

Möglichkeiten und Grenzen der Sauerstoff Isotopenanalyse von Wasser in der Herkunftsbestimmung von Lebensmitteln

Stellungnahme der Arbeitsgruppe Stabilisotopenanalytik

Stand: 2009

Wasser ist nicht einfach H_2O , denn aufgrund der Tatsache, dass es von Wasserstoff zwei, von Sauerstoff drei stabile Isotope gibt, besteht es aus dem Gemisch von neun verschiedenen isotopomeren Molekülen, von $^1H^1H^{16}O$ ($M = 18$) bis $^2H^2H^{18}O$ ($M = 22$). Die "mittlere natürliche Häufigkeit" von 2H (D) beträgt 0,015 Atom-%, die von ^{18}O 0,204 Atom-%. Die genaue aktuelle relative Isotopenhäufigkeit der Elemente des Wassers einer Probe (und die der daraus entstehenden organischen Verbindungen) ist aber, bedingt durch thermodynamische und kinetische Isotopeneffekte, örtlichen und zeitlichen Variationen unterworfen; sie wird, bezogen auf einen internationalen Standard (V-SMOW = Vienna Standard Mean Ocean Water), in δ -Werten angegeben.

Beim Verdunsten von Wasser reichern sich die leichten Moleküle in der Gasphase an, beim Kondensieren die schweren in der flüssigen Phase. Dies hat zur Folge, dass Regen- und Grundwasser desto "leichter" werden, je weiter sie vom Ozean entfernt vorkommen. Diesem "Kontinentaleffekt" überlagern sich Einflüsse von Jahreszeiten, örtlichem Klima und Höhenlage. Für die Isotopenzusammensetzung von Niederschlags- und Grundwasser weltweit stehen heute Daten zur Verfügung [1].

Da Pflanzen Wasser verdunsten, reichern sie im Gewebewasser relativ zum Niederschlags- bzw. Grundwasser wieder die schweren Isotope an. Tiere beziehen ihr Körperwasser aus Trinkwasser und Nahrung, sie produzieren aber außerdem selbst Wasser durch Oxidation ihrer Nahrung, und sie verlieren Wasser u.a. durch Verdunstung. Wegen dieser komplexen Zusammenhänge erfordert die Anwendung der Isotopenanalyse von Wasser zur Identifizierung der Herkunft von Lebensmitteln den Aufbau substanzbezogener Datenbanken mit Hilfe authentischer Proben. Auf deren Basis kann der Isotopengehalt des Wassers einer Probe unbekannter Provenienz Hinweis für deren Herkunft bzw. Verfälschung sein.

Die Sauerstoff-Isotopenverhältnisbestimmung an Wasser ist methodisch besonders einfach. Sie ist als offizielle Methode bei Authentizitätsprüfungen von Wein und Fruchtsäften anerkannt und zugelassen [2, 3], und sie wird zur Untersuchung einer Wässerung oder einer unzutreffenden geographischen Herkunftsangabe von Wein bzw. zum Nachweis eines Wasserzusatzes zu "Direktsäften" oder der Herstellung von Getränken aus Fruchtsaftkonzentraten benutzt. Als Referenzwerte dienen die Sauerstoff Isotopenwerte des Wassers authentischer Weinproben von entsprechender Herkunft und gleichem Jahrgang, wie sie in der EU-Weindatenbank entsprechend EU-VO aufgenommen wurden [4] bzw. wie sie für Fruchtsäfte im AIJN Code of Practice als Richtwerte festgelegt sind [5]. Mit diesen Bezugswerten ist, unter Berücksichtigung natürlicher und statistischer Schwankungsbreiten der $\delta^{18}O$ -Werte, der Nachweis von Fremdwasser in Wein bzw. Direktsaft möglich; dabei müssen u.U. aber auch meteorologische Besonderheiten und der Erntetermin der zu beurteilenden Probe berücksichtigt werden [6, 7].

