

FKZ 28-1-91.024-13, Abschlussbericht

Wasserzeichen

**System zur Kontrolle von Erzeugnissen mit
Regionalauslobung mittels der Analytik stabiler
Isotope: Durchführung eines Praxistests**

Berichtszeitraum: 1.08.2013 bis 30.04.2015



Robert Hermanowski, Markus Boner, Benjamin Volz, Rolf Mäder

Gefördert durch das Bundesministerium für Ernährung,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen
Bundestages.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	3
1 Aufgabenstellung	4
2 Voraussetzungen	4
3 Planung und Ablauf des Vorhabens	5
3.1 Ablauf Teilprojekt 1: Analytik (Agroisolab)	5
3.2 Ablauf Teilprojekt 2: Konzept und Koordination (FiBL e.V.)	6
4 Ausgangslage	7
4.1 Stabil-Isotopen-Analyse	7
4.2 Nutzung bekannter Verfahren und Schutzrechte	11
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	11
6 Eingehende Darstellung	11
6.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	11
6.1.1 Probennahme inkl. Standardisierung der Probennahme	11
6.1.2 Analytik des Referenzmaterials	14
6.1.3 Praxis- und Blindproben tests	21
6.1.4 Analytik der Blindproben	22
6.1.5 Auswertung und Interpretation	23
6.1.6 Integration in Sicherungssysteme	28
6.1.7 Erstellung einer Datenbank mit Auswertungstool	29
6.1.8 Praxistest mit Lebensmittelkontrolle Hessen	31
6.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	33
6.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	33
6.4 Voraussichtlicher Nutzen	33
6.5 Fortschritt bei anderen Stellen während des Vorhabens	33
6.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	34
7 Zusammenfassung	35
8 Literaturverzeichnis	35

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bausteine des Projekts Wasserzeichen.	4
Abbildung 2: Verteilung der Isotopenverhältnisse im Haar amerikanischer Bürger.	8
Abbildung 3: Stabil-Isotopen-Analytik	9
Abbildung 4: Verteilung der D/H Isotopenverhältnisse im Gewebewasser von Schweinefleisch	10
Abbildung 5: Standorte in Hessen, an denen Weizenproben genommen wurden.	12
Abbildung 6: Probennahme auf dem Feld.	12
Abbildung 7: Die Weizenähren werden direkt auf dem Feld in Probenbeutel verpackt.	13
Abbildung 8: Probennahmeformular	13
Abbildung 9: Variation der D/H(org.) im Weizenfeld (4 Probenstandorte).	15
Abbildung 10: Verteilung der Isotopenverhältnisse von Äpfeln in Hessen.	16
Abbildung 11: Vergleich der Isotopenverhältnisse von Äpfel (Hessen und Bodenseeregion).	17
Abbildung 12: Vergleich der D/H Isotopenverhältnisse der Lipide von Soja aus Hessen mit Referenzen aus Italien und der Ukraine.	18
Abbildung 13: Regionale Verteilung der D/H Isotopenverhältnisse von Milch in Hessen.	19
Abbildung 14: Regionale Verteilung der D/H Isotopenverhältnisse von Eiern in Hessen.	19
Abbildung 15: Vergleich der D/H Isotopenverhältnisse von hessischen Hühnereier mit Referenzen verschiedener europäischer Regionen (Auszug aus KAT-Datenbank).	20
Abbildung 16: Diskriminanzanalyse der Isotopensignaturen (COHNS) von Schweinefleisch aus Hessen (n=62) mit verschiedenen europäischen Referenzen (456 Proben getestet).	20
Abbildung 17: Handelsprodukte, die für den Praxistest eingekauft wurden.	22
Abbildung 18: Spinnennetzgrafik - fünf verschiedene Isotopensignaturen in Milch.	23
Abbildung 19: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Grundwasser von Westdeutschland.	25
Abbildung 20: Schematische Darstellung der analytischen Herkunftsabsicherung.	29
Abbildung 21: Im ersten Schritt wird das Probenmaterial ausgewählt, anschließend der Analysewert der Praxisprobe zum ausgewählten Isotop eingetragen.	30
Abbildung 22: Im Ergebnis werden die Anzahl der Referenzproben, der Mittelwert und die Standardabweichung sowie der daraus resultierende $2 \cdot \text{Sigma}$ -Bereich ausgegeben.	31
Abbildung 23: Analyseergebnisse von Kartoffelproben der hessischen Lebensmittelüberwachung.	32

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Art und Anzahl der untersuchten Referenzproben im „Wasserzeichen“ Projekt	14
Tabelle 2: Auswertung Blindprobentests	24
Tabelle 3: Auswertung des Blindtests mit der Fragestellung: Herkunft aus der PLZ-Region?	26
Tabelle 4: Auswertung des Blindtests mit der Frage: Herkunft von einem bestimmten Betrieb?	27

1 Aufgabenstellung

Das Thema Herkunftssicherung/Rückverfolgbarkeit als ein Baustein der Qualitätssicherung hat sich in den vergangenen Jahren zu einem zentralen Thema für die Beteiligten der Lebensmittelbranche entwickelt. Das Wasserzeichen-Projekt diente dazu, die Aussage zur gesicherten Herkunft/Regionalität analytisch zu überprüfen. Mithilfe der Stabil-Isotopen-Analyse kann ein analytischer Beweis der ausgelobten Herkunft erbracht werden.

Im vorliegenden Projekt sollten die inhaltlichen Voraussetzungen für eine bundesweite Ausweitung der Methodik geschaffen werden. In Hessen erfolgte die Durchführung eines Praxistests mit dem Wasserzeichen exemplarisch in einem Bundesland. Aus den gewonnenen Erfahrungen sollte ein Konzept zur bundesweiten Ausweitung entwickelt werden.

2 Voraussetzungen

Das Projekt: „Das Wasserzeichen“ beruhte im Wesentlichen auf folgenden Bausteinen:

- › der Stabil-Isotopen-Analyse
- › der Einteilung von naturräumlichen Gebieten
- › dem Aufbau einer Referenzdatenbank
- › der Integration in bestehende Kontroll- und QS-Systeme

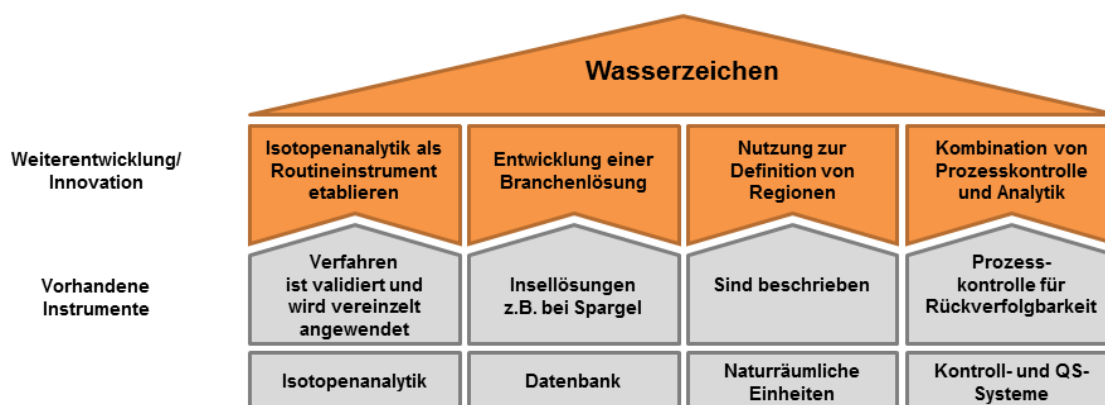


Abbildung 1: Bausteine des Projekts Wasserzeichen.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

3.1 Ablauf Teilprojekt 1: Analytik (Agroisolab)

Laufzeit: 01.08.2013 bis 31.05.2015

Agroisolab GmbH

Bereich	2013					2014										2015				
	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März
Standardisierung der Probennahme																				
Erster Vorschlag	A/E																			
Abstimmung mit Probennehmern	A	E																		
Arbeitsfassung umsetzen			A	X	X	E														
Vorgaben überprüfen							A	E												
Endgültige Fassung erarbeiten								A/E												
Analytik und Aufbau der Datenbank																				
Aufarbeitung Erstellung der Referenzdatenwerte		A	X	X	X	X	X	X	X	X	X	E								
Einbindung der Referenzdatenwerte in Datenbank			A	X	X	X	X	X	X	X	X	X	E							
Erstellung der Guidelines zur Aufarbeitung				A	X	X	E													
Erstellung der Guidelines zur Messung und Standardisierung				A	X	X	X	E												
Analytik der Blindproben																				
Aufarbeitung Messung der Blindproben		A	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	E							
Auswertung der Blindproben								A	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	E	

3.2 Ablauf Teilprojekt 2: Konzept und Koordination (FiBL e.V.)

Laufzeit: 01.08.2013 bis 31.03.2015

FiBL Deutschland e.V.

Bereich	2013					2014												2015		
	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Jun	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März
Probennahme																				
Festlegung Produkte, Regionen, Anzahl	A/E																			
Erstellung Begleitpapiere u. Probennahmeplan pflanzl. Produkte	A	E																		
Recherche Betriebe für Probennahme pflanzl. Produkte	A	E																		
Probennahme pflanzl. Produkte	A	X	E																	
Erstellung Begleitpapiere u. Probennahmeplan tier. Produkte			A	X	E															
Recherche Betriebe für Probennahme tier. Produkte			A	X	E															
Probennahme tierische Produkte				A	X	X	X	E												
Erfassung der Probennahmedokumentation	A	X	X	X	X	X	X	E												
Einkauf von Testprodukten, Beschaffung von Praxisproben																				
Festlegung Produkte, Einkaufsstätten und Anzahl					A/E															
Erstellung Begleitpapiere und Probennahmeplan					A	X	E													
Probennahme							A	X	X	X	E									
Anonymisierung, Versand und Untersuchung der Proben							A	X	X	X	E									
Auswertung und Interpretation																				
Auswertung der Ergebnisse												A	X	X	X	X	E			
Abklärung Fragen mit Labor und Inverkehrbringer														A	X	X	E			
Integration in Sicherungssysteme																				
Zusammenstellung der Informationen für Unternehmen und Kontrollstellen				A	X	E														
Einbindung in Regionalfenster Prüf- und Sicherungssystem						A	X	X	X	X	E									
Praxiserprobung bei Kontrollstelle											A	X	X	X	X	X	X	X	X	E
Entwicklung Konzept Isotracer mit Quant und Agroisolab														A	X	X	X	X	X	E
Test mit Lebensmittelkontrolle									A	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	E
Planungsworkshop									A/E											
Probennahme durch Lebensmittelüberwachung													A/E							
Anonymisierung, Versand und Untersuchung der Proben														A	X	E				

Bereich	2013					2014											2015			
	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März
Auswertung der Analyseergebnisse																		A	E	
Auswertungsworkshop																			A/E	
Datenbank																				
Konzeption Datenbankmodell						A	E													
Erstellung Online-Datenbank						A	X	X	X	E										
Bereitstellung Praxistest																	A	X	E	
Überarbeitung und Fertigstellung																			A/E	
Wissenstransfer																				
Startveranstaltung der Antragsteller	A	E																		
Workshop mit Akteuren						A	X	E												
Präsentation auf BLE-Veranstaltung														A	E					
Präsentation auf Tagung des Hessischen Umweltministeriums														A	E					
Abschlussveranstaltung																		A	X	E

Legende: A = Anfang, X = Verlauf, E = Ende

4 Ausgangslage

4.1 Stabil-Isotopen-Analyse

Die Stabil-Isotopen-Analyse ist derzeit eine der wenigen analytischen Methoden, die eine Herkunftsbestimmung von Lebensmitteln sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs gewährleistet. Ähnlich dem genetischen Fingerabdruck kann durch die Bestimmung verschiedener stabiler Isotope ein physikalischer Fingerabdruck erstellt werden. Zur Anwendung gibt es seit Jahren umfangreiche Veröffentlichungen, die die Herkunftsbestimmung von Wein (Breas et al., 1994), Olivenöl (Angerosa et al., 1999), Milch (Kornexl et al., 1997) und Rindfleisch (Boner et al., 2004) zeigen. Einen vertiefenden und größeren Überblick bietet die Arbeit von Kelly (Kelly et al., 2005). Dies hat dazu geführt, dass schon heute europäische (Wein) und nationale Herkunftsdatenbanken (Spargel) existieren, als auch derzeit große internationale Datenbanken aufgebaut werden. So wird im Juni 2015 ein Projekt der ITTO (Fördersumme 2,5 Millionen Euro) abgeschlossen, eine erste Herkunftsdatenbank für afrikanisches Holz aufzubauen. Hierzu werden am Beispiel von sieben afrikanischen Ländern genetische (z. B. Artenbestimmung) und isotopische Referenzen erfasst. Der Projektpartner Agroislab GmbH ist in diesem Projekt Messzentrum für Deutschland. Daneben werden Isotopendaten in England (FERA) und Österreich (Seibersdorf) aufgebaut und in einer gemeinsamen Datenbank zusammengeführt. In verschiedenen Studien (GTZ, DBU, EU) konnte aufgezeigt werden, dass die stabilen Isotope und dabei insbesondere die Isotopenverhältnisse der Zellulose als Gedächtnis des Wassers geeignet sind, die Herkunft bis auf Konzessionsebene (kleiner als eine naturräumliche Einheit) zu analysieren. Das Gedächtnis des Wassers in Kohlenhydraten und Proteinen wurde ebenfalls

genutzt, um in Amerika eine Datenbank aufzubauen, die es ermöglicht, die Herkunft amerikanischer Staatsbürger anhand der Haare aufzuzeigen (Ehleringer et al., 2008).

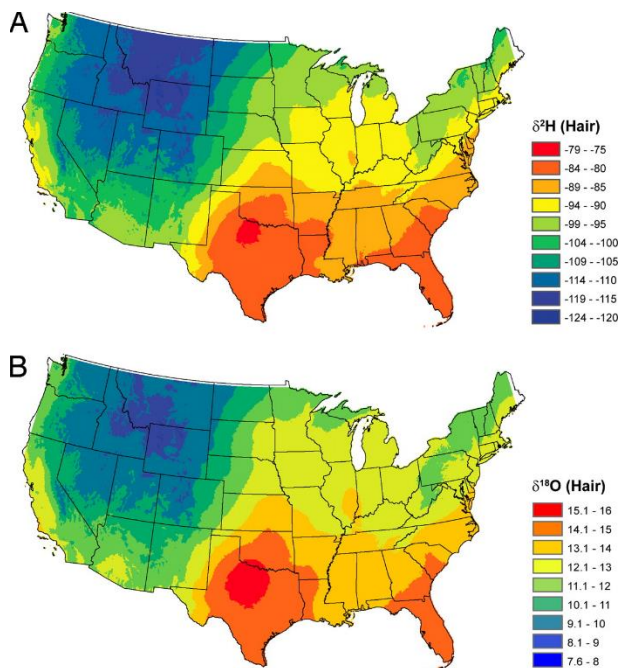


Abbildung 2: Verteilung der Isotopenverhältnisse im Haar amerikanischer Bürger.

