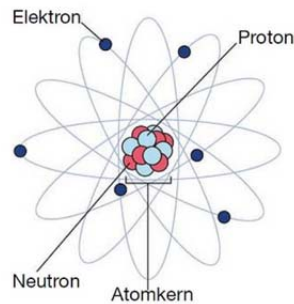


Qualitätssicherung von Bioprodukten: Isotopen-Analytik und weitere neue Analysemethoden



Raphaël Rossier und Bernhard Speiser

3. 12. 2014

Internes Papier, erstellt im Auftrag von Bio Suisse

EXCELLENCE FOR SUSTAINABILITY

Das FiBL hat Standorte in der Schweiz, Deutschland und Österreich
 FiBL offices located in Switzerland, Germany and Austria
 FiBL est basé en Suisse, Allemagne et Autriche

FiBL Schweiz / Suisse
 Ackerstrasse 113, Postf. 219
 5070 Frick, Schweiz
 Tel. +41 (0)62 865 72 72
 info.suisse@fibl.org, www.fibl.org

Inhalt

1.	Einleitung	3
2.	Was sind Isotope?	3
2.1	Stabile und instabile Isotope	4
2.2	Isotopenverhältnis bei stabilen Isotopen	4
2.3	Wasserstoff (^1H und ^2H)	4
2.4	Kohlenstoff (^{12}C und ^{13}C)	5
2.5	Stickstoff (^{14}N und ^{15}N)	5
2.6	Sauerstoff (^{16}O und ^{18}O)	6
2.7	Schwefel (^{32}S und ^{34}S)	6
2.8	weitere Isotope	6
3.	Isotopenanalyse	7
3.1	Probenvorbereitung	7
3.2	Messung	7
3.3	Referenzdaten als Schlüssel für die Interpretation	7
3.3.1	<i>wissenschaftlich publizierte Daten</i>	8
3.3.2	<i>Projekt Wasserzeichen von FiBL DE</i>	10
4.	Aussagekraft der Isotopenanalytik	10
4.1	Authentizität (bio – konventionell)	10
4.2	Herkunftsort	10
4.3	Düngung	11
4.3.1	<i>Untersuchung von Düngern</i>	11
4.3.2	<i>Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel</i>	11
4.4	Fütterung	11
4.4.1	<i>Untersuchung pflanzlicher Futtermittel</i>	11
4.4.2	<i>Untersuchung tierischer Lebensmittel</i>	12
5.	Kurzbeschreibung weiterer Methoden	12
5.1	Spurenelemente	12
5.2	Metaboliten	13
5.3	Proteine	13
5.4	Fettsäuren-Profilung mit GC-MS	13
5.5	Infrarot-Spektroskopie	14
5.6	Kupferchlorid-Kristallisation	14
5.7	Röntgenstrahlen-Spektren, Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie (FAS)	14
5.8	Wasserstoff-Kernspinresonanzspektroskopie	15
6.	Schlussfolgerungen	15
6.1	Möglichkeiten und Grenzen der verschiedenen Methoden	15
6.2	Möglichkeiten der Integration der Isotopen-Analyse in die Qualitätsprüfung für Bioprodukte	16
6.3	weiteres Vorgehen	16
7.	Literatur	17

1. Einleitung

Die Produktion und Verarbeitung von Bioprodukten wird durch ein komplexes Regelwerk festgelegt, welches viele einzelne Produktionsvorschriften enthält. Traditionell wird die Einhaltung dieser Vorschriften durch eine Kontrolle vor Ort überprüft. Bisher kann nur die Betriebskontrolle die Gesamtheit aller Produktionsvorschriften abdecken.

Dennoch besteht heute ein grosses Bedürfnis, durch die Analyse eines Lebensmittels seinen Biostatus zu verifizieren (Authentizitätsprüfung). Es gibt Analysemethoden, welche Rückschlüsse auf die Einhaltung einzelner Produktionsvorschriften zulassen. Damit können Verdachtsfälle gezielt überprüft werden, was eine wertvolle Ergänzung zur Betriebskontrolle darstellt. Die Untersuchung der richtigen Probe mit der richtigen Methode (angepasst an den Verdacht) ist dabei der Schlüsselfaktor für den Erfolg.

Derzeit beschränkt sich das Kontrollsystem auf die Pestizid-Spurenanalytik und GVO-Analysen. Diese lassen nur Rückschlüsse auf einige wenige Produktionsvorschriften zu (Pestizide: Pflanzenschutz und Vorratsschutz; GVO: Saatgut, einzelne Betriebsmittel). Neue Analysemethoden lassen Rückschlüsse auf andere Produktionsvorschriften zu, und stellen somit eine nützliche Erweiterung des Instrumentariums dar. Wir halten es für wichtig, dass die Biokontrolle das gesamte analytisch-technische know-how nutzt und sich methodisch alle Optionen offen hält.

Derzeit ist die Isotopenanalytik am weitesten entwickelt, und am vielversprechendsten für die QS von Bioprodukten. Dieses Papier legt deshalb einen Schwerpunkt bei der Isotopenanalytik, und bespricht weitere Methoden nur kurz.