Demgegenüber kann die Identifizierung einer exakten geographischen Herkunft entsprechender unbekannter Produkte alleine auf der Messung des $\delta^{18}O$ -Wertes kaum durchgeführt werden; allenfalls wäre auf dieser Basis der Ausschluss einer bestimmten Herkunft möglich. Selbst beim Vorliegen eines "richtigen", zu erwartenden $\delta^{18}O$ -Wertes besteht keine absolute Sicherheit, dass die angegebene Herkunft und Authentizität eines Weines oder eines Fruchtsaftes zutreffen, da in

jüngster Zeit ^{18}O -angereichertes Wasser aus der industriellen Herstellung von Fruchtsaftkonzentraten im Handel erhältlich ist, mit dessen Hilfe der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert eines "echten" Produktes eingestellt werden kann. In allen Fällen ist daher bei der Prüfung von Authentizität und Herkunft die zusätzliche Bestimmung anderer Isotopenparameter und/oder klassischer Analysenwerte unabdingbar.

Weiterhin ist auch über die Verwendung der Sauerstoff Isotopenanalytik an Wasser zur Untersuchung der geographischen Herkunft von Obst, Gemüse [8], Milch und Milchprodukten [9] sowie von Fleisch [10-12] berichtet worden. Hierfür gelten die gleichen Einschränkungen wie bei Wein und Obstsäften, d.h., dass eine Beurteilung der geographischen Herkunft allein auf der Basis der Sauerstoff Isotopenverhältnisse des Wassers kaum möglich ist. So haben Untersuchungen an Fleisch und Butter ergeben, dass einerseits Produkte aus der Provenienz gleicher geographischer Breite aber verschiedener Länge auf dieser Basis nicht voneinander zu unterscheiden sind, und dass andererseits Verarbeitung und Lagerung, vor allem bei Fleisch, Einfluss auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wassers nehmen [13].

Somit ist in den meisten Fällen die Bestimmung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes von Wasser aus Lebensmitteln ein nützlicher erster Hinweis auf deren Herkunft und Authentizität. Die parallele Bestimmung des $\delta^2\text{H}$ -Wertes des Wassers bringt keine Zusatzinformation, denn die beiden Werte sind zwangsläufig miteinander korreliert. Eindeutige Herkunftszuordnungen ergeben sich nur aus der ergänzenden Untersuchung anderer Charakteristika, insbesondere auch aus der Bestimmung der Isotopendaten von organisch gebundenem Sauerstoff und Wasserstoff, am besten in definierten Fraktionen der Lebensmittel (Fette, Proteine); diese sind kaum manipulierbar, und sie unterliegen auch keinen sekundären (z.B. technologisch bedingten) Veränderungen.

Literatur

1. Förstel H, Hützen H (1982) Ber. FZ Jülich Nr. 1784; IAEA/WMO (2001) The GNIP Database
2. EG-Verordnung 822/1997, in Ergänzung zur EG-Verordnung 2676/1990, AB1 L 117: 10–12
3. Koziat J, Roßmann A, Martin GJ, Johnson P (1995) Anal Chim Acta 302: 29–37
4. EG-Verordnung 2729/2000 mit Durchführungsbestimmungen für die Kontrollen im Weinsektor, Titel IV Datenbank für Analysenwerte (EU-Dok-No. 3 2000 R 2729).ABI Nr. L 316: 16–29
5. AIJN Code of Practice, zugänglich unter www.aijn.org
6. Roßmann A, Reniero F, Moussa I, Schmidt, H-L, Versini, G, Merle HM (1999) Z Lebensm Unters Forsch A 203: 293–301
7. Christoph N, Rossmann A, Voerkelius S (2003) Mitt. Klosterneuburg 53: 23–40
8. Schlicht C, Rossmann A, Balasiu S, Ohsam J (2004) Eur Food Res Technol, submitted
9. Rossmann A, Haberhauer G, Hölzl S, Horn P, Pichlmayer F, Voerkelius S (2000) Eur Food Res Technol 211: 32–40
10. Hegerding L, Seidler D, Danneel HJ, Gessler A, Nowak B (2002) Fleischwirtschaft 2002/4: 95–100
11. Boner M, Förstel H (2004) Anal Bioanal Chem 378:301–310
12. Renou JP, Bielicke G, Deponge C, Gachon P, Micol D, Ritz P (2004) Food Chem, in press
13. Thiem I, Lüpke M, Seifert H (2004) Isot Environm Health Stud, in press