Informationen der stabilen Isotope zur geografischen Herkunft

Die stabilen Isotope, insbesondere Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Strontium, bieten unterschiedliche Informationen zur geografischen Herkunft.

Die D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse sind im Wesentlichen geeignet großräumige regionale Herkünfte zu charakterisieren, da das Wasser großräumige Muster vorgibt (Förstel et al., 1984). So ist seit Langem bekannt, dass sich das Wasser regional in den Isotopen-verhältnissen des Wasserstoffs und Sauerstoffs unterscheidet (Craig, 1961). Dies ist entsprechend auf die bekannten Abregnungssignaturen des Wassers als Ausgangsbasis zurückzuführen (Dansgaard, 1964). Heute liegen Modelle dieser weltweiten regionalen Verteilung vor (West et al., 2010). Pflanzen und Tiere nutzen dieses Wasser und spiegeln die Isotopenverhältnisse des regionalen Wassers in dem Gewebewasser wider. Diese Wassersignatur wird jedoch in der Pflanze nicht direkt wiedergegeben, sondern ist im Wesentlichen abhängig vom Wasserhaushalt der Pflanze (Sternberg, 2009). Es ist deshalb notwendig, Herkunftsdatenbanken auf Basis von Referenzen aufzubauen. Als Gedächtnis bleiben die Wassersignaturen ebenfalls in der Organik erhalten. So kann die Herkunft anhand der Isotopensignaturen des Wassers bis in die Lipide (z. B. Olivenöl) aufgezeigt werden (Angerosa, 1999).

Isotopen-Analytik

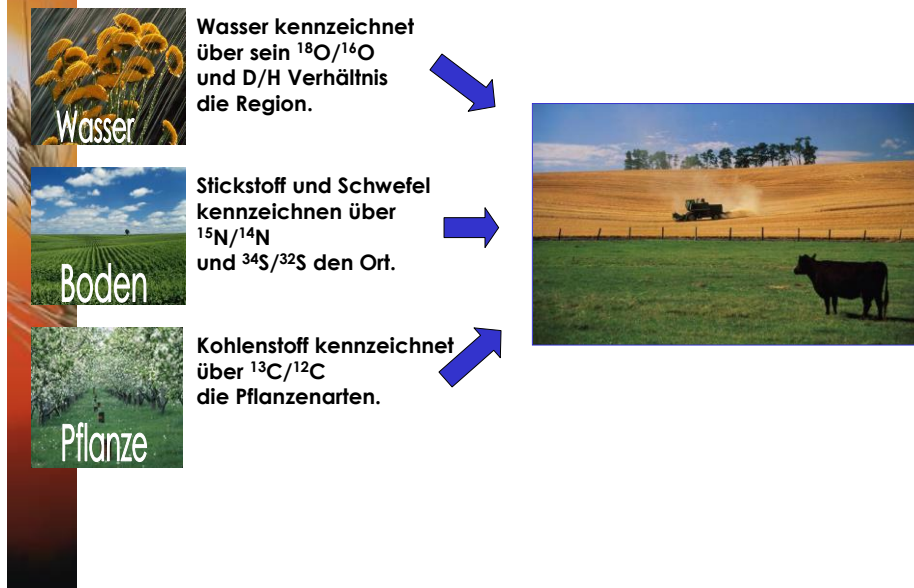


Abbildung 3: Stabil-Isotopen-Analytik

Die weiteren Isotope sind in der Regel nur mit Einschränkungen für eine regionale Differenzierung geeignet. So spiegeln die Isotopenverhältnisse des Stickstoffs durch die Düngung die lokalen Verhältnisse des Feldes wider. Der eingesetzte Dünger beeinflusst die Isotopenverhältnisse des Stickstoffs in der Pflanze, womit z. B. organische und Mineraldüngung unterschieden werden können. Damit ist etwa die Möglichkeit der Unterscheidung von konventionellen und ökologischen Produkten gegeben (Bateman, 2007 sowie Rogers, 2008). Die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs sind im Gewebe gekoppelt mit dem Wasserhaushalt der Pflanze und verweisen dadurch auf die klimatischen Gegebenheiten der Region (Körner et al., 1991). Sie können ebenfalls genutzt werden, um Anbau unter Glas aufzuzeigen, da sie eine mögliche CO₂-Düngung direkt widerspiegeln (Schnieder, 2001). Die Isotopenverhältnisse des Schwefels (Boner et al., 2004) und des Strontiums sind als geologische Faktoren (Schwefel auch anthropogen beeinflussbar) häufig nur als lokale Parameter geeignet. Dennoch bieten diese beiden Parameter gelegentlich durchaus Möglichkeiten, ebenfalls Regionen / Länder zu beschreiben. So weisen z. B. Produkte aus Lateinamerika (z. B. Rindfleisch) in der Regel im Schwefel eine signifikante Anreicherung auf (Boner et al., 2004), dagegen sind Produkte aus Kanada erheblich abgereichert. Als Altersparameter des Gesteins liefern die Isotopenverhältnisse des Strontiums Hinweise auf die Herkunft (Swoboda, 2007). In der Beschreibung von Regionen bzw. naturräumlichen Einheiten in Deutschland sind jedoch bis heute keine hinreichenden Belege veröffentlicht, dass diese Isotope für eine regionale Differenzierung von Lebensmitteln hinreichend geeignet sind. Im Rahmen des Projektes ist es jedoch in Eigenleistung beabsichtigt, diese Isotope als weitere Differenzierungsparameter auszutesten und gegebenenfalls zu integrieren.

Beispiel Schweinefleisch und Eier

Die Anwendungsmöglichkeiten werden heute insbesondere von der Industrie vielfältig genutzt. So wurde eine Herkunftsdatenbank für englisches Schweinefleisch vom englischen Schweinefleischverband (BPEX) entwickelt:

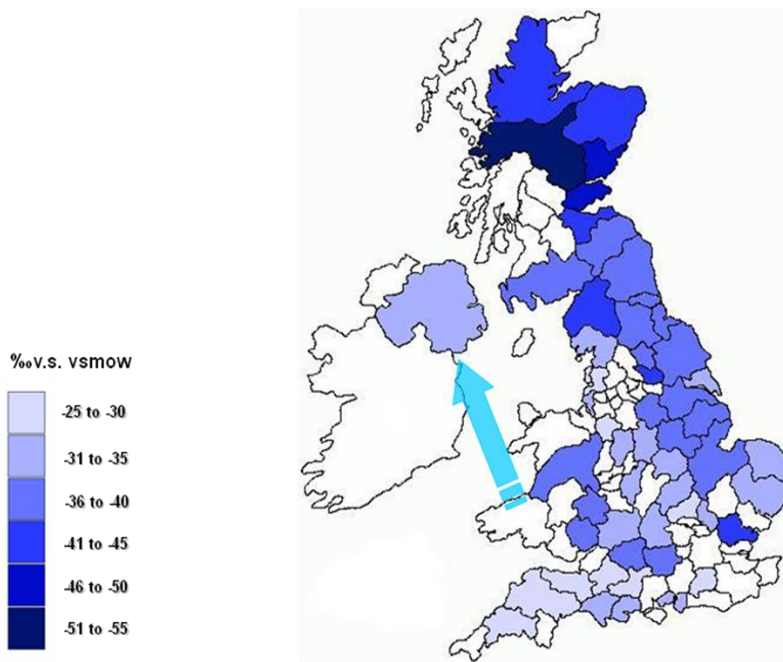


Abbildung 4: Verteilung der D/H Isotopenverhältnisse im Gewebewasser von Schweinefleisch

Diese Datenbank enthält bis heute mehr als 450 Referenzen und wurde nach einem umfangreichen Blindtest im Jahr 2012 in die Routinekontrolle (europäische Ausschreibung) überführt und bis heute von der Agroisolab GmbH betreut. Derzeit sind mehr als 700 Datensätze verfügbar. Des Weiteren wird derzeit eine englisch / europäische Rindfleischdatenbank entwickelt, die notwendigen Kartierung der englischen Betriebe sind schon abgeschlossen

In Deutschland hat KAT (Verein für kontrollierte und alternative Tierhaltungsform e.V.) eine umfangreiche Eier-Datenbank mit mehr als 1.000 Referenzen aus Europa auf Basis der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotope zur Überprüfung der Herkunft aufgebaut. Auch wurde unter der Federführung vom WWF und BMBF eine Herkunftsdatenbank für Elfenbein entwickelt.

Innerhalb von Deutschland wurden bis heute fünf Kompetenzzentren (Oldenburg, Münster, Würzburg, Freiburg, München) zur Herkunftsanalyse mithilfe der stabilen Isotope innerhalb der Untersuchungsämter aufgebaut.

Vergleichbarkeit der Daten und Fachkompetenz

Die Vergleichbarkeit der Messungen der Labore wird einerseits durch internationale Ringtests der IAEA (Internationale Atom Energie Agentur) als auch durch europäische Proficiency-Tests mindestens zweimal im Jahr gewährleistet. Zur weiteren Optimierung der Laborvergleichbarkeit hat die Agroisolab im Jahr 2012 einen regelmäßigen Vergleichstest in kurzen Zyklen von zwei Monaten initiiert. Daran nehmen derzeit neun nationale (inkl. der zuvor genannten staatlichen Labore) und sechs internationale Labore teil. Neben dem Gewebewasser stand in der Analyse ebenfalls das organisch gebundene Wasser im Fokus. Generell können Lager- bzw. Austrocknungseffekte insbesondere die Isotopenverhältnisse des Wassers negativ beeinflussen. In der BÖLN-Studie (Projekt Nr.: 02OE542) konnte aufgezeigt werden, dass die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse des Gewebewassers der Eier durch die Lagerung beeinflusst werden, die D/H Isotopenverhältnisse jedoch unverändert bleiben. Als Konsequenz werden von jedem Produkt ebenfalls die D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse der Organik als Gedächtnis des Wassers untersucht. Die Organik ist wesentlich konservativer und unterliegt entsprechend nicht den genannten Einflüssen.

4.2 Nutzung bekannter Verfahren und Schutzrechte

Die Isotopenverhältnisse der Bioelemente wurden mit verschiedenen Isotopenmassenspektrometern (IRMS) der Firmen Elementar (Isoprime) und NU-Instruments (Horizon) bestimmt. Vorgelagert werden durch Elementanalytoren (Hekatech, Carlo Erba) und Hochtemperatur-Pyrolysatoren (Blisotec) die notwendigen Messgase erzeugt. Die Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs im Wasser werden durch eine Equilibrierung (Multiflow, Elementar) ermittelt. In der Hochtemperaturpyrolyse wurde ein patentiertes Verbrennungsrohr der Agroisolab GmbH eingesetzt.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Mit folgenden Organisationen wurde im Rahmen des Vorhabens intensiv zusammengearbeitet:

- › Die Marketinggesellschaft GUTES AUS HESSEN e. V. (www.gutes-aus-hessen.de) unterstütze das Projekt bei der Akquisition von landwirtschaftlichen Betrieben, die sich für eine Probennahme zur Verfügung stellten.
- › Mit dem Regionalfenster e.V. (www.regionalfenster.de) wurden die Möglichkeiten diskutiert, das Wasserzeichen als Teil der Qualitätssicherung für Produkte zu implementieren, die mit einer Regionalauslobung versehen sind.
- › Mit dem Unternehmen Quant GmbH (www.quant-qs.de) wurde basierend auf den Erfahrungen mit dem Wasserzeichen die Idee „Isotrace“ für die Zielgruppe Unternehmen entwickelt.
- › Mit dem Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (www.lhl.hessen.de) wurde ein Praxistest durchgeführt, um die Eignung des Wasserzeichens für die Lebensmittelkontrolle zu erproben.
- › Die Kontrollstellen GfRS (www.gfrs.de) und Prüfverein (www.pruefverein.de) unterstützten das Vorhaben durch eine Beratung, wie das Wasserzeichen in die Prozesskontrolle integriert werden kann, sowie mit der Bereitstellung von Probematerial.

6 Eingehende Darstellung

6.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

6.1.1 Probennahme inkl. Standardisierung der Probennahme (FiBL)

Zeitraum, Umfang und Verteilung der Probennahme

Von Anfang August 2013 bis Ende März 2014 wurden im Projekt authentische Referenzproben (sowie Blindproben) von acht verschiedenen unverarbeiteten landwirtschaftlichen Produkten in Hessen gezogen (siehe Tabelle 1). Ein Ziel war es dabei, dass die Orte der Probennahme möglichst flächendeckend in ganz Hessen verteilt sind.

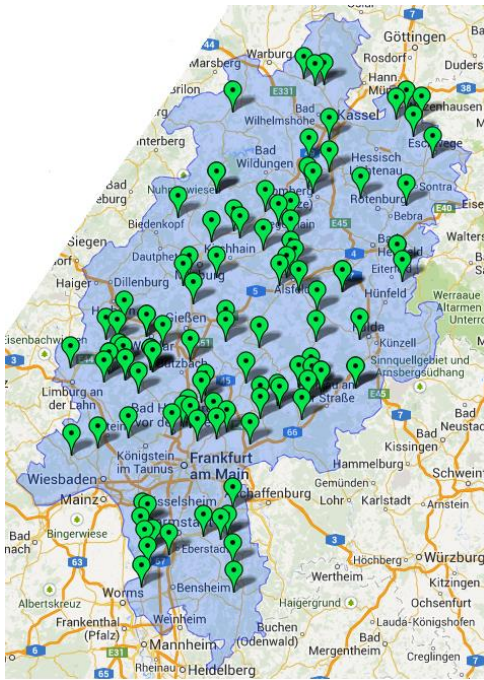


Abbildung 5: Standorte in Hessen, an denen Weizenproben genommen wurden.

Die Vor-Ort-Probennahme erfolgte sowohl durch Angestellte der FiBL Projekte GmbH wie auch durch externe Probennehmer. Alle Probennehmer wurden vorher intensiv geschult, um eine ordnungsgemäße und standardisierte Probennahme zu gewährleisten. Die Proben wurden so nah wie möglich am Produktionsort gezogen: direkt auf dem Feld (Weizen, Kartoffeln, Möhren, Äpfel); direkt im/am Stall (Eier, Milch); im Schlachthof (Rindfleisch, Schweinefleisch).



Abbildung 6: Probennahme auf dem Feld.

Dabei wurde die Vorgehensweise der Probennahme klar festgelegt, hier am Beispiel von Feldproben:

- › Gemeinsam mit Landwirt das Feld/Schlag aufsuchen, damit es zu keiner Verwechslung der Fläche kommt. Gemeinsam werden die Probennahmeformulare ausgefüllt.
- › Jeder Probenbeutel ist mit einer mehrstelligen Nummer eindeutig codiert. Die Beutel werden mit der Produktart (z.B. „Kartoffeln“), der Postleitzahl des Betriebes und der Betriebsnummer (intern für das Wasserzeichen-Projekt) beschriftet. Der Beutel wird mit Datum und Unterschrift des Probennehmers versehen. Auch das Formular wird vom Probennehmer unterschrieben.

