

## **Aktueller Stand der Möglichkeiten zur Unterscheidung von Nahrungsmitteln aus konventioneller bzw. ökologischer Produktion durch Isotopenverhältnisanalyse**

Positionspapier der Arbeitsgruppe Stabilisotopenanalytik

Stand: 2005

Nahrungsmittel aus ökologischer Produktion erzielen heute einen höheren Marktpreis als solche aus konventioneller, weil man davon ausgeht, dass ihre Erzeugung die Umwelt weniger belastet und dass sie "natürlicher" und somit auch gesünder seien. Abgesehen von einer zu erwartenden niedrigeren Belastung mit Pestizidrückständen und Nitrat in den Ökoprodukten gibt es aber bisher keine analytischen bzw. nachgewiesenen physiologischen und geschmacklichen Kriterien, in denen sich die Waren aus den beiden Gruppen unterscheiden [1]. In den Ländern der EU existieren zwar Rechtsvorschriften für eine Kennzeichnung von Produkten aus ökologischem Landbau, die zulässige Produktionsverfahren sowie Kontrollverfahren durch amtliche Stellen regeln [2-4], grundsätzlich müssen sich jedoch Händler und Verbraucher auf die Angaben der Hersteller verlassen und diesen vertrauen, dass sie bei Produkten mit ökologischer Kennzeichnung auch solche erhalten. Für die Kontrolle einer diesbezüglichen berechtigten Verbrauchererwartung ist daher neben den durch die Überwachungsstellen durchzuführenden Maßnahmen in den Betrieben auch die Verfügbarkeit objektiver analytischer Methoden wünschenswert.

Zur Fragestellung, inwieweit die Isotopenverhältnisanalyse hierzu geeignet sein könnte, werden in diesem Positionspapier der Arbeitsgruppe Stabilisotopenanalytik derzeit bekannte einschlägige wissenschaftliche Untersuchungsergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Die Multielement-Isotopenverhältnisanalyse ist mittlerweile zu einem wichtigen Instrument der Herkunfts- und Authentizitätsuntersuchung bei Lebensmitteln geworden [5, 6]. Entsprechende analytische Fragen und Probleme stehen auch bei möglichen Untersuchungen zur Unterscheidung von Lebensmitteln aus konventioneller bzw. ökologischer Produktion an. Einer diesbezüglichen Anwendung von Isotopenverhältnismessungen müssen zunächst die Elementspezifischen Informationen der Methode zugrunde gelegt werden. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte Hinweise auf Niederschläge und Klima eines Produktionsortes und  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf seine geologischen Gegebenheiten sowie u. U. auch auf eine Düngung (Ammoniumsulfat, Hornmehl) geben;  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liefern botanische Informationen und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte werden durch die Stickstoffquelle festgelegt. Wegen der Unterschiede in der Düngung bei konventionellem bzw. ökologischem Anbau (mineralische Dünger, Mist, Gülle bzw. Kompost, Gründünger, Hornmehl) ist somit zunächst für pflanzliche Produkte ein Unterschied im  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert, eventuell auch im  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert zu erwarten. Auch bei tierischen Produkten sollten diese  $\delta$ -Werte sekundär beeinflusst sein, da die jeweiligen Proteinquellen auf mit verschiedenem Dünger erzeugtes Futter zurückgehen; ökologisch erzeugte tierische Produkte sollten außerdem vor allem besonders negative  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte haben, weil bei entsprechender Tierhaltung die Verfütterung von Mais bzw. Maissilage (C4-Pflanze) unerwünscht, nicht üblich oder nicht erlaubt ist.

Diesen Erwartungen gemäß gibt es schon eine internationale Patentanmeldung auf eine Unterscheidung von Agrarprodukten aus ökologischem bzw. konventionellem Anbau auf der Basis des  $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes [7], wobei erstere an  $^{15}\text{N}$  relativ angereichert sein sollen. In entsprechender Weise wurde kürzlich auch berichtet, dass über die Stickstoff-Isotopenverhältnisse "Bioeier besser erkannt werden können" [8], obgleich diesbezügliche Untersuchungen keine eindeutige Zuordnung erlaubten [9].