2. Was sind Isotope?

Isotope sind Atomspezies mit derselben Ordnungszahl (=Kernladungszahl), die jedoch eine unterschiedliche Anzahl an Neutronen in ihrem Kern enthalten. Aus diesem Grund sind Isotope unterschiedlich schwer und können voneinander unterschieden werden. Ein Beispiel dafür sind Kohlenstoff (^{12}C) und schwerer Kohlenstoff (^{13}C) mit jeweils sechs Protonen im Kern, aber mit sechs (^{12}C) bzw. sieben Neutronen (^{13}C) (Abbildung 1). Andere Beispiele sind ^1H und ^2H , ^{14}N und ^{15}N , ^{16}O und ^{18}O , ^{32}S und ^{34}S und so weiter.

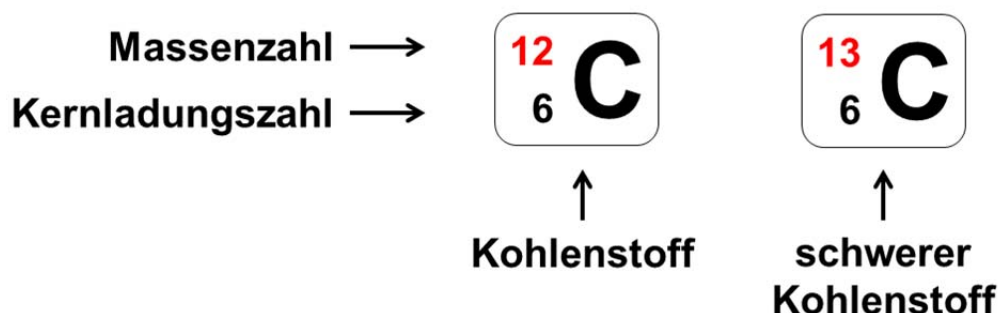


Abbildung 1: Die zwei Isotope Kohlenstoff und schwere Kohlenstoff.

2.1 Stabile und instabile Isotope

Die meisten natürlichen Isotope sind stabil, was bedeutet, dass deren Zerfall noch nicht beobachtet wurde. Stabile Isotope sind vollkommen ungefährlich. Einzelne stabile Isotope werden weiter unten im Detail diskutiert.

Im Gegensatz dazu stehen die instabilen Isotope, welche mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit zerfallen. Beim Zerfall wird radioaktive Strahlung freigesetzt, mit den bekannten schädlichen Folgen für Mensch und Umwelt. Berühmte Beispiele sind das in Atomkraftwerken verwendete Uran (^{235}U), das in Atombomben eingesetzte Plutonium (^{238}Pu), oder das in der Strahlenmedizin benutzte und bei AKW-Unfällen allenfalls freigesetzte radioaktive Jod (^{131}I).

2.2 Isotopenverhältnis bei stabilen Isotopen

Das Verhältnis innerhalb der Atomspezies (z.B. $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$) ist bei stabilen Isotopen in der Umwelt stabil und spezifisch für Böden verschiedener Regionen oder auch für Pflanzen verschiedener Arten. Diese regionalen Unterschiede können im Isotopenverhältnis von Böden, den Pflanzen die darauf gewachsen sind, und den Tieren die diese Pflanzen gefressen haben nachgewiesen werden. Damit kann im besten Fall genau überprüft werden, woher ein Lebensmittel stammt. Das Isotopenverhältnis kann jedoch bei pflanzlichen sowohl als auch bei tierischen Lebensmitteln durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. So können oftmals auch Unterschiede zwischen biologisch und konventionell produzierten Lebensmitteln gefunden werden.

Das Isotopenverhältnis ($\delta^y\text{X}$) beschreibt den Unterschied des Verhältnisses von ^zX zu ^yX in einem speziellen Fall im Vergleich zum Normalfall. Dabei steht das „X“ für die Atomspezies und „y“ bzw. „z“ für die jeweiligen Massenzahlen.

Im Folgenden werden verschiedene Beispiele erläutert, die in Studien getestet worden sind. Keines dieser Isotope genügt für sich alleine für praxistaugliche Aussagen. Durch die Kombination mehrerer Isotope kann hingegen die Aussagekraft stark verbessert werden.

2.3 Wasserstoff (^1H und ^2H)

Das Isotopenverhältnis von leichtem Wasserstoff (^1H) zum schwereren Deuterium (^2H) ist im Grundwasser je nach Region verschieden und stabil (Boner und Förstel 2004). Deshalb kann der $\delta^2\text{H}$ -Wert dazu verwendet werden, pflanzliche und tierische Produkte bis zu einem gewissen Grad in eine Region zurückzuverfolgen. Die Schwierigkeiten liegen dabei bei den saisonalen Schwankungen, welche in die Berechnung mit einfließen müssen. Sie sind der saisonal variierenden Niederschlagsmenge und Transpiration zuzuordnen. Der Niederschlag beinhaltet einen verminderten Anteil des schwereren Deuteriums (Dansgaard 1964) und im Gegensatz dazu führt die Transpiration zu einer Anreicherung von ^2H (Förstel 1978). Zu zusätzlichen Unsicherheiten kommt es beim Bewässern der Kulturen oder Tränken des Viehs. Leitungswasser weist beispielsweise $\delta^2\text{H}$ -Werte auf, die dem Jahresdurchschnitt entsprechen (Boner und Förstel 2004). Bei so vielen Einflüssen ist deshalb schwierig, alleine aufgrund des $\delta^2\text{H}$ -Werts die Herkunftsregion genau und zweifelsfrei zu bestimmen.

Unterschiede zwischen biologisch und konventionell produzierten Lebensmitteln konnten bisher keine festgestellt werden (Camin *et al.* 2011), deshalb scheint dieses Isotopenverhältnis für die Sicherstellung der biologischen Produktion ungeeignet zu sein.