- Für authentische Referenzproben sind Proben an vier verschiedenen Stellen des Feldes/Schlages vom Produkt zu entnehmen und als Einzelproben zu verpacken (4 Einzelproben zu je ca. 1 Liter lockeres Volumen). Die Proben werden in die bereitgestellten Probenbeutel verpackt und sicher verschlossen.
- Der Probennehmer trägt die genauen GPS-Koordinaten (Feldmittelpunkt) vom beprobten Feld/Schlag in das Formular ein. Die Koordinaten werden zur Kontrolle direkt mit dem GPS-fähigen Smartphone zusätzlich digital an die FiBL Projekte GmbH gesendet. Auf dem Feld werden auch Fotos (mit Datumsanzeige) in alle Richtungen und von einem ganzen Beutel (mit sichtbarer Beutelnummer) gemacht. Dies dient zur möglichen späteren optischen Identifizierung des Probenortes.



Probennahmeformular für authentische Fleisch-Referenzproben: _____
 Probe 1 / Probe 2 / Blind / Nur Blind: _____

Bitte deutlich schreiben:

Name/Organisation Probennahmer: **FiBL / FiBL Deutschland e.V.**

(Das ist "geometrische Daten und nur den Auftraggeber und die Koordinatenstelle beibehalten")

Betriebsname:	
Betriebsnr.:	
PLZ:	Wasserzeichen Betriebs-Nr.:
Sorten- / Ortschaft:	
Stellen-/Hausnummer:	
Telefon:	Mobiltelefon:
E-Mail* (optional):	

Tier-Art: Schwein Tier-Art: Blind

Cheraphon-Nr. (Kuhmarken-Nr.):	Cheraphon-Nr. (Schwein):
SWID-Nr.:	SWID-Nr.:
Schlagbezeichnung (Ortschaften):	447 Nr. (Name):

Beurteilungsort: Bio Konventionell

Ort der Probennahme:

<input type="checkbox"/> Dillenburg (Wald-Jungfermann Schicht und Zerkelweil)	DIL
<input type="checkbox"/> Ehrenbach (Oberwald Schlaghof Gesellschaft)	SBH
<input type="checkbox"/> Schwanau (Wald, Marbach AG)	SCW
<input type="checkbox"/> Fuld (Hofmarkische Barchstein lada)	FUL
<input type="checkbox"/> Hesse (Hofmarkische Wald und Fleisch Hesse AG)	HES
<input type="checkbox"/> Marburg (Schlachhof Marburg)	MAR
<input type="checkbox"/> Marburg	MAR

Probennahm-Nr.: **243** _____

Datum/Ort der Probennahme: _____ Foto Cheraphon und Beutel:

Unterschrift Probennahmer: _____ Unterschrift Schichtleiter: _____

Paket versandt am: _____ Paket ID: _____

FiBL Wasserzeichen Projekt, am 20.08.13 Seite 1

Abbildung 7: Die Weizenähren werden direkt auf dem Feld in Probenbeutel verpackt.

Abbildung 8: Probennahmeformular

Die standardisierten Probenformulare enthalten unter anderem die Kontaktdaten des Landwirts, Informationen zu Probenart (Produkt, biologische oder konventionelle Anbauweise, Sorte etc.), genauer Ort der Probennahme (Adresse, Schlagbezeichnung und GPS-Koordinaten), normale Rückverfolgbarkeit der Ware (z.B. KAT-Nummer bei Legehennenbetrieben oder Ohrmarken-Nummer bei Rinderbetrieben), Identifikation der Proben (jeder Probenbeutel hat eine einmalig vorkommende Codierung, sowie jeder Betrieb hat eine einmalig vorkommende projektinterne Betriebsnummer). Der jeweilige Probennehmer ist namentlich auf dem Formular eingetragen und muss die korrekt erfolgte Probennahme persönlich unterschreiben. Darüber hinaus wurde zur Sicherheit des Probenversands zum Labor die Paket-Informationsnummer und das Versanddatum notiert.

Alle Daten von der Probennahme wurden, neben der analogen Ordnerablage der Formulare, in eine Excel-Datenbank eingetragen.

6.1.2 Analytik des Referenzmaterials (Agroisolab)

Insgesamt wurden 1298 Agrarprodukte sowie tierische Produkte untersucht. Der Projektstart im Jahr 2013 hat sich über das Frühjahr verzögert. Erst am 30.7.2013 konnten wir mit einer Zustimmung zu einem vorzeitigen Maßnahmenbeginn starten, um noch die Referenzproben für den Weizen einholen zu können. Dies war für die Kirschen Anfang August nicht mehr möglich. Dieser Wegfall einer Produktgruppe hat jedoch nicht zu einer verminderten Probenzahl geführt, da in anderen Produktgruppen mehr Proben gezogen wurden, wie im Antrag geplant.

Tabelle 1: Art und Anzahl der untersuchten Referenzproben im „Wasserzeichen“ Projekt

Art	Anzahl	Proben in Analyse	Bemerkung
Weizen	99	396	Feldproben: 4x Probenstandorte
Eier	38	152	4 Einzelproben aufgearbeitet
Möhren	21	84	Feldproben: 4x Probenstandorte
Äpfel	49	196	Feldproben: 4x Probenstandorte
Fleisch	101	202	2 Einzelproben aufgearbeitet
Kartoffeln	67	268	Feldproben: 4x Probenstandorte
Soja	11	44	Feldproben: 4x Probenstandorte
Milch	99	99	

Insbesondere bei den Agrarprodukten wurden teilweise von den jeweiligen Feldern bis zu vier Referenzen analysiert. Neben dem Aufbau der länderspezifischen Differenzierung (Hessen) mit den stabilen Isotopen konnte damit ebenfalls der Kenntnisstand über die Feldvariation erweitert werden. Diese Information ist insbesondere für einen Feldabgleich von wesentlicher Bedeutung, da es innerhalb eines Feldes zu Variation kommen kann, die als Fehler missinterpretiert werden können.

In der Regel sind Variationen als Fehler eher gering einzuschätzen, so lagen am Beispiel der D/H Isotopenverhältnisse 90 Prozent der Feldproben des Weizens innerhalb des doppelten (2σ) Vertrauensbereichs der Methode.

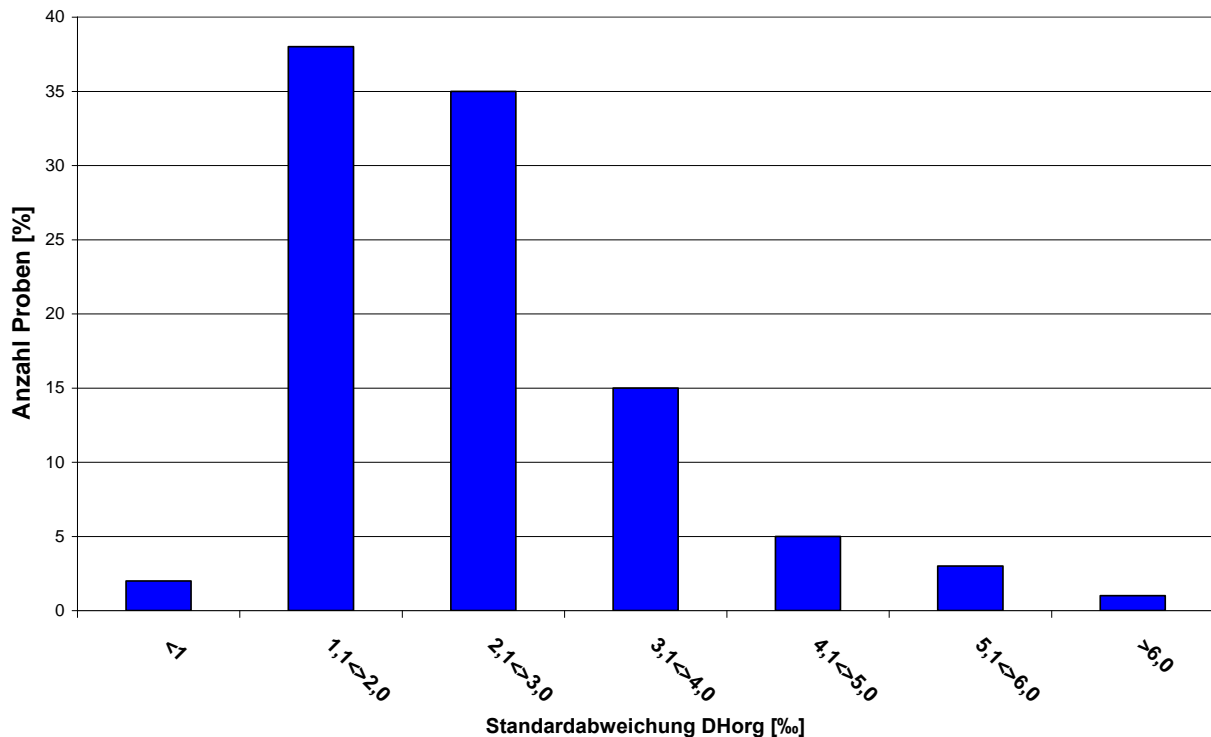


Abbildung 9: Variation der D/H(org.) im Weizenfeld (4 Probenstandorte).

Der Fokus in der Isotopenuntersuchung war auf die Isotopenverhältnisse des Wassers (Sauerstoff und Wasserstoff) gerichtet. Insbesondere die D/H Isotopenverhältnisse des Gewebewassers wasserhaltiger hessischer Agrarprodukte weisen dabei in Äpfeln (-48,9 +/- 3,9 ‰), Karotten (-46,8 +/- 9,9 ‰) und Kartoffeln (-51,2 +/- 4,6 ‰) im Mittel sehr ähnliche Werte auf, sodass dieser D/H Isotopenwert von ca. -50 ‰ als Kennzeichen für eine Herkunft aus Hessen genutzt werden kann. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser drei Produkte ist davon auszugehen, dass andere Agrarprodukte (z.B. Zwiebeln) ebenfalls diese D/H-Isotopenwerte abbilden werden. Die D/H Isotopenverhältnisse des Gewebewassers erlauben es damit, ausländische Produkte wie Äpfel aus Tirol (D/H im Mittel: ca. -60 ‰), Kartoffeln aus Frankreich (D/H im Mittel: -35 ‰) oder Karotten aus Italien (D/H im Mittel: ca. -27 ‰) zu differenzieren.

Die regionalen Variationen der D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse sind in diesen Produkten jedoch unterschiedlich ausgeprägt. So weisen Äpfel nur eine geringe regionale Variation auf, was sich schon in der Standardabweichung der untersuchten Referenzen von +/- 3,9 ‰ widerspiegelt.

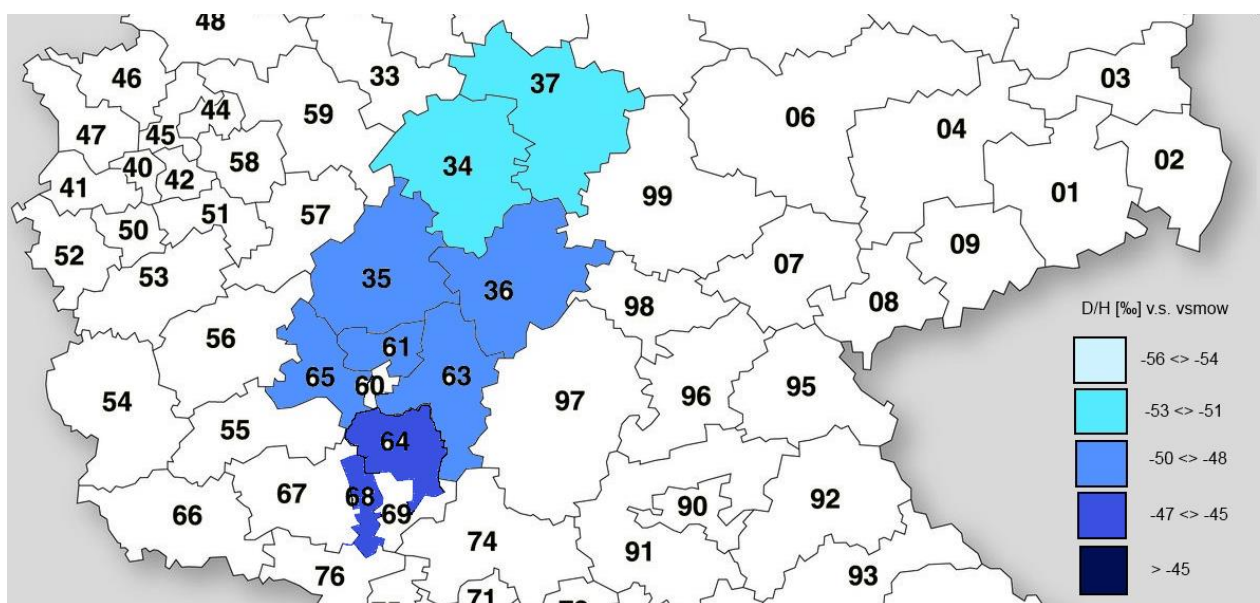
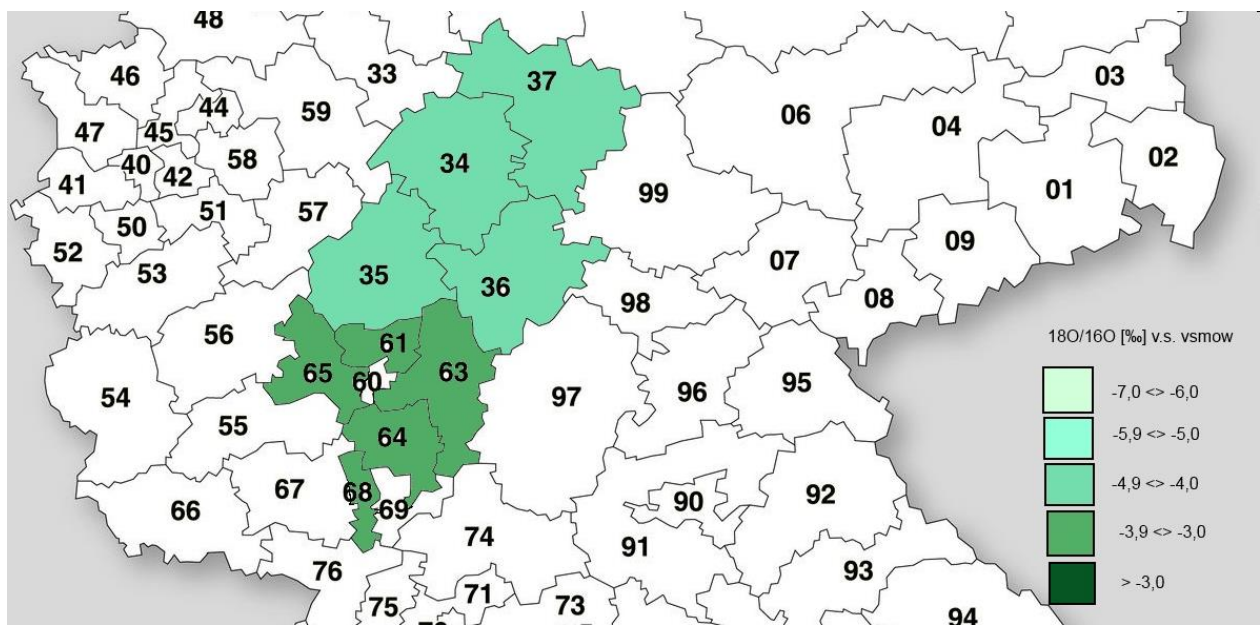


Abbildung 10: Verteilung der Isotopenverhältnisse von Äpfeln in Hessen.

