Herkunft Baden-Württemberg ? - Lebensmittel tragen ein fälschungssicheres Wasserzeichen

Im Rahmen des Projektes „Wasserzeichen BW“ werden an den Untersuchungsämtern Baden-Württembergs Methoden zur Überprüfung der Herkunftsangabe bei verschiedenen Produktgruppen wie Eiern, Fisch, Wein, Gemüse, Milch und Apfelsaft erarbeitet. Denn bei der Überprüfung der geographischen Herkunft von regional beworbenen Lebensmitteln und der Aufdeckung von Falschdeklarationen leisten valide analytische Verfahren einen wichtigen Beitrag für die Lebensmittelüberwachung.

Die Methoden sollen eine Differenzierung regional erzeugter Lebensmittel (Herkunft Baden-Württemberg) von entsprechenden Lebensmitteln anderer Herkünfte erlauben. Sukzessive werden sie in der *Praxis der amtlichen Lebensmittelüberwachung etabliert bzw. sollen für die Anwendung in der Lebensmittelüberwachung neu* entwickelt *werden.*

Eier

Insbesondere bei unverarbeiteten Eiern spielt die regionale Herkunft für viele Verbraucher eine wesentliche Rolle. Durch den Erzeugercode-Stempel kann jedes einzelne Ei bis zum Erzeuger zurückverfolgt werden. Vorausgesetzt, der aufgedruckte Stempel ist korrekt.

Denn in Deutschland wird der Bedarf an Eiern nicht durch eigene Erzeugung gedeckt. Etwa 30 % der Eier auf dem deutschen Markt werden importiert - zwei Drittel hiervon aus Niederlanden.[1] Die Hälfte der im Inland erzeugten Eier stammen aus Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen. Ein Grund für die Lebensmittelüberwachung Baden-Württemberg, die als regional gekennzeichneten Eier, deren Ziffernfolge des Erzeugercodes mit „08“ beginnt, mit der hierfür entwickelten Stabilisotopenmethode zu untersuchen.

Für die Beurteilung der Herkunftsangabe bei Eiern sind die Stabilisotopenverhältnisse von Wasserstoff und Sauerstoff charakteristische Untersuchungsparameter. Diese werden im Eiklar bestimmt. Hiervon werden die Wasserfraktion sowie der Trockenrückstand analysiert. Ergänzend dazu liefert die Untersuchung des Tränkewassers der Legehennen einen weiteren wichtigen Hinweis auf die Herkunftsregion und ggf. den Erzeugerbetrieb. Grund dafür ist, dass sich die Stabilisotopenverhältnisse des Tränkewassers in der Wasserfraktion des Eiklars widerspiegeln (Abbildung 1). Die Ergebnisse zeigen eine sehr konstante Beziehung zwischen den Isotopenverhältnissen des Tränkewassers und der Wasserfraktion des Eiklars.

Die Beschaffung von authentischen Vergleichsproben als Beurteilungsgrundlage (Eier, Tränkewasser und ggf. Futter) erfolgte durch die Landesprüfer Baden-Württembergs sowie bundesweit durch die Überwachungskräfte der Länder des Sektors Eier und Geflügel. Durch die Analyse dieser authentischen Vergleichsproben wird im Rahmen eines Projektes eine breite Datengrundlage geschaffen, die es ermöglicht, bestimmte Herkunftsregionen bei Eiern zu differenzieren und Handelsproben zu beurteilen. Unterschiede im Stabilisotopenverhältnis von Eiern aus Baden-Württemberg zeigen sich z.B. zu Eiern der produktionsstarken Regionen Nord-West-Deutschland sowie den Niederlanden.

Infobox Stabilisotopenanalytik (IRMS)

IRMS - isotope-ratio mass spectrometry (Stabilisotopen-Massenspektrometrie)

Unsere Nahrung ist im Wesentlichen aus den chemischen Elementen Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel (O, H, C, N, S) aufgebaut. Die genannten Elemente bestehen aus einer leichten und einer schweren Atomsorte (= Isotop) in einem bestimmten globalen Mischungsverhältnis, das aber ortsbedingt durchaus variieren kann. Diese geringfügigen Variationen der Stabilisotopenverhältnisse lassen sich sehr genau messen und erlauben Rückschlüsse auf Erzeugungsregionen, Rohstoffverwendung sowie Herstellungs- und Anbaumethoden.

Derzeit wird im Rahmen des Projektes geprüft, ob die Überprüfung von Herkunftsangaben über die Stabilisotopen-Daten durch ergänzende Analysentechniken wie die NMR weiter verbessert werden kann.