2.4 Kohlenstoff (^{12}C und ^{13}C)

In mehreren Studien wurde gezeigt, dass sich das Kohlenstoff-Isotopenverhältnis von Fleisch und Milch biologisch gehaltener Rinder von konventionell gehaltenen unterscheidet (Boner und Förstel 2004, Schmidt *et al.* 2004, Molkentin und Giesemann 2007, Bahar *et al.* 2008, Molkentin 2009, Molkentin und Giesemann 2011, Chung *et al.* 2014). Pflanzliche biologische und konventionelle Produkte weisen jedoch keine unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}$ Werte auf (Flores *et al.* 2007, Camin *et al.* 2011), sofern es sich um dieselbe Pflanzengattung handelt. Unterschiede zwischen verschiedenen Pflanzen sind hingegen bekannt und untersucht (Bahar *et al.* 2005). Die Unterschiede bei den tierischen Produkten sind dadurch zu erklären, dass biologisch gehaltene Tiere nur einen begrenzten Anteil an Kraftfutter erhalten dürfen und deswegen im Durchschnitt weniger Mais zu sich nehmen. Mais ist eine C4-Pflanze, während es sich beim Grünfütter auf der Weide grossmehrheitlich um C3-Pflanzen handelt. Die C4-Pflanzen fixieren ein anderes Verhältnis von schwerem (^{13}C) zu leichtem (^{12}C) Kohlenstoff, was sich schlussendlich im Kohlenstoffverhältnis im Fleisch und in der Milch niederschlägt.

Die Studie von Bahar *et al.* (2008) zog auch die saisonalen Schwankungen mit in Betracht. Zwischen irischem Rindfleisch aus biologischer bzw. konventioneller Produktion gab es im Herbst - im Gegensatz zu den anderen Jahreszeiten - keine Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung. Dies ist mit der Weidehaltung und der damit einhergehenden Fütterung während des Sommers zu erklären, die mehr auf Raufutter und weniger auf Kraftfutter basiert. Aufgrund der verzögerten Einlagerung des Kohlenstoffs ins Fleisch, kommt dieser Effekt erst in den Herbstmonaten zur Geltung. Ab November steigen anschliessend die $\delta^{13}\text{C}$ Werte des konventionellen Rindfleisches wieder an und unterscheiden sich dementsprechend wieder vom biologischen Rindfleisch. In Regionen, wo die Rinder intensiv gehalten werden und keine Weidehaltung betrieben wird, lassen sich die Unterschiede über das ganze Jahr hinweg beobachten.

2.5 Stickstoff (^{14}N und ^{15}N)

Das Isotopenverhältnis vom häufigen ^{14}N zum seltenen ^{15}N ist wahrscheinlich das am besten erforschte Isotopenverhältnis bei Lebensmitteln. Es wurden in verschiedenen Studien Unterschiede zwischen biologisch und konventionell produzierten Getreiden, Gemüsen und tierischen Produkten gefunden (Rapisarda *et al.* 2005, Bateman *et al.* 2005, Schnitzler *et al.* 2005, Bateman *et al.* 2007, Flores *et al.* 2007, Rogers *et al.* 2008, Camin *et al.* 2011). Die Unterschiede beruhen auf einer unterschiedlichen Düngung in der biologischen im Vergleich zur konventionellen Landwirtschaft (Capuano *et al.* 2013). Der synthetische Stickstoffdünger, der in der konventionellen Landwirtschaft verwendet wird, weist ein $\delta^{15}\text{N}$ nahe bei 0‰ auf. Es entspricht demnach beinahe dem atmosphärischen Stickstoff, zu welchem der Unterschied gemessen wird. Grund dafür ist die Herstellung von synthetischem Stickstoffdünger, der im *Haber-Bosch-Verfahren* aus atmosphärischem Stickstoff gewonnen wird. Der organische Biodünger weist hingegen viel höhere $\delta^{15}\text{N}$ Werte auf. Wenn die Pflanzen den Stickstoff aus dem Dünger aufnehmen, unterscheiden sich anschliessend auch die $\delta^{15}\text{N}$ Werte der Pflanze. Dieser Unterschied lässt sich mittels Isotopenanalyse feststellen und ist vor allem bei schnell wachsenden Pflanzen wie Tomaten, Zucchini, Tomaten und Brokkoli evident (Schnitzler *et al.* 2005, Bateman *et al.* 2007, Rogers *et al.* 2008).

Zudem wurden auch schon unterschiedliche $\delta^{15}\text{N}$ Werte in biologischem und konventionellem Rindfleisch (Schmidt *et al.* 2004, Bahar *et al.* 2008) bzw. biologischer und konventioneller Milch gefunden (Molkentin und Giesemann 2010, Chung *et al.* 2014). Die Unterschiede sind jedoch nur

klein und lassen eine klare Zuordnung kaum zu. Die unterschiedlichen $\delta^{15}\text{N}$ Werte in tierischen Produkten sind nach neusten Vermutungen auf ähnliche Gründe zurückzuführen wie bei pflanzlichen Produkten. In der Regel fressen konventionelle Rinder konventionelles Futter und umgekehrt. Da das biologische Futter durch die biologische Düngung einen höheren $\delta^{15}\text{N}$ Wert enthält, sind folglich auch die Konzentrationen des schweren Stickstoffs auch im Rindfleisch und in der Milch höher (Chung *et al.* 2014). Entgegen dieser Beobachtung wurden in der Studie von Molkentin und Giesemann (2010) tiefere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Biomilch gefunden. Eine logische Erklärung dafür wäre der erhöhte Verzehr von Leguminosen (z.B. Klee) von Biorindern. Leguminosen fixieren Stickstoff aus der Luft und weisen deshalb eine niedrige ^{15}N -Konzentration auf.