## Pflanzliche Produkte

Bei pflanzlichen Produkten spielen zunächst, unabhängig von der Art des Anbaus, die örtlichen Bodenbedingungen eine bedeutende Rolle. Tatsache ist aber auch, dass Gemüse (Tomaten, Paprika) aus ökologischem Anbau meist wirklich einen deutlich höheren absoluten und relativen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert haben kann ( $\delta^{15}\text{N}$ -Werte  $> +5$  ‰) als solches aus konventioneller Produktion unter vergleichbaren Bedingungen, vorausgesetzt der Anbau erfolgte im Treibhaus oder in Gefäßen; der Unterschied zwischen entsprechenden Produkten (Salat, Zwiebeln, Kohl, Getreide) aus beiden Anbaumethoden ist aber kaum mehr relevant, wenn sie im Freiland erzeugt wurden [10, 11]. Die Erzeugnisse aus beiden Anbaumethoden zeigten dort relativ hohe  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, die Bereiche beider Gruppen überlappten und der Mittelwert der "ökologischen" Produkte lag nur 1.5 ‰ höher als der der konventionell produzierten. Wahrscheinlich führt bei mineralischer Düngung ebenso wie bei Düngung mit Mist oder Gülle ein N-Verlust durch  $\text{NH}_3$ -Verdampfung und/oder Denitrifikation bereits im Boden zu  $^{15}\text{N}$ -Anreicherungen, oder der Einfluss der Düngung schlägt im Freiland gegen den großen Pool des verfügbaren Bodenstickstoffs nicht durch. Dies mag anders sein in Gegenden, in denen seit sehr langer Zeit ausschließlich mit Mist oder Gülle gedüngt wurde [7]; dann sind aber dort alle Produkte "ökologisch". Schließlich ist eine besondere  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung von Produkten aus dem ökologischen Anbau dann nicht zu erwarten, wenn durch Anbau von Leguminosen mit Gründüngung gearbeitet wird; der auf diese Weise in den Boden eingebrachte Stickstoff hat einen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert um 0 ‰ und ist von dem des mineralischen Düngers nicht zu unterscheiden. Für eine Diskussion von  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten liegen noch nicht genügend Daten vor.

## Tierische Produkte

Zur Isotopencharakteristik von tierischen Produkten ist selbstverständlich und seit langem bekannt, dass Milch und Milchprodukte von Kühen, die ausschließlich auf der Weide gehalten oder mit Gras gefüttert wurden,  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte  $< -25$  ‰ haben, während die Verwendung von Maissilage zu Produkten mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen  $-24$  und  $-15$  ‰ führt [12]; gleiches gilt für Rindfleisch [13, 14]. Entsprechend zeigt sich die Fütterung von Mais an Hühner im  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von deren Eiern an [15]; allerdings ist auch in "Ökofuttermitteln" ein Anteil von bis zu 25 % an konventionell erzeugten Produkten, damit auch von Mais erlaubt und nicht unüblich. Aufgrund des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes kann man somit zwar bei tierischen Produkten mit ziemlicher Sicherheit die Fütterung von Mais nachweisen bzw. ausschließen; ob dies alleine aber genügt, eine Aussage über die Produktion nach Kriterien des ökologischen Landbaus zu machen, sei dahingestellt, insbesondere auch deshalb, weil nicht nachzuweisen ist, ob der verfütterte Mais selbst aus ökologischem Anbau stammte. Dennoch wird aber der Ausschluss einer (weitgehenden) Maismast als artgerechter, somit "ökologischer" angesehen.

Sehr viel komplexer sind die Zusammenhänge, die dem  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von tierischen Produkten zugrunde liegen. Wie erwartet, ist er bei Eiern von Freilandhühnern relativ hoch [15], weil deren Proteinquelle wenigstens teilweise Insekten und Würmer sind, die in der Nahrungskette im Vergleich zu pflanzlichen Proteinquellen an  $^{15}\text{N}$  angereichert sind; zu einem hohen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert würden allerdings auch Fischmehl ( $\delta^{15}\text{N} = > +10$  ‰) und andere  $^{15}\text{N}$ -angereicherte Futtermittel als Proteinquelle führen [9]. Eindeutige Zuordnungen waren jedenfalls nicht möglich [9]. Entgegen den Erwartungen [13] ergaben aber Untersuchungen an Rindfleisch [14] und an Rinderhaaren [16], dass Proben von Tieren aus konventioneller Haltung positivere  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte als solche aus ökologischer Fütterung haben können, bedingt durch relativ hohe  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des (zugekauften) Kraftfutters.

Nach Schwertl et al. [16] kann bei dessen Produktion, wie erwähnt, unabhängig von der Art des eingesetzten Düngers, bereits im Boden eine  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung durch  $\text{NH}_3$ -Verdampfung und/oder Denitrifikation stattgefunden haben. Andererseits kann Gründüngung bei der Futtererzeugung den  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert ökologisch produzierten Fleisches erniedrigen.

### Schlussfolgerung

Bei pflanzlichen Produkten ist ein vergleichsweise besonders hoher  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert vor allem ein Hinweis auf einen Anbau mit "natürlicher" Düngung im Treibhaus; u. U. kann ein gleichzeitiger besonders niedriger  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert einen solchen Anbau untermauern [11, 17]. Produkte aus Feldanbau können andererseits auch bei konventioneller Erzeugung durchaus relativ positive  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte haben und sich kaum von ökologisch erzeugten unterscheiden. Ebenso geben die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte tierischer Produkte keinen absoluten Hinweis auf eine Produktion nach konventionellen bzw. ökologischen Gesichtspunkten; sie hängen nämlich immer von jenen der Futtermittel ab, und diese können sowohl bei ökologischer als auch bei konventioneller Produktion an  $^{15}\text{N}$  relativ angereichert sein, wenn auch aus verschiedenen Gründen.