Einerseits ist eine geringe Variation hilfreich, die großräumige Region / Bundesland Hessen signifikant abzugrenzen. Andererseits bietet dies kaum Möglichkeiten kleinräumige Differenzierungen durchzuführen. Eine größere Variation ist dabei bei Karotten und Kartoffeln gegeben, sodass dies zu einer kleinräumigen Differenzierung von Hessen genutzt werden kann.

Diese Unterschiede in den Produkten sind unter anderem auf destillative Effekte / Fraktionierungen zurückzuführen und spiegeln sich damit ebenfalls in spezifischen Korrelationslinien der D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse wider (Dunbar et al., 1983). Interessanterweise können diese Korrelationsunterschiede auch als Herkunfts-differenzierung genutzt werden, wie es in den ersten Untersuchungen von Praxisproben belegt wurde. Außerdem ist ebenfalls die Tiefe der Wurzelregionen zu berücksichtigen. Bäume weisen als Tiefwurzler eher die Isotopensignaturen des Grundwassers wider. Das Grundwasser spiegelt

dabei den Durchschnittswert der Niederschläge des Jahres wider. Zusammenfassend sind diese Isotopenverhältnisse in Hessen sehr ähnlich. Lediglich eine geringe Anreicherung liegt in südwestlicher Richtung vor, was in allen Produkten nachzuweisen war.

Eine großräumigere Herkunft eines Produktes ermöglicht es weiterhin Differenzierung mit diesen D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen durchzuführen. So weist die südlichere Bodenseeregion im Grundwasser deutlich abgereicherte D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ auf.

In ersten Praxisüberprüfungen mit Äpfeln waren deshalb die Isotopenunterschiede im Gewebewasser der Äpfel hinreichend geeignet, eine Differenzierung von Äpfeln der Bodenseeregion zu hessischen Äpfeln durchzuführen.

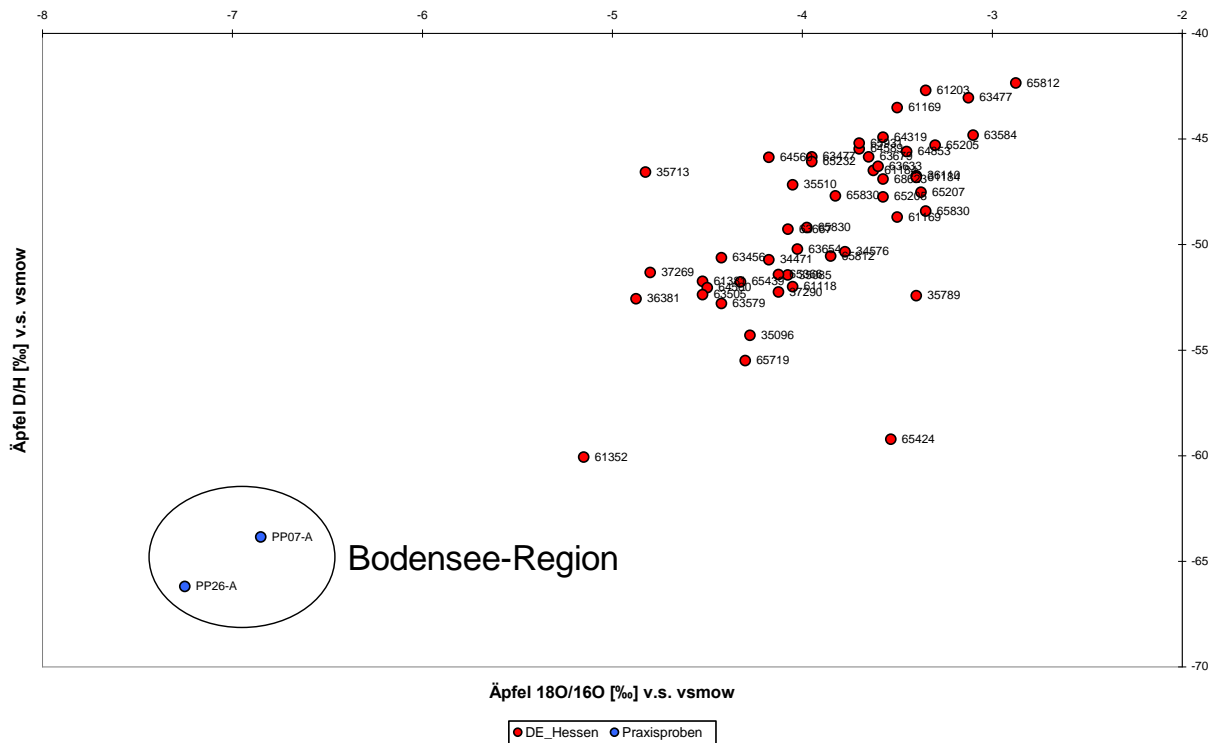


Abbildung 11: Vergleich der Isotopenverhältnisse von Äpfel (Hessen und Bodenseeregion).

Allgemein ist in allen untersuchten Produkten ein Trend zu erkennen, dass sich die Isotopenverhältnisse des Wassers in nordöstlicher Tendenz abreichern.

Sonderfall Weizen und Soja

Bei zwei Agrarprodukten (Weizen, Soja) konnte nicht auf Signaturen des Gewebewassers zurückgegriffen werden. Sie enthielten durch Trocknung nur noch eine Restmenge von Gewebewasser. Zudem ist durch die Trocknung ein Isotopenfraktionierungseffekt wahrscheinlich. Entsprechend ist das Wasser nicht nur applikativ schwer abzutrennen sondern spiegelt durch die Trocknung eine ungenügende Herkunftsinformation wider. Aufgrund der geringen Gewebewassermenge in Getreide und Soja und zum Ausschluss möglicher Fraktionierungseffekte durch Trocknung wurde in den Weizen- und Sojaprobe auf die D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse der Organik nur als sekundäre Information zurückgegriffen.

Diese D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse der Organik spiegeln zwar die Isotopenverhältnisse des Wassers wider, aufgrund der biochemischen Fraktionierungseffekte ist diese Signatur allerdings verwässert. Entsprechend ist der regionale Trend nur noch vermindert vorhanden.

Dennoch ermöglichen es diese Isotopenverhältnisse der Organik weiterhin länderspezifischen Differenzierungen in den D/H Isotopenverhältnissen von Kohlenhydraten z.B. des Weizens als auch in den D/H Isotopenverhältnissen des Fettes zu gewährleisten.

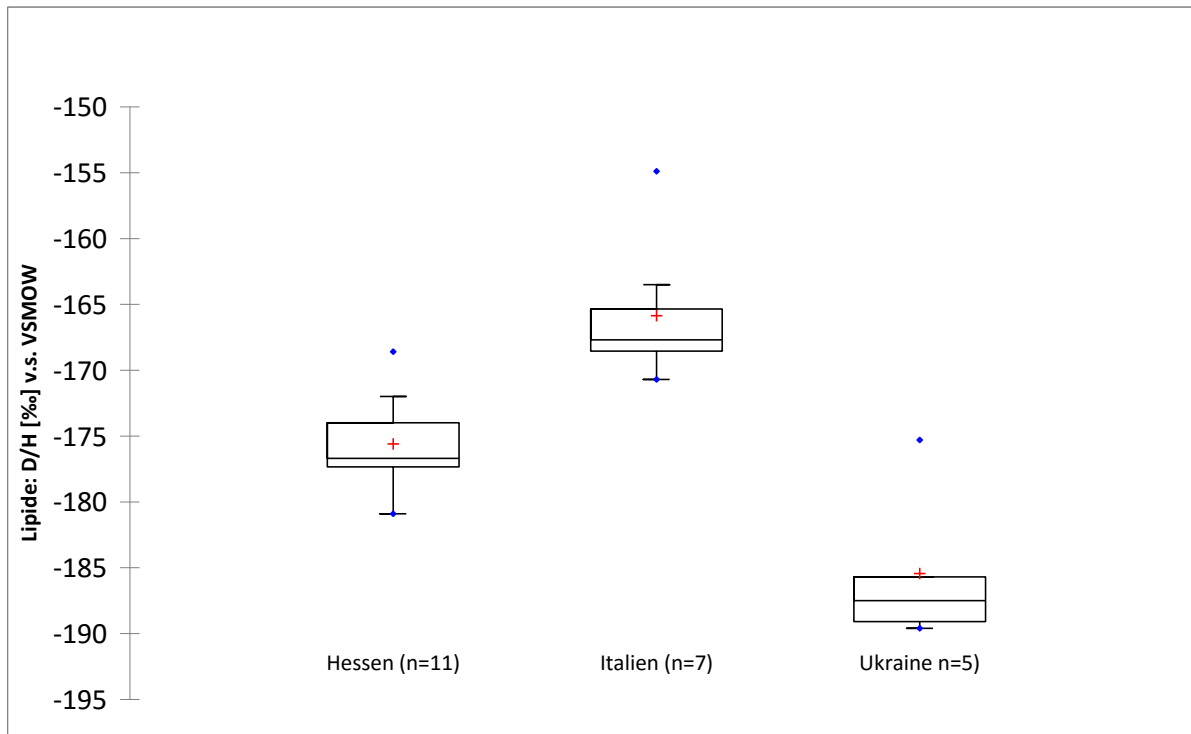


Abbildung 12: Vergleich der D/H Isotopenverhältnisse der Lipide von Soja aus Hessen mit Referenzen aus Italien und der Ukraine.

Werden alle Isotopenverhältnisse der Bioelemente zur Differenzierung eingesetzt, also Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel (= COHNS), so ist eine feldgenaue Differenzierung möglich, wie am Beispiel von Karotten dargestellt werden kann. In allen tierischen Produkten (Hühnereier, Schweinefleisch, Rindfleisch) konnte wiederum auf die D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse des Gewebewassers zurückgegriffen werden.

Da die Isotopenverhältnisse des Gewebewassers überwiegend durch das Trink- bzw. in der Regel durch das Grundwasser vorgegeben werden (Bryant et al 1995), sind in tierischen Produkten wie Hühnereiern ähnliche Ergebnisse zu erwarten, wie die Wassersituation vorgibt. So weisen die Hühnereier ebenfalls nur eine geringe Anreicherung in südöstlicher Richtung in den D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen auf. Mit einem D/H Isotopenwert im Mittel von -44,5 ‰ und einer Standardabweichung von +/- 4,1 ‰ ist die Region Hessen damit ebenfalls gut einzugrenzen. Nahezu identische Isotopenverhältnisse bzw. eine ähnliche Tendenz liegen ebenfalls in der hessischen Milch vor.

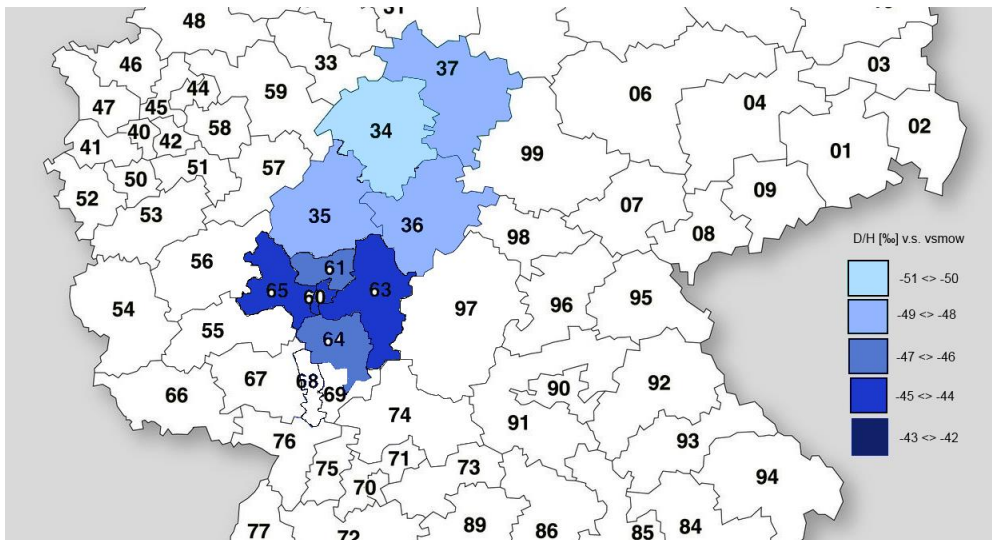


Abbildung 13: Regionale Verteilung der D/H Isotopenverhältnisse von Milch in Hessen.

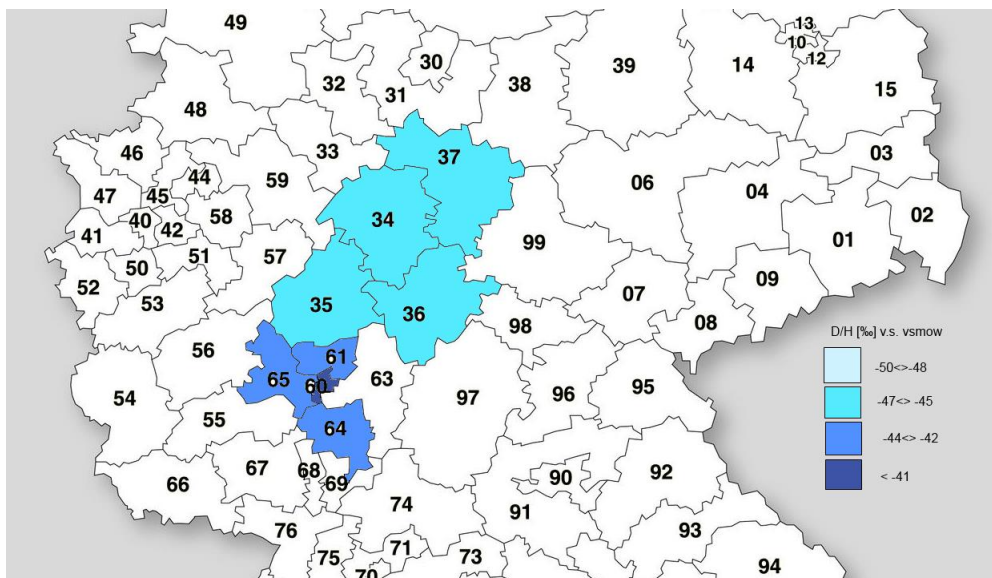


Abbildung 14: Regionale Verteilung der D/H Isotopenverhältnisse von Eiern in Hessen.