2.6 Sauerstoff (^{16}O und ^{18}O)

Analog zum Wasserstoff unterscheidet sich das Isotopenverhältnis von leichtem Sauerstoff (^{16}O) zu dessen schwererem Isotop (^{18}O) im Grundwasser verschiedener Regionen (Boner und Förstel 2004). Zudem variiert es in Wasserdampf, Wolken und Niederschlag. In kühlen Regionen und in kühlen Jahreszeiten ist mehr leichter Sauerstoff vorhanden. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert kann dadurch auch dazu verwendet werden, pflanzliche und tierische Produkte bis zu einem gewissen Grad in eine Region zurückzuverfolgen. Auch hier sind jedoch saisonalen Schwankungen zu verzeichnen, die sich analog zum $\delta^2\text{H}$ -Wert verhalten (Boner und Förstel 2004). Das führt dazu, dass die regionale Herkunft auf der Basis des Isotopenverhältnisses nur bedingt festgestellt werden kann (Boner und Förstel 2004).

Die Unterschiede zwischen biologischen und konventionellen Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs sind nur teilweise signifikant (Camin *et al.* 2011) und können in den meisten Fällen nicht oder nur unterstützend zur Identifizierung von biologischen bzw. konventionellen Lebensmitteln verwendet werden (Boner und Förstel 2004, Schmidt *et al.* 2004, Camin *et al.* 2011).

2.7 Schwefel (^{32}S und ^{34}S)

Das Isotopenverhältnis von ^{34}S zu ^{32}S wurde schon in diversen Studien analysiert. Dabei stand in den meisten Arbeiten die Authentizität von pflanzlichen und/oder tierischen Lebensmitteln im Vordergrund (Schmidt *et al.* 2004, Molkentin und Giesemann 2007, Bahar *et al.* 2008, Camin *et al.* 2011). Keine der wissenschaftlichen Arbeiten konnte jedoch die Zuordnung biologisch oder konventionell exakt betreiben.

Im Gegensatz dazu nutzten Boner und Förstel (2004) die Schwefel-Isotopenverteilung teilweise erfolgreich zur Bestimmung der Herkunft. Der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert im Boden ist abhängig von der geologischen Beschaffenheit, der Bewirtschaftungspraxis und der atmosphärischen Deposition. Auch der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert ist jedoch saisonalen Schwankungen unterworfen, was die exakte Herkunftserkennung erheblich erschwert.

2.8 weitere Isotope

Es können auch noch weitere Isotope untersucht werden. So variiert beispielsweise die Einlagerung von Strontium in den Zahnschmelz im Laufe des Lebens. Die Unterscheidung von Thorium-, Uran- und Bleisotopen ermöglicht eine Zuordnung auf verschiedene Kontinente.

3. Isotopenanalyse

3.1 Probenvorbereitung

Vor der Analyse der Lebensmittel braucht es eine Probenvorbereitung, die je nach Lebensmittel unterschiedlich aufwändig sein kann. Für die Analyse der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wird das Wasser aus dem Lebensmittel gezogen und analysiert. Die Untersuchung des zellulären Wassers ist zwar relativ einfach, die Isotopenwerte können sich jedoch bei einer Lagerung schnell verändern und lassen somit keine eindeutige Zuordnung mehr zu. In einigen Versuchen wurde deshalb stattdessen das im Gewebe eingebundene Wasser analysiert. Kohlenstoffisotope wurden teilweise im Fett und teilweise auch in Proteinen untersucht. Die Isotopenverhältnisse können sich zwischen den verschiedenen Lebensmittel-Bestandteilen unterscheiden. Stickstoff und Schwefel kommen in den Proteinen vor, es werden aber meistens die ganzen Lebensmittel untersucht.

3.2 Messung

Die Isotopenverhältnisse werden mittels Massenspektrometrie gemessen. Dazu wird für die Messungen von Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelisotopen ein IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) verwendet. Diese Geräte sind exakt genug um die geringen Unterschiede zu messen, die meistens im tiefen einstelligen Promillebereich liegen.

Es gibt viele Labore, die eine Isotopenanalyse durchführen können. Folgend einige Beispiele von Auftragslaboratorien aus der Schweiz und Deutschland, die über Expertise in diesem Gebiet verfügen und die Isotopenanalyse anbieten (diese Liste erhebt keine Ansprüche auf Vollständigkeit):

- Standard Elements, Schweiz, <http://www.standard-elements.com/>
- Agroisolab GmbH, Deutschland, <http://www.agroisolab.de/>
- Hydroisotop GmbH, Deutschland, <http://www.hydroisotop.de/>

3.3 Referenzdaten als Schlüssel für die Interpretation

Um das in einer Probe gemessene Isotopenverhältnis interpretieren zu können, muss es mit anderen Proben verglichen werden (sogenannte Referenzdaten). Oft entscheidet die Qualität der vorhandenen Referenzdaten über die Präzision der Aussagen. Soll beispielsweise die Herkunft eines Lebensmittels überprüft werden, so werden Referenzdaten für das gleiche Lebensmittel benötigt, welche mit Sicherheit vom gleichen Ort stammen sowie Proben, welche mit Sicherheit von anderen Orten stammen. Referenzdaten stellen damit einen Schlüssel für die Interpretation dar, und eine gute Sammlung an Referenzdaten kann ein grosser Wettbewerbsvorteil für ein Labor sein. Viele private Labors halten deshalb ihre Referenzdaten unter Verschluss.