Entsprechend ist schließlich auch der Vorschlag, auf der Basis des  $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes einen sicheren Nachweis einer Tiermehlfütterung an Wiederkäuer zu führen [18], nicht realisierbar, da der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert keine absolute Größe ist und von allen Stufen einer Nahrungskette, insbesondere auch von dem der pflanzlichen Ausgangsstoffe abhängt.

Generell haben die Isotopendaten pflanzlicher Produkte wohl eine geringere Aussagekraft als die tierischer, da schon innerhalb eines einzigen Betriebes bei beiden Produktionsmethoden große lokale und zeitliche Variationen der Düngung und damit der N-Quelle möglich sind. Da tierische Produkte (Eier, Rindfleisch, Milchprodukte) eher das Resultat zeitlicher und lokaler Integration der Ernährung sind, sind sie unter Einbezug verschiedener Vorgaben zu Tierhaltung und Futterquelle eventuell leichter einer konventionellen bzw. ökologischen Produktion zuzuordnen.

Keinerlei Erfahrungen liegen bisher zu Schweinefleisch und daraus gewonnenen Produkten vor. Demgegenüber zeigten Untersuchungen an Muskelfleisch von Lachsen, dass Tiere aus Fischfarmen einen signifikant positiveren  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert und einen geringfügig negativeren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert hatten als freilebende Tiere [19]; die Proteinquelle der ersteren war Fischmehl.

Insgesamt sind also die Zusammenhänge erheblich komplexer als zunächst erwartet werden könnte. Für eine richtige Interpretation von Ergebnissen der Multielement-Isotopenanalyse in der Unterscheidung von Produkten aus konventionellem bzw. ökologischem Anbau sollten daher zusätzliche Informationen vorliegen, z.B. konkrete Angaben über Düngung, Tierhaltung und -fütterung oder über die geographische Herkunft der Produkte; diese wären dann durch die Analyseergebnisse zu bestätigen oder in Frage zu stellen. Hierbei könnte auch die Bestimmung von  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten an Wasser oder besser an den organisch gebundenen Elementen hilfreich sein [20].

### Literatur

1. Bourn D, Prescott J (2002) Crit Rev Food Sci Nutr 42: 1-34
2. Gesetz zur Durchführung der Rechtsakte der Europäischen Gemeinschaft auf dem Gebiet des ökologischen Landbaus vom 10.07.2002, BGLB I, S. 2558
3. Verordnung EWG Nr. 2092/91 über den ökologischen Landbau und die entsprechende Kennzeichnung der landwirtschaftlichen Erzeugnisse und Lebensmittel ABL Nr. L 198, S. 1 (EUDok-Nr. 3, 1991, R 2092)

4. Verordnung (EG) Nr. 1788/2001 der Kommission vom 7. Sept. 2001 mit Durchführungsbestimmungen zu den Vorschriften für die Kontrollbescheinigung der Einfuhren aus Drittländern gemäß Art. 11 der VO 2092/91 des Rates über den ökologischen Landbau und die entsprechende Kennzeichnung der landwirtschaftlichen Erzeugnisse und Lebensmittel (Abl. Nr. L 11, S. 14), EU-Dok.-Nr. 2 2001 R 1788
5. Rossmann A, Haberhauer G, Hölzl S, Horn P, Pichlmayer F, Voerkelius S (2000) Eur Food Res Technol 211: 32-40
6. Camin F, Wietzerbin K, Blanch Cordes A, Haberhauer G, Lees M, Versini G (2004) J Agric Food Chem 52: 6592-6601
7. Choi W-J (2003), Patentanmeldung PCT WO 03/087813 A1 vom 23.10.2003
8. Ag E (2004) Lebensm Z 15.10.
9. Förstel H, Mehlhase J, Boner M (2004) Lebensm.Chem. 58:138
10. Georgi M, Voerkelius S, Rossmann A, Graßmann J, Schnitzler WH (2005) Plant and Soil, in press
11. Schmidt H-L, Rossmann A, Voerkelius S, Schnitzler WH, Georgi M, Graßmann J, Zimmermann G, Winkler R, Isot Env Health Stud, angenommen
12. Kornel BE, Werner T, Rossmann A, Schmidt H-L (1997) Z Lebensm Unters Forsch A 205: 19-24
13. Boner M, Förstel H (2004) Anal Bioanal Chem 378:301-310
14. Schmidt O, Quilter JM, Bahar B, Moloney AP, Scrimgeour CM, Begley IS, Monahan FJ (2005) Food Chem 91: 545-549
15. Rossmann A, Schmidt H-L, unveröffentlicht
16. Schwertl M, Auerswald K, Schäufele R, Schnyder H (2005), Agric Ecosys Environm, in press
17. Förstel H, Schnieders A, Boner M (2004). Lebensm. Chem. 58: 133
18. Delgado H, Garcia N, Patentanmeldung PCT WO 02/059614 A1, 01.08.2002
19. Dempson JB, Power M (2004) Ecology of Fresh Water Fish 13:176-184
20. Stellungnahme der Lebensm. Chem. Ges. (2004) Lebensm. Chem. 58:44

Veröffentlicht in Lebensmittelchemie, 59, 50-52 (2005).