Dies ermöglicht die Abgrenzung von verschiedenen anderen Regionen / Ländern wie z.B. von Hühnereiern aus Frankreich. Die Hühnereier aus Frankreich weisen in der Regel angereicherte D/H Isotopenverhältnisse auf. Diese Anreicherung ist hinreichend signifikant, um eine Trennung von hessischen Hühnereiern zu gewährleisten. Dagegen weisen die Isotopensignaturen der österreichischen Hühnereier in der Regel abgereicherte D/H Isotopensignaturen auf, jedoch können Überlappungen mit der hessischen Verteilung nicht vollständig ausgeschlossen werden.

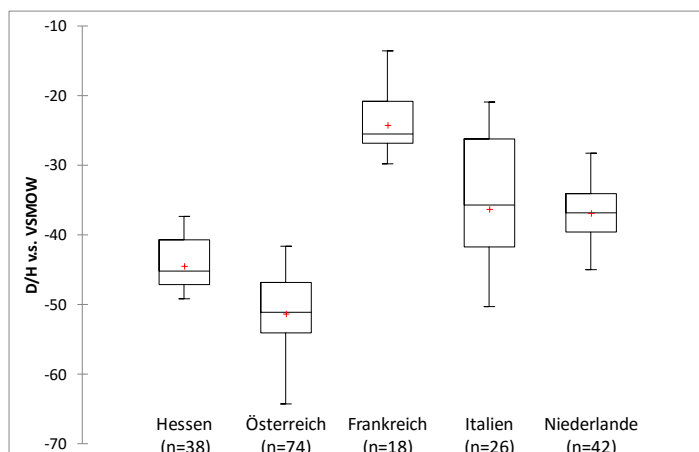
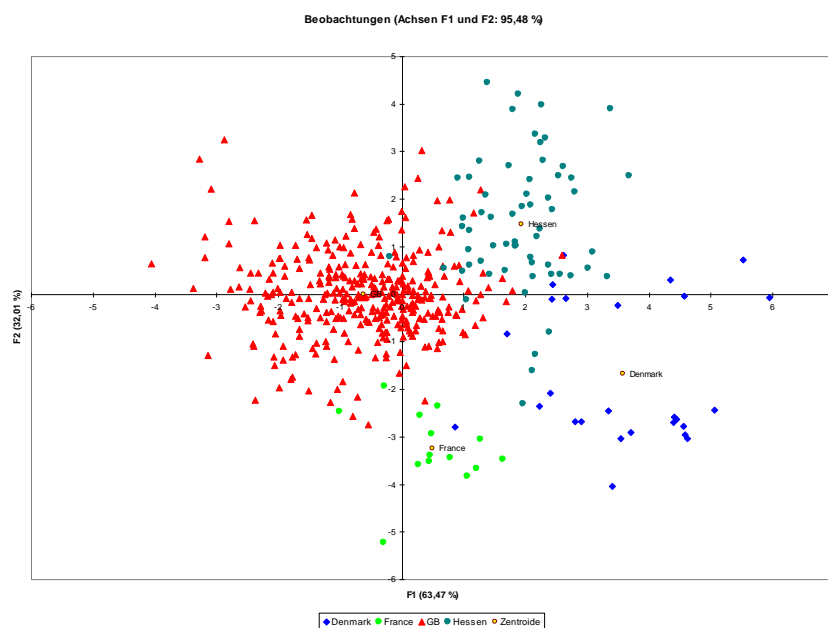


Abbildung 15: Vergleich der D/H Isotopenverhältnisse von hessischen Hühnereier mit Referenzen verschiedener europäischer Regionen (Auszug aus KAT-Datenbank).

Derartige Überlappungen sind ebenfalls für niederländische und italienische Hühnereier gegeben. Entsprechend ist es notwendig bei fehlender Signifikanz die Analytik der Isotope auf die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelisotopenverhältnisse zu erweitern. Diese spiegeln die Signaturen des Futters im Hühnerei wider. Aufgrund unterschiedlicher Fütterungsstrategien bzw. anderer Futterherkünfte ist es damit ebenfalls möglich gute und großräumige Länderdifferenzierungen mit allen stabilen Isotopen der Bioelemente (COHNS) in tierischen Produkten zu gewährleisten. Dies kann im Vergleich von hessischem Schweinefleisch mit Referenzen aus der BPEX-Datenbank (UK) entsprechend aufgezeigt werden.



von \ nach	Denmark	France	GB	Hessen	Gesamtwert	% korrekt
Denmark	19	0	2	5	26	73,08%
France	0	13	1	0	14	92,86%
GB	0	0	350	4	354	98,87%
Hessen	4	0	8	50	62	80,65%
Gesamtwert	23	13	361	59	456	94,74%

Abbildung 16: Diskriminanzanalyse der Isotopensignaturen (COHNS) von Schweinefleisch aus Hessen (n=62) mit verschiedenen europäischen Referenzen (456 Proben getestet).

Auf einen Blick

- › Analysiert wurden 1298 Proben von acht Produktgruppen (Gemüse, Fleisch, Eier, Hülsenfrüchte, Getreide, Milch)
- › Von ein und demselben Standort/ Schlag wurden jeweils vier Proben analysiert (außer bei Fleisch 2, bei Milch 1)
- › Der Fokus lag auf der Analyse von Wasserstoff (D/H Isotopenverhältnisse) und Sauerstoff ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) des Wassers.
- › Bei Äpfeln, Kartoffeln und Karotten liegen die Analysewerte alle in einem relativ engen Bereich. Deshalb kann man davon ausgehen, dass bei weiteren Gemüsesorten (wie z.B. Zwiebeln) ähnliche Werte auftreten. Die Referenzwerte eignen sich gut, um Ware aus Hessen der verschiedensten Gemüsesorten gegenüber Ware aus anderen Teilen Deutschlands bzw. dem Ausland abzugrenzen.
- › Die Analysewerte von Äpfeln aus unterschiedlichen Regionen in Hessen weisen relativ ähnliche Werte auf. So ist es zwar problemlos möglich, Äpfel, beispielsweise aus der Region Bodensee gegenüber hessischen Äpfeln zu differenzieren. Es ist hingegen schwer möglich Äpfel aus unterschiedlichen Regionen Hessens zu differenzieren.
- › Bei Kartoffeln und Karotten ist die Variationsbreite der Analysewerte weiter gestreut als bei Äpfeln. Insofern eignet sich die Stabil-Isotopen-Analyse hier auch zur Unterscheidung von Gemüse aus unterschiedlichen Regionen in Hessen. Andere Bundesländer oder ausländische Ware sind ebenso eindeutig zu identifizieren.
- › Der Wassergehalt von Weizen und Soja ist gering. Deshalb wird in diesem Fall auf das D/H Isotopenverhältnis von Kohlenhydraten (Weizen) oder Fett (Soja) zurückgegriffen. Mit den gewonnen Werten ist wiederum ausländische Ware oder Ware aus anderen Regionen als Hessen gut zu differenzieren.
- › Tierische Produkte (Fleisch, Eier, Milch) werden über das Gewebewasser analysiert. Die gewonnen Werte sind gegenüber manchen anderen Regionen eindeutig abgrenzbar, gegenüber anderen kann es hingegen Überlappungen geben. Bei fehlender Signifikanz der Analytik kann noch auf die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelisotopenwerte untersucht werden. Diese spiegeln die Signaturen des Futters im Hühnerei bzw. in der Milch oder dem Fleisch wider.

6.1.3 Praxis- und Blindproben tests

Probennahme, - kauf, -organisation und –versand (FiBL)

Um die Aussagekraft der Referenzproben zu testen, wurden insgesamt 264 Blindproben der Produkte Äpfel, Möhren, Soja, Eier, Milch, Schweinefleisch, Kartoffeln, Rindfleisch und Weizen an das Labor gesendet. Die Proben waren codiert und damit anonymisiert, sodass das Labor keine Kenntnis über die Herkunft der Proben hatte. Die Blindproben waren von unterschiedlichster Herkunft:

- › Proben die durch die FiBL-Probennehmer im Rahmen der Referenzprobennahme gezogen wurden, jedoch zu diesem späteren Zeitpunkt codiert an das Labor gingen,
- › Proben der beiden Kontrollstellen GfRS und Prüfverein,
- › Proben, die von Verarbeitungsunternehmen zur Verfügung gestellt wurden.

Die Blindproben wurden jeweils mit einer der nachfolgenden Fragestellung an das Labor gesendet: Gibt es Zweifel, dass die Probe...aus Hessen stammt, aus der PLZ-Region XY stammt oder vom Betrieb XY stammt?

Zusätzlich wurden im Lebensmitteleinzelhandel 27 Handelsprodukte (Äpfel, Apfelsaft, Kartoffeln, Möhren, Möhrensaft, Milch, und Schweineschinken), eingekauft, die laut Kennzeichnung aus Hessen stammten. Die Produkte wurden neu verpackt und anonymisiert an das Labor geschickt mit der Fragestellung ob es Zweifel daran gibt, dass die Produkte aus Hessen stammen.



Abbildung 17: Handelsprodukte, die für den Praxistest eingekauft wurden.

6.1.4 Analytik der Blindproben (Agroisolab)

Das Labor erhielt nur anonymisierte Blindproben, die auf drei verschiedenen Fragestellungen aus der Praxis geprüft wurden.

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Großräumige Differenzierung: | Stammt die Probe aus Hessen. |
| 2. Regionale Differenzierung: | Stammt die Probe aus der Region, z.B. PLZ: 35XXX |
| 3. Kleinräumige Differenzierung: | Ist die Probe vom Feld / Betrieb |

Zur Eingrenzung der regionalen Differenzierung wurde das Bundesland Hessen mithilfe der Postleitzahlenregionen charakterisiert, das heißt, die Aufteilung erfolgte auf Basis der großräumigen zweistelligen Postleitzahlenteilung, z.B. 35XXX.

Zur Großräumigen Differenzierung wurden im Wesentlichen nur die Isotopenverhältnisse des Wassers im Gewebewasser bzw. in der Organik genutzt. In der kleinräumigen Differenzierung wurden weiterführend ebenfalls die weiteren Isotope der Bioelemente von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel hinzugezogen. Dies war notwendig, da zum Teil sehr kleinräumige Herkünfte vorlagen, sodass die großräumigen Trennfaktoren des Wassers (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) nicht mehr ausreichend waren, jedoch die weiteren Signaturen wie Kohlenstoff (Klima, Pflanzenart), Stickstoff (Düngung) und Schwefel (Geologie) als zusätzliche Parameter zur Differenzierung genutzt werden konnten.

In der regionalen Differenzierung bestand weiterhin der Fokus auf den großräumigen Trennsignaturen des Wassers (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Jedoch wurden insbesondere die geologischen

Parameter zu weitergehenden Differenzierungen hinzugezogen. Die Spinnennetzgrafik zeigt zum Beispiel die fünf verschiedenen Isotopensignaturen in Milch. Aufgrund der engen geografischen Herkunft aus den PLZ Regionen 34393 und 35066 ist eine Differenzierung der Milchproben mit den Isotopen des Wassers (D/H, ^{18}O) nicht möglich. Jedoch weisen die Futterparameter (^{34}S , ^{15}N , ^{13}C) signifikante Unterschiede auf, die zur Unterscheidung bzw. Zuordnung genutzt werden können.

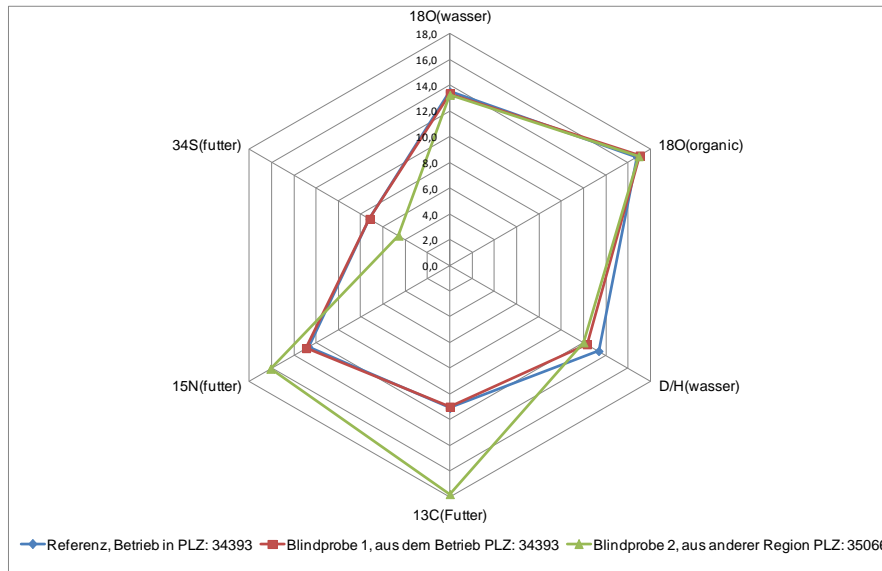


Abbildung 18: Spinnennetzgrafik - fünf verschiedene Isotopensignaturen in Milch.

Die Aufarbeitung und Messung der Blindproben wurde mit den gleichen Applikationen und Arbeitsvorschriften wie die Referenzen durchgeführt. Die abschließende Bewertung erfolgte nicht auf Basis der Angabe von Differenzierungswahrscheinlichkeiten, sondern die Blindtestbewertung wurde verschärft durch die Angabe direkter JA / NEIN Aussagen vollzogen.

6.1.5 Auswertung und Interpretation

Nach Übermittlung der Untersuchungsergebnisse für die Blindproben und einer Interpretation des Labors, wurde das Ergebnis mit den zu den Blindproben hinterlegten Informationen abgeglichen. Dabei wurden folgende Einstufungen vorgenommen:

- „Richtig Positiv“: Die Herkunft der Probe stammt mit der in der Frage angegebenen Herkunft (Hessen, PLZ XXX oder Betrieb XY) überein und das Untersuchungsergebnis ergab keine Zweifel an dieser Herkunft.
- „Richtig Negativ“: Die Herkunft der Probe stammt mit der in der Frage angegebenen Herkunft (Hessen, PLZ XXX oder Betrieb XY) nicht überein und das Untersuchungsergebnis ergab einen Zweifel an der angegebenen Herkunft.
- „Falsch Positiv“: Die Herkunft der Probe stammt mit der in der Frage angegebenen Herkunft (Hessen, PLZ XXX oder Betrieb XY) überein und das Untersuchungsergebnis ergab einen Zweifel an dieser Herkunft.

› „Falsch Negativ“: Die Herkunft der Probe stammt mit der in der Frage angegebenen Herkunft (Hessen, PLZ XXX oder Betrieb XY) nicht überein und das Untersuchungsergebnis ergab keinen Zweifel an dieser Herkunft.

Die Fragestellungen für das Labor lassen sich in drei Bereiche gliedern: Großräumige Differenzierung, regionale Differenzierung und Betriebsprüfung.