Es gibt viele Referenzdaten für Boden, Wasser, Dünger, Lebensmittel etc. Viele dieser Daten befinden sich jedoch in privatem Besitz von Labors und werden nicht publiziert. In den wissenschaftlichen Artikeln wurden hauptsächlich Daten für Lebensmittel gefunden, manchmal auch für Dünger oder Futtermittel (Tabelle 1).

3.3.1 wissenschaftlich publizierte Daten

Tabelle 1: Isotopen-Messwerte aus diversen wissenschaftlichen Publikationen. Erläuterungen: IT = Italien, DE = Deutschland, UK = Grossbritannien, EU = Europäische Union, ESP = Spanien, NZ = Neuseeland, IE = Irland, KR = Südkorea, ~ = ungefähr, Ø = Durchschnitt, Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert, Med. = Median.

Studie	Produktgruppe	Messung	Messwert biologisch	Messwert konventionell	Herkunft
Stickstoffisotope					
Rapisarda <i>et al.</i> 2005	Orangen (Pulp protein) (Juice AA's)	$\delta^{15}\text{N}$	6.2-6.8 ‰ 5.7-6.2 ‰	4.4-5.5 ‰ 4.4-5.1 ‰	IT, Sizilien
Camin <i>et al.</i> 2011	Früchte (Orangen) (Pflirsiche) (Erdbeeren)	$\delta^{15}\text{N}$	Min. 4.6 ‰ Min. 0.4 ‰ Min. 1.8 ‰		IT
Schnitzler <i>et al.</i> 2005	Tomaten	$\delta^{15}\text{N}$	Min. 7.0 ‰	~ 0.0 ‰	DE Gewächshaus
Bateman <i>et al.</i> 2007	Tomaten	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 8.1 ‰	Ø -0.1 ‰	UK
Rogers <i>et al.</i> 2008	Tomaten	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 7.5 ‰	Ø -0.8 ‰	NZ
Kelly and Bateman 2010	Tomaten	$\delta^{15}\text{N}$	~7.5 ‰	~ 0.0 ‰	UK/EU
Schnitzler <i>et al.</i> 2005	Paprika	$\delta^{15}\text{N}$	Min. 7.0 ‰	~ 0.0 ‰	DE Gewächshaus
Flores <i>et al.</i> 2007	Paprika (Frucht)	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 11.3 ‰ Ø 10.8 ‰	Ø 7.6 ‰ Ø 6.8 ‰	ESP Gewächshaus
Flores <i>et al.</i> 2007	Paprika (Blatt)	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 14.4 ‰ Ø 13.8 ‰	Ø 9.5 ‰ Ø 9.3 ‰	ESP Gewächshaus
Bateman <i>et al.</i> 2005	Karotten	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 6.9 ‰	Ø 3.5 ‰	UK
Bateman <i>et al.</i> 2007	Karotten (Kein Unterschied)	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 5.7 ‰	Ø 4.1 ‰	UK
Rogers <i>et al.</i> 2008	Schnell wachsende Gemüse (Zucchetti, Gurken, Brokkoli)	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 6.9-12.2 ‰	~0.0 ‰	NZ
Schnitzler <i>et al.</i> 2005	Salat, Kohl, China-kohl, Zwiebeln (Kein Unterschied)	$\delta^{15}\text{N}$	5.5-7.5 ‰	5.0-6.0 ‰	DE Feld
Bateman <i>et al.</i> 2007	Salat	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 7.6 ‰	Ø 2.9 ‰	UK
Kelly und Bateman 2010	Salat	$\delta^{15}\text{N}$	~6.3 ‰	~3.0 ‰	UK/EU
Schnitzler <i>et al.</i> 2005	Weizen (Kein Unterschied)	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 3.6 ‰	Ø 2.3 ‰	DE Feld
Rogers <i>et al.</i> 2008	Mais	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 4.5 ‰	Ø 1.0 ‰	NZ