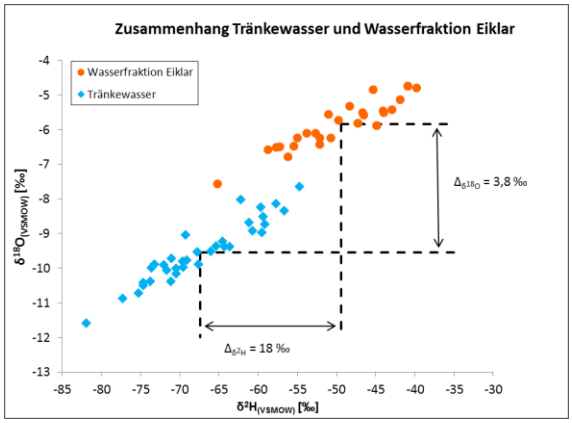

Abbildung 1: Zusammenhang der $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte zwischen Tränkewasser und Wasserfraktion des Eiklars.

Erste Anwendungen der Methode in der amtlichen Überwachung

Die für die Stabilisotopentechnik erarbeitete Datenbank, die sowohl Eier als auch Tränkewasserproben umfasst, wurde bereits als Beurteilungsgrundlage eingesetzt, um einzelne irreführende Herkunftsangaben im Rahmen der Lebensmittelüberwachung analytisch zu belegen.

Fische

Felchen

Bodenseefelchen gelten als Delikatesse, wofür Verbraucher bereit sind, einen entsprechenden Preis zu zahlen. Allerdings sind die Fangerträge in den letzten Jahren im Bodensee stark zurückgegangen, sodass der Bedarf an „Bodenseefelchen“ nicht mehr gedeckt werden kann. Berichten und Pressemitteilungen zufolge werden als Konsequenz daraus am Bodensee auch Felchen aus Kanada, Finnland oder anderen Ländern angeboten. Ziel der Untersuchungen im Rahmen des Projektes ist es, Felchen aus anderen Gewässern als dem Bodensee unterscheiden zu können.

Zur Untersuchung und Beurteilung der Herkunftsangabe werden in einer umfangreichen Aufarbeitung die Wasserfraktion und die fettfreie Trockenmasse gewonnen und mittels Stabilisotopenanalytik untersucht. Außerdem werden die Stabilisotopenverhältnisse der Gewässerprobe bestimmt, da ein direkter Zusammenhang zwischen der Wasserfraktion des Fischfilets und dem Umgebungswasser des Fisches besteht.

Die untersuchten Bodenseefelchen weisen charakteristische Werte auf, die wenig variieren. Dies stellt eine gute Voraussetzung zur Abgrenzung von anderen Herkünften dar.

Forellen

Laut dem Jahresbericht der Binnenfischerei aus dem Jahr 2015 ist die Forelle der beliebteste Speisefisch in Deutschland. Die Eigenversorgungsquote bei Forellen liegt in Deutschland unter 20 %, wobei Baden-Württemberg noch das produktionsstärkste Bundesland ist. Hauptimportland ist die Türkei, aber auch spanische, italienische, dänische und französische Forellen werden in Deutschland tiefgekühlt oder frisch an der Kühltheke angeboten.

Die Untersuchungsparameter bei Forellen sind zu denen der Felchen identisch. Da die auf dem Markt angebotenen Forellen fast ausschließlich in Aquakulturen gehalten werden, variieren auch die Kohlenstoff- und Stickstoff-Stabilisotopenverhältnisse im fettfreien Trockenrückstand des Fischfilets je nach eingesetztem Futter.

Analysiert wurden Referenz- und Handelsproben aus Baden-Württemberg sowie Handelsproben aus der Türkei sowie Spanien und Italien (Stichproben). Nach multivariater Auswertung der Stabilisotopendaten der Wasserfraktion sowie der fettfreien Trockenmasse mittels Linearer Diskriminanzanalyse (LDA) zeigen die Ergebnisse eine deutliche Auftrennung und ermöglichen so die Differenzierung der Forellen-Proben bezüglich deren geografischer Herkunft (Abbildung 2).