Großräumige Differenzierung

Ziel dieser Prüfung war die Fragestellung, wie verlässlich das Bundesland Hessen mit der Stabil-Isotopen-Methode charakterisiert werden kann. Dazu wurden neben authentischen Blindproben aus Hessen (Richtig Positiv / Falsch Positiv) ebenfalls andere Bundesländer unter der Deklaration Hessen geprüft (Richtig Negativ / Falsch Negativ). Ebenfalls wurden ausländische Produkte mit der Deklaration Hessen eingebunden (Richtig Negativ / Falsch Negativ). Zusammenfassend lagen entsprechend folgende Prüfungsschemata vor:

- › Es lagen Proben mit korrekter hessischer Herkunftsangabe vor.
- › Es lagen Proben mit falscher hessischer Herkunftsangabe aus anderen Bundesländern vor.
- › Es lagen Proben mit falscher hessischer Herkunftsangabe ausländischer Herkunft vor.

In der nachfolgenden Tabelle wird die Auswertung der Blindproben tests dargestellt. Insbesondere die Gesamtprozentzahl der korrekten und falschen Aussagen ist hier zu betrachten.

Tabelle 2: Auswertung Blindproben tests

Produkt	Anzahl der Proben	Herkunft		Bewertung des Labors korrekt			Bewertung des Labors falsch		
		BRD	Ausland		Richtig Positiv	Richtig Negativ		Falsch Positiv	Falsch Negativ
				%	Absolut	Absolut	%		
Eier	6	5	1	100	4	2	0	0	0
Apfel	9	9	0	82	9	0	8	0	1
Milch	5	5	0	80	3	1	20	1	0
Rindfleisch	3	3	0	67	0	2	23	0	1
Kartoffel	17	12	5	65	6	5	35	3	3
Schweinefleisch	4	5	0	50	1	1	50	0	2
Karotten	7	4	3	43	1	2	57	1	3
Weizen	9	8	1 (Luxemburg)	44	0	4	56	0	5

Eine Herkunftsbestimmung des Bundeslandes Hessen ist insbesondere für Hühnereier jederzeit möglich. Auch die weiteren Produkte von Apfel bis Schweinefleisch zeigen insbesondere in der Detailanalyse sehr hohe Differenzierungsgüte. So lag bei Schweinefleisch (2x) und Rindfleisch (1x) Karotten (1x) und Kartoffel (1x) die Fehlbewertung daran, dass die niedersächsische Herkunft dieser Proben nicht erkannt wurde. Es ist entsprechend davon auszugehen, dass das Bundesland Niedersachsen im Einzelfall gegebenenfalls ähnliche Werte wie Hessen aufweisen kann. Die beiden Blindproben Rind- und Schweinefleisch aus Bayern konnten sicher erkannt werden.

Eine ausländische Herkunft, insbesondere Kartoffel und Karotten aus Israel (2x als Blindprobe vorhanden), konnte jederzeit testiert werden. Lediglich die Karottenprobe aus Italien wurde nicht als auffällig testiert. Dies ist möglich, da insbesondere die nördliche Region von Italien ähnliche Isotopenverhältnisse aufweisen kann wie Hessen.

Insgesamt zeigt dieser Kenntnisstand das eine Differenzierung von Produkten innerhalb des Bundesgebietes einerseits möglich ist (Schweine- Rindfleisch aus Bayern) jedoch dies umfangreiche Referenzkarten voraussetzt, sodass mögliche Überlappungen von ähnlichen Signaturen angrenzender Bundesländer erkannt werden können. Die Differenzierungsmöglichkeiten können entsprechend in einer Guideline zusammengefasst werden. So konnten z.B. unter Berücksichtigung des Kenntnisstandes von Weizen insbesondere die nördlicheren Regionen NRW (2x), Mecklenburg-Vorpommern (1x) und Niedersachsen (1x) sicher von der Analytik im Blindtest falsifiziert werden. Jedoch zeigen die südlichen bzw. östlichen Regionen: Rheinland-Pfalz (2x), Baden-Württemberg (1x) und Brandenburg (1x) derzeit keine Differenzierungsmöglichkeit für hessische Proben. Interessanterweise zeigt sich hierin die Gliederung der Wasserisotopenverhältnisse von Deutschland. Gemäß der Hauptwindrichtung von Nordwest nach Südost, sind abgereicherte $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Grundwasser zu finden (Fürstel 1982). Als Faustregel verbleibt, dass die Differenzierungswahrscheinlichkeit steigt, sofern eine entferntere Herkunft vorliegt.

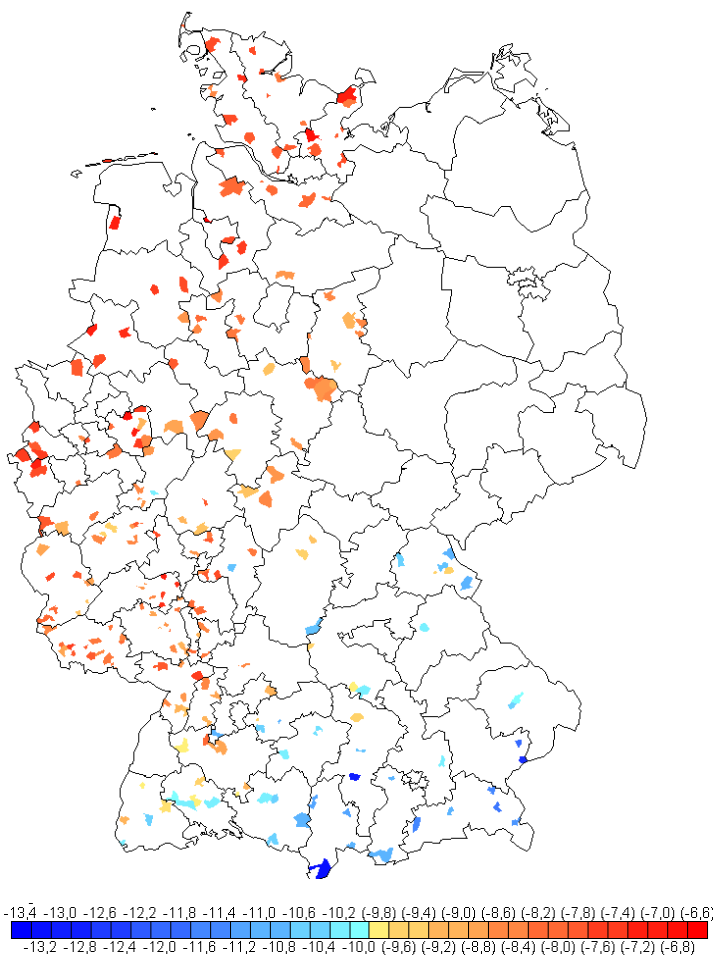


Abbildung 19: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Grundwasser von Westdeutschland.

Sehr erfreulich ist insbesondere die sehr niedrige Rate der Falsch-Positiv-Entscheidungen des Labors. Lediglich fünf von 62 Proben wurden nicht richtig bewertet. Insbesondere bei den drei Kartoffeln war das Labor dabei unschlüssig und verwendete keine JA / NEIN Aussagen sondern die Aussage „untypisch für Hessen“, was jedoch als Falsch-Positiv-Fehler gewertet werden musste. Daraus folgernd kann vermutet werden, dass ein höherer Referenzdatensatz die Bewertung noch verbessern würde.

Regionale Differenzierungen

Ziel dieser Prüfung war die Fragestellung, wie verlässlich verschiedene Postleitzahlenregionen innerhalb eines Bundeslandes mit der Stabil-Isotopen-Methode charakterisiert werden können. Das Prüfungsmuster von der großräumigen Differenzierung wurde entsprechend erweitert, das heißt:

- › Es lagen Proben mit korrekten hessischen PLZ-Angaben vor.
- › Es lagen Proben mit falschen hessischen PLZ-Angaben aus anderen PLZ-Regionen von Hessen vor.
- › Es lagen Proben mit falscher hessischer PLZ-Angabe aus anderen Bundesländern vor.
- › Es lagen Proben mit falscher hessischer PLZ-Angabe ausländischer Herkunft vor.

In der nachfolgenden Tabelle wird die Auswertung der Blindproben tests dargestellt. Insbesondere die Gesamtprozentzahl der korrekten und falschen Aussagen ist hier zu betrachten. Im regionalen Test wurde überwiegend mit Fehldeklaration innerhalb von Hessen gearbeitet. Entsprechend wird in der Tabelle die Herkunft aus BRD und Ausland zusammengefasst.

Tabelle 3: Auswertung des Blindtests mit der Fragestellung: Herkunft aus der PLZ-Region?

Produkt	Proben-anzahl	Herkunft		Bewertung des Labors korrekt			Bewertung des Labors falsch		
		Hessen	BRD / Ausland	Richtig Positiv [Absolut]	Richtig Negativ [Absolut]	Gesamt [%]	Falsch Positiv [Absolut]	Falsch Negativ [Absolut]	Gesamt [%]
Eier	6	6	2	4	2	100	0	0	0
Fleisch (Rind)	4	4	0	2	2	100	0	0	0
Fleisch (Schwein)	3	3	0	2	1	100	0	0	0
Milch	16	16	0	7	5	75	0	4	25
Karotten	8	8	0	1	5	75	1	1	57
Kartoffel	20	17	3	6	6	60	1	7	40
Weizen	10	8	2	5	1	60	0	4	40
Apfel	13	13	0	5	2	54	2	4	46

Auffällig ist, dass sich trotz größerer Anzahl von Testproben aus Hessen - insbesondere aus anderen Postleitzahlenregionen – die Differenzierungsgüte nicht verschlechtert, sondern sogar noch ansteigt. So sind die tierischen Produkte wie Eier, Rindfleisch, Schweinefleisch und Milch aber auch Karotten regional gut zu überprüfen.

Ebenfalls ist die Fehlerrate bei einer Falsch-Positiv-Bewertung (Korrekte Herkunft, jedoch falsifiziert die Stabil-Isotopen-Analytik diese Herkunft) sehr gering und nur bei Äpfeln insgesamt hoch (sechs Fehler).

Die hohe Fehlerrate bei dem Produkt Äpfel war schon durch die Signaturen der Referenzäpfel abzuleiten. Es lagen kaum signifikante Differenzierungsmerkmale innerhalb der Regionen vor, sodass sich diese fehlende Möglichkeit negativ in diesem regionalen Blindtest auswirkt.

Durchaus ausbaufähig sind die Möglichkeiten innerhalb der Überprüfung der Weizenproben. So wurden beispielsweise Mischungen der korrekten Region und einer anderen hessischen Region geprüft. Die 50-Prozent-Mischung wurde in beiden Fällen korrekt falsifiziert andererseits eine 80 / 20 Proben-Mischung (80 Prozent korrekt aus der Region) noch richtig zur Region zugeordnet.

Insgesamt entspricht das Ergebnis den Erwartungen, dass die Isotopenmethode mit Eingrenzung bzw. mit zunehmender geografischer Fokussierung stetig höhere Differenzierungsleistungen erbringt. Letztlich lässt sich dies durch die Normalverteilung vereinfacht ableiten. Ein großräumiges Gebiet (Hessen) hat in der Regel eine größere Normalverteilung der Isotopensignaturen als ein kleinräumiges Gebiet (Region). Entsprechend steigen die Differenzierungsmöglichkeiten signifikant an.

Betriebsprüfungen

Ziel dieser Prüfung war die Fragestellung, wie verlässlich die Herkunft einer Probe von einem bestimmten Betrieb mit der Stabil-Isotopen-Methode falsifiziert werden kann. Diese Fragestellung spielt insbesondere für die Rohwarenabsicherung der Wirtschaft eine bedeutende Rolle. Grundlage für die Fragestellung ist die Einlagerung von Rückstellproben der Lieferanten, die als Betriebsreferenz dienen. Für die Betriebsprüfungen lagen folgende Blindproben vor:

- › mit korrekten Betriebsangaben
- › mit falscher Betriebsangabe jedoch aus derselben PLZ-Region oder anderen hessischen PLZ-Regionen
- › mit falscher Betriebsangabe aus anderen Bundesländern
- › mit falscher Betriebsangabe ausländischer Herkunft

Tabelle 4: Auswertung des Blindtests mit der Frage: Herkunft von einem bestimmten Betrieb?

Produkt	Probenanzahl	Herkunft		Bewertung des Labors korrekt			Bewertung des Labors falsch		
		Hessen	BRD / Ausland	Richtig Positiv [Absolut]	Richtig Negativ [Absolut]	Gesamt [%]	Falsch Positiv [Absolut]	Falsch Negativ [Absolut]	Gesamt [%]
Eier	17	14	3	7	10	100	0	0	0
Fleisch (Rind)	3	2	1	1	2	100	0	0	0
Fleisch (Schwein)	6	3	3	2	4	100	0	0	0
Apfel	11	11	0	5	6	100	0	0	0
Milch	18	18	0	10	7	95	0	1	5
Weizen	12	12	0	7	4	92	0	1	8
Kartoffel	20	17	3	6	12	90	0	2	10
Karotten	4	3	1	1	2	75	0	1	25

Der Blindtest der Betriebsherkunft erbrachte für alle Produkte sehr hohe bzw. vollständige Trefferquoten. Auf den ersten Blick weicht lediglich der Blindtest der Karotten ab. Jedoch sind die vier getesteten Blindproben zu gering, um diese Wahrscheinlichkeit als signifikant zu werten.

Auffallend ist jedoch, dass keine Falsch-Positiv-Analyse für chargenreine Proben vorlag, das heißt, dass eine korrekte Probe von der Stabil-Isotopen-Methode als falsch bewertet wird. Der Ausschluss dieses Fehlers ist sicherlich eine essentielle Voraussetzung der verlässlichen Anwendung der Methode zur Überprüfung einer Betriebsherkunft.

Mögliche Ähnlichkeiten von fremden Proben zu einem Betrieb (falsch / negativ) sind statistisch nie gänzlich auszuschließen. Selbst bei einem genetischen Vaterschaftstest kommen bei einer Sicherheit von 99,99 Prozent von 1.000.000 Männern noch 100 potenzielle Väter infrage.

Bedenkt man, dass lediglich fünf verschiedene Isotope (COHNS) zur Differenzierung eingesetzt wurden, so ist diese Methode als sehr verlässlich zu bewerten. Mit der Ausdehnung der Parameter auf weitere Isotope (Strontium-87) oder Ausdehnung auf weitere Analyseverfahren (Nah-Infrarot) ist zu erwarten, dass dieses Restrisiko weiter minimiert werden kann.

Zusammenfassend zeigen die Blindtests, dass bei der Frage nach dem Betrieb eine sehr hohe Trefferquote erzielt werden konnte. Lediglich bei Karotten (1 von 4) und bei Kartoffeln (3 von 20) und Milch (1 von 18) gab es falsche Einschätzungen durch das Labor. Bei der Frage nach Hessen bzw. der PLZ-Region konnte diese Aussagegenauigkeit nicht erreicht werden. Insbesondere bei Proben aus angrenzenden Bundesländern sowie aus Italien war die Trefferquote gering. Für den Produktbereich Eier konnte die hohe Trefferquote für alle drei Fragestellungen aus den Vorgängerprojekten bestätigt werden. Hier waren alle Einschätzungen des Labors richtig.