Studie	Produktegruppe	Messung	Messwert biologisch	Messwert konventionell	Herkunft
Schmidt <i>et al.</i> 2004	Rindfleisch	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 6.6 ‰	Ø 7.8 ‰	IE Weidehaltung
Bahar <i>et al.</i> 2008	Fleisch (entfettet)	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 6.4 ‰	Ø 7.0 ‰	IE
Molkentin und Giesemann 10	Milch	$\delta^{15}\text{N}$	Med. 5.7 ‰	Med. 4.8 ‰	DE, Kiel
Chung <i>et al.</i> 2014	Milch (ganz)	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 5.00 ‰	Ø 5.70 ‰	KR
Bahar <i>et al.</i> 2005	Mais Silage	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 3.3 ‰		IE
Bahar <i>et al.</i> 2005	Gras Silage	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 8.1 ‰		IE
Rogers <i>et al.</i> 2008	Mineraldünger	$\delta^{15}\text{N}$	-1.7 bis -1.2 ‰		NZ
Rogers <i>et al.</i> 2008	Hühnergülle	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 2.7 ‰		NZ
Rogers <i>et al.</i> 2008	Kuhgülle	$\delta^{15}\text{N}$	Ø 4.5 ‰		NZ
Rogers <i>et al.</i> 2008	Schweinegülle	$\delta^{15}\text{N}$	6.5-11.3 ‰		NZ
Kohlenstoffisotope					
Studie	Produktegruppe	Messung	Messwert biologisch	Messwert konventionell	Bemerkung
Schmidt <i>et al.</i> 2004	Rindfleisch	$\delta^{13}\text{C}$	Ø -26.0 ‰	Ø -24.5 ‰	IE Weidehaltung
Schmidt <i>et al.</i> 2004	Rindfleisch	$\delta^{13}\text{C}$		Ø -10.0 ‰ Ø -12.3 ‰	USA BRA
Bahar <i>et al.</i> 2008	Fleisch (entfettet)	$\delta^{13}\text{C}$	Ø -26.0 ‰	Ø -25.2 ‰	IE
Molkentin und Giesemann 07	Milch (Fett)	$\delta^{13}\text{C}$	Max. -28.0 ‰	Min. -26.6 ‰	DE, Kiel
Molkentin 09	Milch (Fett)	$\delta^{13}\text{C}$	Max. -26.5 ‰ Med. -28.6 ‰	Med. -24.4 ‰	DE, Kiel
Molkentin und Giesemann 10	Milch (Fett)	$\delta^{13}\text{C}$	Med. -28.5 ‰	Med. -24.2 ‰	DE, Kiel
Molkentin und Giesemann 10	Milch (Protein)	$\delta^{13}\text{C}$	Med. -25.5 ‰	Med. -21.9 ‰	DE, Kiel
Chung <i>et al.</i> 2014	Milch (ganz)	$\delta^{13}\text{C}$	Ø -22.39 ‰	Ø -23.60 ‰	KR
Bahar <i>et al.</i> 2005	Gras Silage	$\delta^{13}\text{C}$	Ø -29.6 ‰		IE
Bahar <i>et al.</i> 2005	Mais Silage	$\delta^{13}\text{C}$	Ø -11.8 ‰		IE
Schwefelisotope					
Schmidt <i>et al.</i> 2004	Rindfleisch (Kein Unterschied)	$\delta^{34}\text{S}$	Ø 7.9 ‰	Ø 7.2 ‰	IE Weidehaltung

3.3.2 Projekt Wasserzeichen von FiBL DE

Bei FiBL Deutschland läuft derzeit das Projekt «Wasserzeichen». Bei diesem Projekt geht es darum, die Isotopenanalyse als QS-Tool zur Verifizierung der Herkunftsangabe bei Lebensmitteln zu etablieren. Im konkreten Fall geht es um die Unterscheidung verschiedener Bundesländer. Als Pilotprojekt wurden Referenzdaten verschiedener pflanzlicher und tierischer Lebensmittel für das Bundesland Hessen gesammelt. Die Referenzdatenbank kann über Internet abgerufen werden, wobei die Region flexibel eingegrenzt werden kann (Bundesland, Landkreis, Gemeinde, PLZ). Das Tool konnte folgende Proben gut auseinanderhalten: Weizen aus Hessen und Italien; Kirschen aus Hessen und der Türkei; Äpfel aus Hessen und vom Bodensee; Karotten aus Hessen und Israel; Hühnereier aus Hessen und Frankreich.

Eine Weiterentwicklung ist das Projekt «Isotrace», welches einzelne Lieferanten zu identifizieren vermag. In diesem Fall soll jedoch keine flächendeckende Referenzkartierung vorgenommen werden. Es ist vorgesehen, bei normalen Betriebskontrollen (z.B. Biokontrolle) ein Warenmuster zu entnehmen, welches jedoch nur eingelagert, und erst bei Bedarf analysiert wird.

4. Aussagekraft der Isotopenanalytik

4.1 Authentizität (bio – konventionell)

Eine umfassende BÖLN- Studie unter der Leitung des FiBL DE untersuchte die Praxistauglichkeit der Isotopenmethode für die Authentizitätsprüfung (Hermanowski *et al.* 2013). Dabei wurden Blindproben von biologischen und nicht-biologischen Lebensmitteln wie Weizen, Eiern, Karotten, Kartoffeln und Tomaten an ein qualifiziertes Labor geschickt. Diese Proben musste dann das Labor anhand ihrer Analyseergebnisse in biologisch oder nicht-biologisch produziert einteilen. Die Erfolgsquote lag zwischen 67 % (Kartoffeln) und 92 % (Tomaten). Meist war die Zuordnung von biologischen Proben treffsicherer als diejenige von konventionellen.

4.2 Herkunftsort

Grundsätzlich ist eine relativ exakte Bestimmung der Herkunftsregion möglich, die teilweise sogar bis auf die Ebene des einzelnen Betriebes reichen kann. Um eine zutreffende Aussage machen zu können, bedarf es der Analyse mehrerer Isotopenverhältnisse (z.B. $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{34}\text{S}$) mit anschließender statistischer Auswertung. Je mehr Isotopenverhältnisse untersucht werden und je besser die Referenzdaten sind, desto besser kann die Zuordnung erfolgen. Für die exakte Bestimmung wird eine genaue Isotopen-Kartierung der Regionen benötigt, die mit entsprechendem finanziellem und zeitlichem Aufwand verbunden ist. Aus Kostengründen scheint dies momentan nur für einzelne Regionen im Bereich des Möglichen. Am FiBL DE wurde eine solche Kartierung für das Bundesland Hessen durchgeführt. Die Eingrenzung auf ein Herkunftsland ist einfacher, d.h. es werden weniger detaillierte Referenzdaten und weniger analysierte Isotopenverhältnisse benötigt.

