durch dieses Beispiel besonders veranschaulicht.

■ Die Klassifizierung der Stichproben mit einer elektronischen Nase (EN), die eine schnellere und wirtschaftlichere Alternative zu den üblichen Analysemethoden darstellt, ist effizient.

Literatur

■ Ampuero S. & Bosset JO., 2003. The electronic nose applied to dairy products: A review. *Sensors and Actuators B* **94**, 1-12.

■ Cheeke PR., 1999. Applied Animal Nutrition. 2nd edition. Prentice Hall, New Jersey, USA. 525 p.

■ EFSA's Provisional statement on a request from the European Commission related to melamine and structurally related compounds such as cyanuric acid in protein-rich ingredients used for feed and food. Question N° EFSA-Q-2007-093.

■ Frick G., Roetschi A., & Hauswirth H., 2002. Mikroskopische Untersuchung von Futtermitteln. *Agrarforschung* **9**, 497-504.

■ Frick G., Roetschi A., & Hauswirth H., 2003. Futtermittel: Prüfung der Zusammensetzung. *Agrarforschung* **10**, (5) I-VIII.

■ Jarrige R. 1988. Alimentation des bovines, ovins et caprins. INRA, Paris, 476 p.

■ NRC. 1985. National Research Council: Ruminant Nitrogen usage. Washington, D.C: National Academy Press, 148 p.

■ Puschner B., Poppenga RH., Lowenstine J., Filigenzi MS. & Pesaento A. 2007. Assessment of melamine and cyanuric acid toxicity in cats. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation* **19** (6), 616-624.

RÉSUMÉ

Détection de gluten de maïs falsifié

L'utilisation de plusieurs méthodes d'analyse a permis d'identifier des lots de glutes de maïs falsifiés. La microscopie a clairement mis en évidence la présence de particules (son de blé, grains d'amidon) n'appartenant pas au gluten de maïs dans des échantillons d'apparence correcte et présentant une teneur normale en protéines brutes ($\geq 60\%$). Les analyses chimiques de ces échantillons ont confirmé la présence de composés ne faisant pas partie des substances se trouvant naturellement dans un gluten de maïs normal: de l'urée, avec des teneurs comprises entre 19 et 173 g/kg, de la mélamine (jusqu'à 20 g/kg), et de l'acide cyanurique (jusqu'à 10 g/kg). En contrepartie, des concentrations très basses en méthionine (dans la plupart des cas $< 2,5$ g/kg) ont été trouvées dans les produits falsifiés alors que dans un gluten de maïs la teneur moyenne en méthionine est ≥ 16 g/kg.

Parallèlement à ces méthodes de mesure classiques, un nez électronique basé sur la spectrométrie de masse a permis l'identification fiable et rapide des produits falsifiés. Le traitement par chimiométrie des données spectrométriques, par analyse en composantes principales (ACP), a fourni une classification 100% correcte des échantillons en gluten de maïs authentique ou falsifié. L'identification s'est faite à l'aide d'un modèle préalablement établi avec des échantillons de nature connue.

Suite à ces analyses, le contrôle officiel Suisse des aliments pour animaux a interdit ou fortement réduit l'utilisation de 2500 tonnes de produit falsifié.

SUMMARY

Detection of falsified maize gluten

Different methods have been employed to detect falsified maize gluten products. Microscopic observations -numerous starch grains, seed envelopes and wheat bran fragments- clearly showed the presence of atypical maize gluten particles in samples with otherwise normal crude protein levels ($\geq 60\%$) and the usual gold-yellow color. Chemical analyses in these samples confirmed the presence of urea (19 to 173 g/kg), melamine (up to 20 g/kg) and cyanuric acid (up to 10 g/kg) coping for the low levels of methionine (in most cases $< 2,5$ g/kg) in incriminated products (genuine maize gluten methionine level ≥ 16 g/kg). Furthermore, a fast technique - an electronic nose based on mass spectrometry detection- also proved to be reliable for the identification of falsified maize gluten products: 100 % correct classification of model and unknown samples was achieved with principal component analysis.

As a consequence of these results, the Swiss feed-inspection authority blocked the import, or restricted the use, of 2500 tons of falsified products.

Key words: Maize gluten, urea, melamine, microscopy, electronic nose, chemometrics