Hauptschlussfolgerungen aus den bisherigen Blindtests auf einen Blick

- › Die Fragestellung „Ist es plausibel, dass das Produkt aus einer bestimmter Region stammt?“ lässt sich umso besser beantworten, je weiter die betrachteten Regionen auseinander liegen.
- › Für kleinräumige Fragestellungen, wie definierte PLZ-Region oder angrenzendes Bundesland, ist die Methode insbesondere für tierische Produkte aussagefähig.
- › Für pflanzliche Produkte ist die Methode für kleinräumige Fragestellungen zu verbessern, z.B. in Verknüpfung mit weiterer Analytik.
- › Für die Fragestellung Bundesland oder weiter entferntes Land ist eine hohe Aussagefähigkeit gegeben.
- › Für den Produktbereich Eier bringt die Methode hinsichtlich aller Fragestellungen sehr zuverlässige Ergebnisse.
- › Die Fragestellung „Ist es plausibel, dass ein Produkt von einem bestimmten Betrieb stammt?“ lässt sich mit der Methode sehr gut beantworten. Damit dies als Praxismethode umgesetzt werden kann, ist eine systemische Implementierung (Isotrace) notwendig.

6.1.6 Integration in Sicherungssysteme

Das FiBL hat für das neu etablierte Regionalfenster, ein Informationsfeld für Produkte mit Herkunftsangabe, ein Prüf- und Sicherungssystem entwickelt. Bei der Durchführung der ersten Erzeugerkontrollen stellte sich heraus, dass die Akzeptanz der Erzeugerbetriebe für eine zusätzliche Vor-Ort-Kontrolle durch eine externe Zertifizierungsstelle relativ gering ist. Deshalb wurde das ursprüngliche Konzept der externen Routinekontrolle für Erzeugerbetriebe von pflanzlichen Rohwaren durch die Möglichkeit ergänzt, die Herkunft der Waren durch Stabil-Isotopen-Analysen abzusichern. Die Erzeuger geben bei der Erstanlieferung Rückstellproben ab, die codiert und gefriergetrocknet bei der Zertifizierungsstelle oder einem von ihr beauftragten Labor eingelagert werden. Sie dienen jeweils als Vergleich für stichprobenartige Prüfungen von Rohwarenlieferungen und Produkten des jeweiligen Erzeugers.

Die Zertifizierungsstelle legt die jährliche Anzahl der Kontrollproben risikoorientiert fest. Bei unverarbeiteten, chargenrein verpackten Monoprodukten kann die Kontrollprobe im Einzelhandel genommen werden. In allen anderen Fällen wird die Kontrollprobe im Rohwarenlager genommen.

Das Verfahren der analytischen Herkunftsabsicherung durch Stabil-Isotopen-Analyse im Rahmen des Prüf- und Sicherungssystems für das Regionalfenster ist nachfolgend schematisch dargestellt:

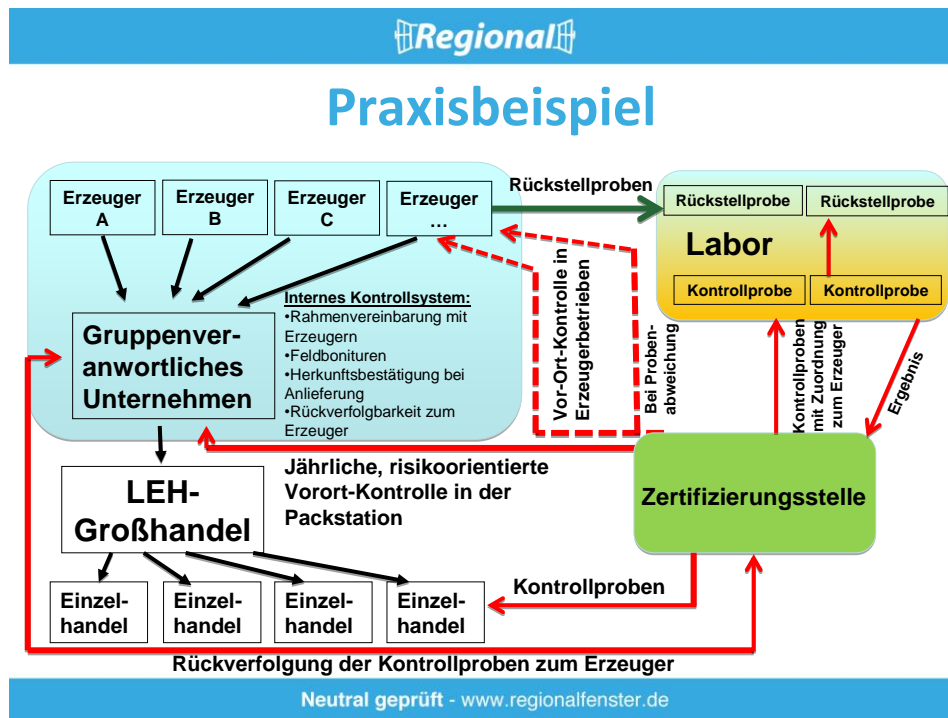


Abbildung 20: Schematische Darstellung der analytischen Herkunftsabsicherung.

Dieses Verfahren wurde schon mit einem Lebensmittelhersteller getestet und hat sich in diesem Test als sehr gut praktikabel erwiesen.

6.1.7 Erstellung einer Datenbank mit Auswertungstool (FiBL)

Es wurde eine Online-Datenbank erstellt, die es ermöglicht, alle Analyseergebnisse anonymisiert und strukturiert abzulegen und diese öffentlich zu machen. Die Referenzdatenbank ist unter www.fibl.org/de/deutschland/themen-de/qualitaet-de/wasserzeichen.html verfügbar.

In der Online-Abfrage werden die Referenzdaten zum Abgleich von Isotopenwerten mit Praxisproben zur Verfügung gestellt. Dargestellt werden die Anzahl der Probenahmeorte, der Mittelwert sowie der „2*Sigma“-Bereich ($\mu \pm 2\sigma$) für das ausgewählte Produkt und die ausgewählte Postleitzahlenregion. Wird die Postleitzahlenregion nicht eingeschränkt, werden die entsprechenden Daten für ganz Hessen angezeigt.

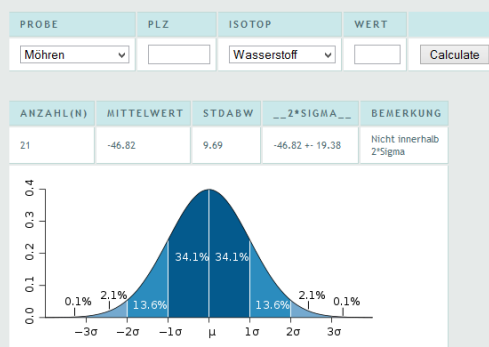
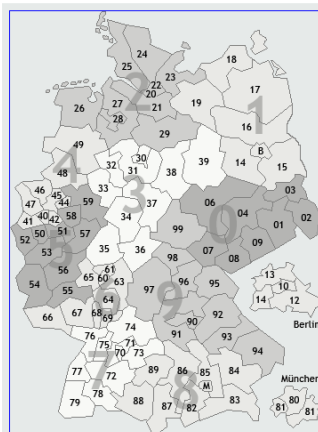
- Betriebsmittel und Zusatzstoffe
- Bodenfruchtbarkeit
- Gentechnik
- Ökosaatgut
- Leguminosen
- Qualitätssicherung**
- Rückverfolgbarkeit
- Unterscheidung ökologischer und konventioneller Produkte
- Wasserzeichen**
- Regionalvermarktung
- Soziale Leistungen
- Sojaanbau
- Tierschutz
- Wasserschutz
- Internet

Startseite > FIBL Deutschland > Forschung > Qualitätssicherung > Wasserzeichen

Wasserzeichen

Projekt Wasserzeichen

Im Rahmen des Projektes Wasserzeichen wurden im Bundesland Hessen 1000 Referenzproben der Produkte Milch, Schweinefleisch, Rindfleisch, Weizen, Möhren, Eier, Apfel, Kartoffeln und Soja von 484 Standorten bzw. Betrieben gezogen und auf das Isotopenverhältnis von $18\text{O}/16\text{O}$, D/H , $13\text{C}/12\text{C}$, $15\text{N}/14\text{N}$ und $34\text{S}/32\text{S}$ analysiert. In untenstehender Abfrage werden diese Referenzdaten zum Abgleich von Isotopenwerten von Praxisproben zur Verfügung gestellt. Dargestellt werden die Anzahl der Probenorte, der Mittelwert sowie der „2*Sigma“-Bereich ($\mu \pm 2\sigma$) für das ausgewählte Produkt und die ausgewählte Postleitzahlenregion. Wird die Postleitzahlenregion nicht eingeschränkt, werden die entsprechenden Daten für ganz Hessen angezeigt.



PROBE	PLZ	ISOTOP	WERT	
<ul style="list-style-type: none"> Apfel Möhren Möhren Apfel Eier Soja Milch Weizen Schweinefleisch Rindfleisch Kartoffeln 		Wasserstoff	-50	Calculate

MITTELWERT	STDABW	__2*SIGMA__	BEMERKUNG
	1.43	-5.1 +- 2.86	Nicht innerhalb 2*Sigma

Abbildung 21: Im ersten Schritt wird das Probenmaterial ausgewählt, anschließend der Analysewert der Praxisprobe zum ausgewählten Isotop eingetragen.

Der Abgleich mit der Referenzdatenbank ermöglicht die Antwort auf die Fragestellung:

Gibt es Zweifel daran, dass meine Praxisprobe aus Hessen stammt?

Liegt das Berechnungsergebnis innerhalb des „2*Sigma“-Bereichs, lautet die Antwort:

Nein, es besteht kein Hinweis darauf, dass die Probe nicht aus Hessen stammt.

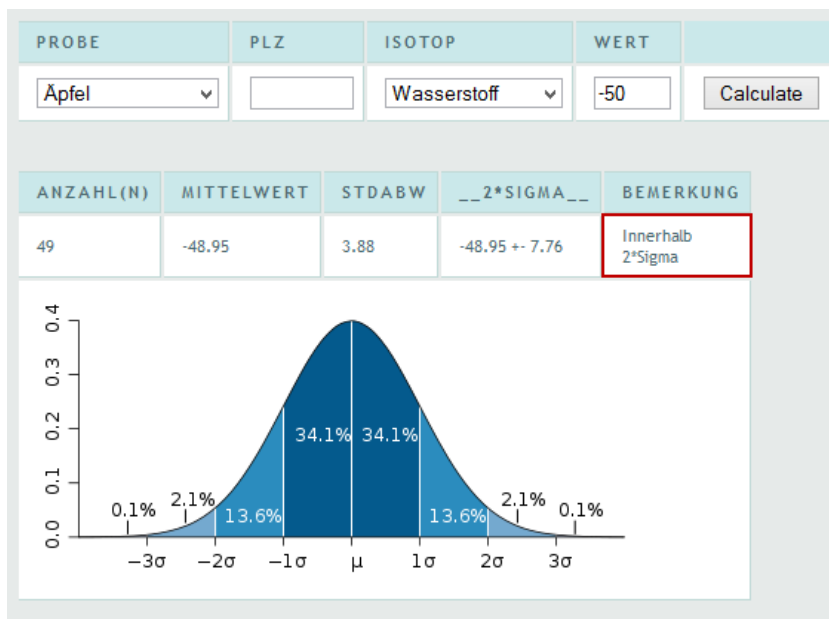


Abbildung 22: Im Ergebnis werden die Anzahl der Referenzproben, der Mittelwert und die Standardabweichung sowie der daraus resultierende 2*Sigma-Bereich ausgegeben.

Liegt das Berechnungsergebnis hingegen außerhalb des „2*Sigma“-Bereichs, lautet die Antwort:

Ja, es liegt ein Verdacht vor, dass die Probe nicht aus Hessen stammen könnte.

Grundsätzlich ermöglicht die Referenzdatenbank eine Falsifikation der Herkunftsangaben durch den Abgleich der Isotopenwerte von Praxisproben mit den Referenzdaten aus der Datenbank. Diese Falsifikation wurde im Praxistest mit der Lebensmittelkontrolle Hessen erprobt.

6.1.8 Praxistest mit Lebensmittelkontrolle Hessen (FiBL)

Die im Projekt „Wasserzeichen“ erhobenen Daten wurden der Lebensmittelkontrolle Hessen zur Verfügung gestellt, um eine Anwendung in der gesetzlichen Kontrolle zu prüfen. Es fanden zwei Workshops statt. Ein Planungsworkshop am 24.04.2014 sowie ein Auswertungsworkshop am 19.02.2015. Für den Praxistest hat die Hessische Lebensmittelüberwachung 26 Handelsproduktproben gezogen und mit den Referenzdaten aus der Referenzdatenbank abgeglichen, die im Internet verfügbar sind (www.fibl.org/de/deutschland/themen-de/qualitaet-de/wasserzeichen.html).

Dabei handelt es sich um die folgenden Produkte: frische Vollmilch, Sojaextraktionsschrot, Rindfleisch, Schweinefleisch, Eier, Kartoffeln, Möhren, Weizenmehl. Bei den gezogenen Proben lagen die Werte der Wasserisotopen im „2*Sigma“-Bereich der Referenzdaten für Hessen und gelten damit als unauffällig.

Proben
Kartoffeln

Proben	PLZ	n/VGLW	18O/16O [‰]		D/H [‰]		13C/12C [‰] Prot.		15N/14N [‰] Prot.		34S/32S [‰] Prot.	
			v.s. vsmow	St	v.s. vsmow	St	v.s. PDB	St	v.s. Air	St	CDT	St
Frühkartoffeln	35	7	-5,6	0,2	-47,7	0,6	-24,8	0,2	4,8	0,1	1,4	0,3
	35		-4,7	0,5	-49,6	2,0	-25,5	0,9	4,8	1,1	2,8	1,0
Kartoffeln	37	3	-5,3	0,2	-46,8	1,4	-28,3	0,3	4,6	0,1	0,6	0,4
	37		-4,2	0,5	-53,6	0,5	-26,8	0,7	5,8	0,6	3,7	0,5
Speisekartoffeln Marabel	64	12	-5,2	0,2	-50,3	0,5	-27,2	0,3	2,9	0,1	1,8	0,1
	64		-4,8	0,7	-50,2	4,4	-26,6	0,8	5,2	2,2	2,6	1,4
Speisekartoffeln Anabelle	34	11	-4,9	0,2	-43,3	2,0	-29,1	0,3	1,8	0,1	2,0	0,2
	34		-5,7	0,6	-54,9	3,7	-25,8	1,0	7,2	2,2	3,1	1,2

112



Abbildung 23: Analyseergebnisse von Kartoffelproben der hessischen Lebensmittelüberwachung.