Alternativ zur Analyse mehrerer Isotope könnte auch mit einer Messung der $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte begonnen werden, um zu schauen, ob der angegebene Herkunftsort überhaupt möglich ist.

Wenn das nicht der Fall sein sollte, könnten anschliessend bedarfsweise weitere Isotopenverhältnisse geprüft werden. So kann der Aufwand gesenkt werden. Eine weitere Alternative, die natürlich auch in Kombination mit der vorigen möglich ist, ist die Einlagerung von Lebensmittel-Referenzproben aus den gewünschten Gebieten oder von bestimmten Produzenten. Diese Probe kann in der Folge risikobasiert oder bei Verdacht auf Betrug analysiert und mit der neuen Probe verglichen werden. Bei dieser Variante entfielen die kostenintensive Isotopen-Kartierung.

4.3 Düngung

4.3.1 Untersuchung von Düngern

Organische Dünger und Kunstdünger unterscheiden sich grundlegend in ihrer Isotopen-Zusammensetzung (Rogers *et al.* 2008). Kuh-, Schweine- und Hühnergülle besitzen einen höheren $\delta^{15}\text{N}$ -Wert als künstlicher Stickstoff-Dünger. Durch eine direkte Messung des Isotopenverhältnisses im Dünger kann festgestellt werden, ob es sich um natürlichen oder synthetischen Stickstoffdünger handelt. Ausserdem könnte im besten Falle sogar festgestellt werden, von welchem Tier der Dünger stammt. Dazu bräuchte es jedoch noch genauere Untersuchungen.

4.3.2 Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel

Das Stickstoff-Isotopenverhältnis aus dem Dünger hat einen messbaren Einfluss auf dasjenige der Pflanze. Besonders bei schnell wachsenden, einjährigen Gemüsen aus dem Gewächshaus lassen sich solche Unterschiede klar aufzeigen. Deshalb sind die Differenzen auch bei den Tomaten am grössten; sie sind jedoch auch bei Salat aus dem Freiland sichtbar (Schnitzler *et al.* 2004, Bateman *et al.* 2007 und Rogers *et al.* 2008, Kelly und Bateman 2010). Eine Gründüngung mit Stickstoff-fixierenden Pflanzen kann die Unterschiede zwischen biologischen und konventionellen Lebensmitteln jedoch stark verringern.

Die unterschiedlichen Isotopenverhältnisse können genutzt werden, um die Anwendung von nicht biokonformen Stickstoff-Düngemitteln nachzuweisen. Aufgrund der grösseren Unterschiede bei schnell wachsenden Gemüsepflanzen, wären dort unterstützende Isotopen-Untersuchungen gut denkbar. Bei Früchten unterscheidet sich die Isotopenzusammensetzung der biologischen und konventionellen Produktionsweise normalerweise weniger stark (Rapisarda *et al.* 2005, Camin *et al.* 2011). Dennoch scheint die Methode auch für Früchte prüfenswert zu sein.

Grundsätzlich muss festgehalten werden, dass durch diese Methode lediglich untersucht, ob die Stickstoff-Düngung biokonform war oder nicht. Sie kann deshalb niemals die Authentizität eines Bioproduktes zu 100 % bestätigen. Allerdings ist sie eine wichtige Ergänzung zum Nachweis von Pestizidspuren, welcher Rückschlüsse auf den Pflanzenschutz ermöglicht.

4.4 Fütterung

4.4.1 Untersuchung pflanzlicher Futtermittel

Es gibt grosse Unterschiede in der Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopenzusammensetzung von verschiedenen Futterpflanzen. Substantiell ist der Unterschied bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von C3- und C4-Pflanzen (Bahar *et al.* 2005), beispielsweise zwischen Gras und Mais. Aufgrund der

unterschiedlichen Stoffwechselforgänge wird ein anderes Kohlenstoff-Isotopenverhältnis assimiliert.

Auch der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert weist Unterschiede zwischen den verschiedenen Pflanzen auf. Diese stammen nicht nur von der Düngung, sondern werden auch durch die Pflanzengattung beeinflusst (Bahar *et al.* 2005, Rogers *et al.* 2008). Dazu kommen die Unterschiede bei Wasserstoff und Sauerstoff, bedingt durch das aufgenommene Wasser, welche auf den Ort hinweisen, wo die Pflanzen gewachsen sind.

4.4.2 Untersuchung tierischer Lebensmittel

Die Fütterung der Biorinder unterscheidet sich in den meisten Fällen stark von der Fütterung von konventionellen Tieren. Dieser Unterschied lässt sich in der Regel durch eine Kohlenstoff-Isotopenuntersuchung des Fleisches oder der Milch nachweisen. Grund dafür ist der erhöhte Kraffuttereinsatz (v.a. Mais) in der konventionellen Rinderhaltung, welcher zu erhöhten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten im Fleisch und in der Milch führt. Auch diese Methode kann nicht alle Aspekte der biologische Produktion von Fleisch und Milch abdecken, sondern lediglich einen zu hohen Anteil Mais (Kraffutter) in der Futtermittelration nachweisen.