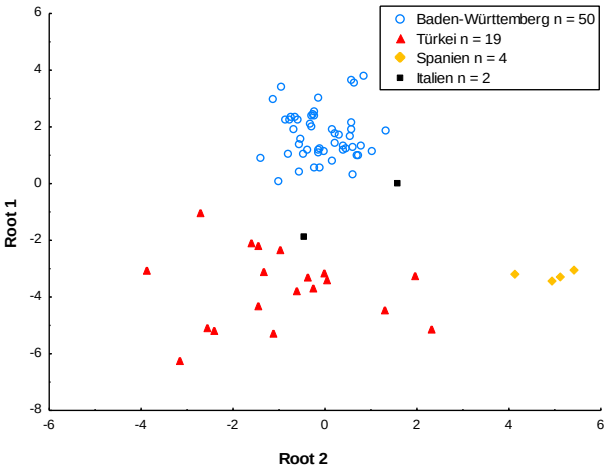

Abbildung 2: Differenzierung von Forellenproben bezüglich geografischer Herkunft nach multivariater Datenauswertung der Stabilisotopenverhältnisse ($\delta^{2}H_{Wasserfraktion}$, $\delta^{18}O_{Wasserfraktion}$, $\delta^{13}C_{Trockenrückstand}$, $\delta^{15}N_{Trockenrückstand}$).

Wein

Die NMR-Spektroskopie ist eine der vielseitigsten Analysentechniken in der heutigen Zeit. Mit der ^{1}H-NMR steht der Lebensmittelüberwachung ein schnelles Verfahren zur Verfügung, um Authentizitätsüberprüfungen durchzuführen.Voraussetzung ist jedoch eine entsprechend valide Datenbank. Daher soll für Weine aus den entsprechenden Anbauregionen eine gemeinsame Datengrundlage geschaffen werden, die für eine künftige routinemäßige Untersuchung genutzt werden soll.

Ziel des Projektes war es, Weine verschiedener Rebsorten und Weine unterschiedlicher Anbaugebiete aus Deutschland im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung zu unterscheiden. Es sollte eine nontargeted Analyse von authentischen Proben der Untersuchungsämter (CVUA Karlsruhe, Freiburg, Stuttgart, LUA Speyer, Mainz und LGL Würzburg) mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie mit anschließender multivariater statistischer Auswertung zur Rebsortendifferenzierung und Differenzierung nach Herkunft durchgeführt werden.

Nachdem die messtechnischen Voraussetzungen gegeben waren, wurden authentische und handelsübliche Rot- und Weißweine (n = 150) aus regionalen Betrieben der Jahrgänge 2014 und 2015 bekannter Zusammensetzung aller Qualitätsstufen (Deutscher Wein, Landwein, Qualitätswein, Prädikatswein) analysiert. Das Untersuchungsspektrum umfasste die Rebsorten Riesling, Weißburgunder, Grauburgunder und Müller-Thurgau (Weißweine) sowie Spätburgunder und Schwarzriesling (Rotweine).

Abbildung 3: ^{1}H-NMR, CVUA KA (400 MHz, AVANCE 400 UltrashieldTM, Bruker BioSpin, Rheinstetten, Germany)

Nachdem mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA) bereits eine grobe Vortrennung der Rebsorten gelang, konnten mit Hilfe der Linearen Diskriminanzanalyse (LDA) die authentischen Weißweine entsprechend ihrer Rebsorten größtenteils differenziert werden (Daten nur aus Baden-Württemberg dargestellt) (Abbildung und Abbildung).

In Abbildung 4 ist die Differenzierung der authentischen Weißweine (n = 106) nach Rebsorten (Riesling, Müller-Thurgau, Weiß- und Grauburgunder) mit den Diskriminanzvariablen 1 und 2 dargestellt. Hier zeigt sich eine Trennung der drei Gruppen Riesling, Müller-Thurgau und den zwei Burgundersorten, während in Abbildung 5 (Diskriminanzvariable 1 und 3 dargestellt) der Weiß- und Grauburgunder weiter differenziert werden kann.

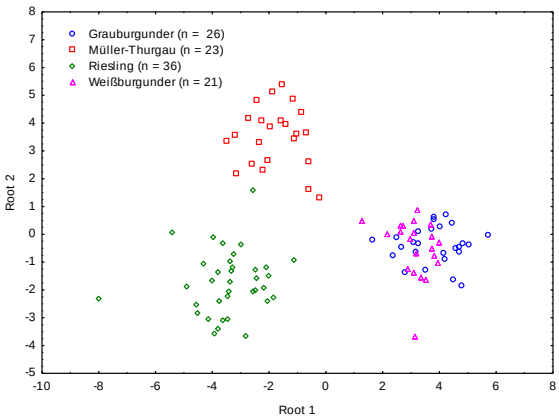

Abbildung 4: Differenzierung der authentischen Weißweine nach Rebsorten (Riesling, Weißburgunder, Grauburgunder und Müller-Thurgau) mittels LDA - Root 1 und 2