Eine Ausnahme gab es bei den Wasserisotopen-Werten der Milch. Dies liegt laut Agroislab daran, dass es sich bei den Referenzproben um „Sommer“-Milch, bei den Prüfproben dagegen um „Winter“-Milch handelt. Die Wasser-Isotopenzusammensetzung schwankt aufgrund der stark unterschiedlichen Gestaltung der Futterrationen in Winter und Sommer (Grün-/Frischfutteranteil). Dies hat auch Einfluss auf die Wasseraufnahme und den Wasserhaushalt der Tiere. Frischgras hat einen Wassergehalt um die 50 Prozent (Sommer), Silage nur von etwa 20 Prozent (Winter). Die erhaltenen Werte können entsprechend nur mit einer Zusatzinformation interpretiert werden. Es ergab sich eine Diskussion dazu, ab wann Proben als auffällig einzustufen sind und wann nicht. Dafür gibt es keine pauschale Aussage. Dies kann abhängig sein von der Produktart, aber auch von jahreszeitlichen Schwankungen (siehe Beispiel Milch) oder weiteren Faktoren. Die Lebensmittelüberwachung kam deshalb zu dem Schluss, dass die Stabil-Isotopen-Analyse mit einigen Ausnahmen derzeit eher ein Instrument für den Handel sei als für die Lebensmittelkontrolle. Um die Authentizität zu sichern, ist eben ein ganzer Maßnahmenkatalog notwendig. Die Stabil-Isotopen-Analyse kann dabei helfen, Betrugsfälle aufzuklären. Im Laufe ihrer Weiterentwicklung sind schon Ansätze entstanden, wie der relativ hohe Aufwand bei der Analyse risikoorientiert angewendet geringer wird. Um zu einem Instrument für die Lebensmittelüberwachung zu werden, muss die Methodik noch weiterentwickelt werden.

Ergänzend zur Referenzdatenbank sollte es eine Anleitung (Manual) geben, die den Nutzern (Wirtschaft und Behörden) eine Hilfestellung bei der Verwertung und Bewertung der Referenzdaten gibt.

6.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die zugewiesenen Mittel wurden zu 100 Prozent verwendet. Zusätzlich erbrachte das FiBL Eigenmittel von 1.587,01 Euro. Die Agroislab GmbH hat ihren Eigenleistungsanteil in Höhe von 40 Prozent erbracht.

6.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) hat sich die Zielsetzung gegeben, dem Verbraucher eine Kaufentscheidung durch die glaubwürdige Kennzeichnung von Lebensmitteln zu erleichtern. So heißt es in der „Charta für Landwirtschaft und Verbraucher“: „Die Transparenz in der Lebensmittelkette soll weiter verbessert werden. Verbraucherinnen und Verbraucher sollen sich ein realistisches Bild über Erzeugung, Verarbeitung und Behandlung von Lebensmitteln machen können.“ In diesem Zusammenhang wurde die Entwicklung des Regionalfensters durch das Ministerium gefördert. Das Wasserzeichen dient zur analytischen Absicherung von Aussagen zur Regionalität eines Lebensmittels. Das in Hessen erprobte Modell ist für eine bundesweite Ausweitung geeignet. Insofern wurde das im Antrag formulierte Oberziel erreicht. Zusätzlich zur praxisreifen Ausarbeitung eines Konzepts für das Wasserzeichen bis hin zu der Implementierung einer Datenbank wurde das Konzept IsoTrace für die betriebliche Eigenkontrolle entwickelt. Damit wurden die Projektziele nicht nur erfüllt sondern durch ein zusätzliches Ergebnis sogar übertroffen.

6.4 Voraussichtlicher Nutzen

Das Wasserzeichen kann zukünftig als Instrument der Absicherung von Regionalauslobungen für Unternehmen der Lebensmittelwirtschaft sowie der Lebensmittelkontrolle verwendet werden. In einem Folgeprojekt soll das Konzept noch näher an die Bedürfnisse der Praxis angepasst werden, indem die Zahl der Analysen und damit die Kosten gesenkt werden. Dieses Konzept sollt unter dem Namen Isotrace als Routinetool des Lebensmittelhandels in die Qualitätssicherung integriert werden.

6.5 Fortschritt bei anderen Stellen während des Vorhabens

In Bereich der Herkunftsanalyse von Lebensmitteln werden derzeit verstärkt die „ganzheitlichen“-Methoden weiterentwickelt. Insbesondere die Proteomic und Metabolomic als auch NMR-Profilng (NMR = Kernspinresonanz) sind hier zu nennen. Die „ganzheitliche“ Strategie umfasst die Möglichkeit, den Bioorganismus durch eine nahezu vollständige Analyse der verschiedensten Inhaltsstoffe und Strukturen charakterisieren zu können. Dabei greift die Proteomic auf die umfassende Analyse der Proteinzusammensetzung und die Metabolomics auf die umfassende Analyse und Charakterisierung der biochemischen Produkte / Metabolite des Organismus zurück. Das NMR-Profilng ermittelt dagegen die isotopische Zusammensetzung von Deuterium / Wasserstoff in den verschiedensten chemischen Verbindungen.

Diese Weiterentwicklungen befinden sich in Bezug auf die Herkunftsanalytik jedoch derzeit noch in der Grundlagenforschung (Proteomix / Metabolomix) und sind im Kosten-Nutzen noch sehr

teuer (NMR-Profilung). Interessante Entwicklungen gibt es jedoch bei der Nah-Infrarot-Methode (NIR). Zunehmend liegen hier Publikationen vor, mit der NIR Herkunftsaussagen zu vollziehen. Anhand von Haselnüssen (Roberto et al 2014), Tee (Si-Min et al, 2014) und Olivenöl (Galtier et al, 2007) konnten hier schon die Möglichkeiten der Herkunftsanalyse aufgezeigt werden. Seit 2014 wird diese Technik von der Agroisolab als weiterer Differenzierungsparameter der Herkunft eingesetzt. Erste Datenbanken sind im Aufbau, insbesondere die Erweiterung der englischen Schweinefleisch-Isotopen-Datenbank durch NIR-Parameter. Diese NIR-Parameter sind eigenständig nicht geeignet eine vollständige Differenzierung von Schweinefleisch zu gewährleisten. Andererseits kann in Kombination von stabilen Isotopen und NIR-Daten eine signifikante Verbesserung der Herkunftsanalyse erreicht werden.

Die NIR setzt als chemischer Fingerabdruck jedoch eine jährliche Pflege der Datensätze voraus, was z.B. im Rahmen des angestrebten Isotrace-Projektes realisiert werden kann.

6.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse (FiBL und Agroisolab)

Neben Präsentationen in kleinerem Umfang sind drei Veranstaltungen zu nennen, in denen das Wasserzeichen präsentiert wurde:

- › Vortrag im Rahmen der Innovationstage der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) 2014 : System zur Kontrolle von Erzeugnissen mit Regionalauslobung mittels der Analytik stabiler Isotope: Durchführung eines Praxistests (Wasserzeichen), www.ble.de/SharedDocs/Downloads/03_Forschungsfoerderung/01_Innovationen/10_Innovationstage/Tagungsband2014.pdf;jsessionid=91A4B1D77BDF9FB57F4481BE173ABF56.1_cid335?_blob=publicationFile
- › Tagung des Hessischen Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz und Institut für Ernährungswissenschaft/Arbeitsgruppe Ernährungsökologie, Justus-Liebig-Universität Gießen am 17. Oktober 2014; Innovative Herkunftssicherung bei regionalen Produkten (<http://orgprints.org/27736/>)
- › Tagung „Authentizität von Lebensmitteln“ am 10. März 2015 in Frankfurt am Main: Fachleute aus Recht, Analytik, Lebensmittelüberwachung, Forschung und Handel diskutierten in einer vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft geförderten Veranstaltung Lösungsansätze für Lebensmittelunternehmer, um die Authentizität von Lebensmitteln zu sichern. Anschließend ging eine Pressemitteilung über die Veranstaltung an Fachmedien. www.fibl.org/de/medien/medienarchiv/medienmitteilung/article/authentizitaet-von-lebensmitteln.html

7 Zusammenfassung

Das Projekt Wasserzeichen ist ein Pilotprojekt in Hessen, um mithilfe der Stabil-Isotopen-Methode die regionale Herkunft von Lebensmitteln zu überprüfen. Der Fokus in der Isotopenuntersuchung war auf die Isotopenverhältnisse des Wassers (Sauerstoff, Wasserstoff) gerichtet. Im ersten Schritt wurden Referenzdaten für acht Lebensmittel in hessischen Regionen erhoben. Anschließend wurden Testprodukte mit regionaler Auslobung im Einzelhandel gekauft und vom Labor auf ihre Herkunft überprüft. Zusätzlich bekam das Labor Proben von Kontrollstellen, Verarbeitungsunternehmen und Rohwarenproben. Alle Proben wurden standardisiert und anonymisiert als Blindproben an das Labor verschickt. Das Labor hatte die Aufgabe, aufgrund der analysierten Werte Aussagen zur regionalen Herkunft zu überprüfen.

Das Ergebnis: Die Stabil-Isotopen-Analyse ermöglicht es Herstellern und Handel schon jetzt, die regionale Herkunft der Produkte zu überprüfen.

Weiterführend zeigt die Methode insbesondere für eine Überprüfung auf Betriebsebene ein großes Potenzial. Darauf aufbauend wurde eine relativ kostengünstige Variante der Analytik erprobt. Erzeuger von regional ausgelobten Waren geben Rückstellproben ab, die als Vergleich für stichprobenartige Prüfungen von Rohwarenlieferungen und Produkten des jeweiligen Erzeugers dienen. Dieses Verfahren wurde mit einem Lebensmittelhersteller getestet und hat sich in diesem Test als sehr gut praktikabel erwiesen.

Die im Projekt „Wasserzeichen“ erhobenen Daten wurden zudem der Lebensmittelkontrolle Hessen zur Verfügung gestellt, um eine Anwendung in der gesetzlichen Kontrolle zu prüfen. Die im Handel blind gezogenen Proben konnten anhand der vorhandenen Datenbank in der Regel verifiziert werden. Um als Instrument für die Lebensmittelkontrolle zu dienen, müssen jedoch weitere Interpretationshilfen (Manuals) für die Bewertung der Referenzdaten entwickelt werden.

8 Literaturverzeichnis

- › Angerosa, F. et al, 1999. Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. *J. Agric. Food Chem*, 47, S. 1013-1017
- › Araguas-Araguas L. et al, 2000. Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrol. Process.* 14, 1341-1355
- › Bateman A. et al., 2007. Nitrogen Isotope composition of organically and conventionally grown crops. *Agric. Food Chem.*, 55, 2664-2670
- › Boner M. Foerstel H., 2004. Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Anal Bioanal Chem.*, 378, 301-310
- › Breas, O. et al., 1994. Isotope ratio mass spectrometry-Analysis of wine from different European countries. *Rapid Com. in Mass Spectrometry*, 8, S. 967-970
- › Bryant J. D. et al, 1995 A model of oxygen isotope fractionation in body water of large mammals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4523-4537
- › Craig H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- › Dansgaard W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-467

- › Dunbar J. et al, 1983 Oxygen and Hydrogen Isotopes in Fruit and Vegetable Juices. *Plant Physiol.* 72, 725-727.
- › Ehleringer, J. R. et al, 2008. Hydrogen and oxygen ratios in human hair are related to geography. *Proceedings of Nat. Academy of Science of USA*, 105, S. 2788-2793
- › Flanagan L.B. et al (1991a) Comparison of modelled and observed environmental influences on the stable oxygen and hydrogen isotopes composition of leaf water in *Phaseolus vulgaris* L. *Plant Physiol.* 96, 588-596
- › Förstel, H. und H. Hützen, 1984. Variation des Verhältnisses der stabilen Sauerstoff-Isotope im Grundwasser der Bundesrepublik Deutschland. *GWF-Wasser/Abwasser.* 125, S. 21-25.
- › Galtier O. et al, 2007. Geographic origins and compositions of virgin oils determinate by chemometric analysis of NIR spectra. *Analytical Chimica Acta.* 595. 136-144.
- › Hegerding L. et al, 2002. Oxygen isotope-ratio-analysis for the determination of the origin of beef. *Fleischwirtschaft*, 82, 95-100
- › Kelly S. et al, 2005. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science & Technology.* 16, 555-567
- › Molketin J., 2009. Authentication of organic milk using d13C and the a-Linolenic acid content of milk fat. *J. Agric. Food Chem.* 57, 786-790
- › Roberto M. et al, 2014. Near infrared spectroscopy is suitable for the classification of hazelnuts according to protected designation of origin. *Science of Food and Agriculture.* DOI10.1002/jsfa.6992
- › Rogers, K. M., 2008. Nitrogen Isotopes as a Screening Tool To Determine the Growing Regimen of Some Organic and Nonorganic Supermarket Produce from New Zealand. *J. Agric. Food Chem.*, 56, S. 4078–4083
- › Schnieder, A., 2001. Herkunftsbestimmung von *Capsicum annum* (Paprika) über die Isotopenverhältnisse der Bioelemente mittels Stabil-Isotopen-Methode. Fachhochschule Jülich.
- › Si-Min Yan. et al, 2014. Rapid discrimination of the geographical origins of an Oolong Tea (anxi-tieguanyin) by Near-Infrared Spectroscopy and partial least square discriminant analysis. *J. of Analytical Methods in Chemistry.* ID704971
- › West J.B. et al, 2010. Understanding movement pattern and process on Earth through isotope mapping. *ISB 978-90-481-3353-6*

9 Anhänge

- › Tagung „Authentizität von Lebensmitteln“ am 10. März 2015 in Frankfurt am Main, Pressemitteilung
- › Workshop-Protokoll: Projekt „Wasserzeichen“, Workshop in Frankfurt, 7 März 2014
- › „Innovative Herkunftssicherung bei regionalen Produkten – das Wasserzeichen“, Präsentation auf der Tagung „Appetit auf Zukunft – Regional essen in Hessen“, Gießen, 17. Oktober 2014
- › Workshop-Protokoll: Projekt „Wasserzeichen“, Workshop in Frankfurt, 19. Februar 2015
- › Tagung „Authentizität von Lebensmitteln“ am 10. März 2015 in Frankfurt am Main, Präsentationen aller Referenten. Im Einzelnen:
- › Forderungen an die Rückverfolgbarkeit – Florian-Fritz Preuß, Quant Qualitätssicherung
- › Rechtliche Grundlagen rund um die Rückverfolgbarkeit – Christian Weigel, Krell Weyland Grube
- › Kombination aus Analytik, Rückverfolgbarkeit und Prozesskontrolle – Franziska Aschenbach, Gesellschaft für Ressourcenschutz – Peter Klingmann, Regionalfenster – Robert Hermanowski, FiBL
- › Ergebnisse des Praxistest „Wasserzeichen“ – Markus Boner, agroisolab – Benjamin Volz, FiBL – Frank Wörner, FiBL
- › Nutzen des „Wasserzeichen“ für die Lebensmittelkontrolle – PD Dr. Ralf Pätzold, Landesbetrieb Hessisches Landeslabor
- › Transparenz in der Lieferkette – Andreas Petke, tegut... Lebensmittel