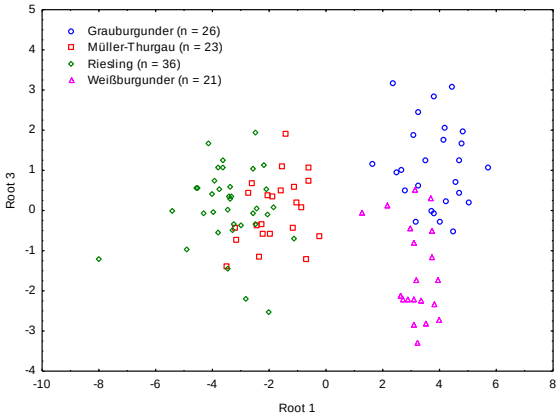

Abbildung 5: Differenzierung der authentischen Weißweine nach Rebsorten (Riesling, Weißburgunder, Grauburgunder und Müller-Thurgau) mittels LDA - Root 1 und 3

Mittels ^{1}H-NMR und multivariater Datenauswertung konnten die Rotweine (n = 44) nach Rebsorten sowie nach der Weinart differenziert werden (Abbildung 6).

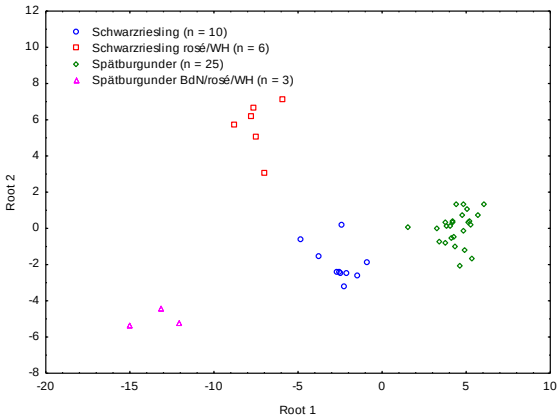

Abbildung 6: Differenzierung der authentischen Rotweine nach Rebsorten (Spätburgunder und Schwarzriesling - WH: Weißherbst, BdN: Blanc de Noir und rosé) mittels LDA - Root 1 und 2

Eine Unterscheidung der Anbaugebiete Baden und Württemberg war aufgrund der räumlichen Nähe nur teilweise möglich (n = 150) (Abbildung 77).

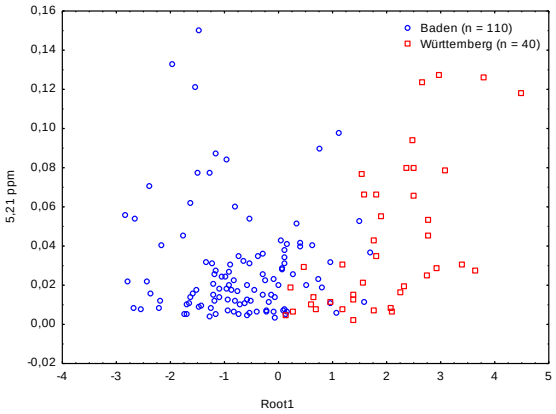

Abbildung 7: Differenzierung der authentischen Rot- und Weißweine nach Herkunft (Baden und Württemberg) mittels LDA- Root 1 und Bucket 5,21

Im Rahmen der Kooperation mit den zwei Bundesländern Bayern (LGL Würzburg) und Rheinland-Pfalz (LUA Speyer, Mainz) soll das Probenspektrum der multivariaten Datenauswertung erweitert werden, um eine robuste, praxistaugliche Analysenmethode und Datenbank zu etablieren.

Gemüse

Die Nachfrage an Gemüse aus der Region ist groß. Tomaten und Gurken von der Reichenau tragen zudem das EU-Siegel „geschützte geographische Angabe“ und sind von daher für Herkunftsüberprüfungen relevant. Zudem weist die Bodenseeregion charakteristische Isotopensignaturen auf, die eine Differenzierung von anderen Anbauregionen erwarten lassen.
Dies wurde durch die bisherigen, ersten Ergebnisse im Rahmen des Projekts bestätigt.

Aufbauend auf den bisherigen Untersuchungen soll im weiteren Verlauf des Projekts die Etablierung einer „Datenbank Reichenau“ für Tomaten und Gurken erfolgen.

Weitere Produkte – Apfelsaft und Milch

Im Rahmen des Projekts werden zudem die Methoden zur Differenzierung der Herkunft von Apfelsaft und Milch weiter entwickelt. Auch bei diesen Produkten spielt die regionale Erzeugung in Baden-Württemberg eine bedeutende Rolle.

Literatur

[1] agrarheute, *Deutschland produziert und importiert mehr Eier,* http://www.agrarheute.com/news/deutschland-produziert-importiert-mehr-eier, **2014**.