Andererseits kann die Authentizität von tierischen Produkten nicht durch den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert geprüft werden. Der biologische Dünger erhöht zwar einerseits den ^{15}N Anteil im Tierfutter und dadurch auch in den tierischen Produkten (Rogers *et al.* 2008). Andererseits enthält Mais, welcher in grossen Mengen als konventionelles Kraffutter eingesetzt wird, einen sehr geringen Anteil an schwerem Stickstoff im Vergleich zu Gras, welches einen wichtigen Anteil in der Biofütterung ausmacht (Bahar *et al.* 2005, Rogers *et al.* 2008). Die beiden Phänomene überlagern sich, was fallweise zu erhöhten oder erniedrigten $\delta^{15}\text{N}$ -Werten führt (Schmidt *et al.* 2004, Bahar *et al.* 2008, Molkentin und Giesemann 2010, Chung *et al.* 2014).

5. Kurzbeschreibung weiterer Methoden

5.1 Spurenelemente

Es wird immer wieder untersucht, ob biologische Produkte in Bezug auf den Gehalt an Spurenelementen günstiger abschneiden als konventionelle. Kelly und Bateman (2010) haben in ihren Untersuchungen versucht diese Unterschiede in der Zusammensetzung von Tomaten und Salat für einen Biobeweis heranzuziehen. Obwohl sie Unterschiede gefunden hatten, waren diese zu wenig deutlich und zu wenig konsistent, um die Proben mit einer genügend hohen Wahrscheinlichkeit einem Produktionsverfahren zuzuordnen. Die Methode scheint ungeeignet, da die Zusammensetzung der Spurenelemente von vielen verschiedenen Faktoren abhängt und deshalb eine grosse Variabilität aufweist.

- › Fazit: Die Analytik von Spurenelementen eignet sich kaum für den Authentizitätsnachweis von Bioprodukten.

5.2 Metaboliten

Camin *et al.* (2011) fanden in biologischen Zitrusfrüchten erhöhte Werte von Vitamin C, aber keine Maximalwerte für konventionelle bzw. Minimalwerte für biologische Früchte. Denn die Gehalte werden auch durch die Sorte beeinflusst und schwanken über die verschiedenen Jahre. Im Gegensatz zu Camin *et al.* (2011) testeten Van Ruth *et al.* (2010) nicht nur die Konzentration eines Metaboliten, sondern die Zusammensetzung der Carotinoide im Eidotter. Dieser Fingerabdruck-Ansatz ist in Kombination mit statistischen Methoden eine vielversprechende Möglichkeit um biologische und konventionelle Eier auseinanderzuhalten. Die Unterschiede im Carotinoid-Profil sind auf die Fütterung zurückzuführen und können von Region zu Region variieren. In einer weiteren Studie wurde biologischer und konventioneller Mais aus Bayern verglichen (Röhlig und Engel 2010). Die Unterschiede waren gering und wurden durch die grösseren Standort- und Sortenunterschiede überschattet. Zu einem ähnlichen Schluss kamen Zörb *et al.* bei der Metaboliten-Analyse von Weizen aus dem DOK-Versuch (2009b).

- › Fazit: Metaboliten-Profilierung in Kombination mit statistischen Methoden scheint für den Authentizitätsnachweis ausgewählter Lebensmittel (z.B. Eier) ein prüfenswerter Ansatz zu sein.

5.3 Proteine

Zörb *et al.* (2009a) untersuchten in einer weiteren Studie die Proteinzusammensetzung von einer Sorte biologischem und konventionellen Weizen aus dem DOK-Versuch. Dabei fanden sie 16 Proteine, bei denen sich die Gehalte der verschiedenen Produktionssysteme stark unterscheiden. Diese Differenzen sind besonders offensichtlich, wenn die witterungsbedingten Einflüsse des Produktionsjahres gering sind. Sorten- und Regionen-spezifische Unterschiede wurden jedoch nicht mit einbezogen. Diese könnten die Aussagekraft der Tests deutlich verringern.

- › Fazit: Protein-Profilierung ist ein interessanter, ausbaufähiger Ansatz. Für den Authentizitätsnachweis von Bioprodukten ist die Methode derzeit nicht praxistauglich.

5.4 Fettsäuren-Profilierung mit GC-MS

Biomilch enthält nachweislich mehr α -Linolen- und Eicosapentaensäuren; zwei gesundheitsrelevanten Fettsäuren (Molkentin und Giesemann 2007, Molkentin 2009, Schröder *et al.* 2010). Für Deutschland liessen sich Maximalkonzentrationen von gekaufter konventioneller Milch und Minimalkonzentrationen von gekaufter Biomilch generieren, welche eine klare Unterscheidung zulassen (Molkentin und Giesemann 2007, Molkentin 2009). Saisonale und andere Effekte, die die Fütterung beeinflussen sind jedoch variabel und unbedingt zu beachten. Ausserdem sollte beachtet werden, dass der $\delta^{13}\text{C}$ Wert stark mit den erwähnten Fettsäuren korreliert und die Werte deshalb nicht unabhängig voneinander sind.

Tres und Van Ruth (2011) erstellten ein Fettsäuren-Profil von biologischen und konventionellen Eiern und verglichen diese mit statistischen Methoden. Das erstellte Modell konnte die Eier in den meisten Fällen eindeutig einem Produktionssystem zuordnen.

- › Fazit: Das Fettsäuren-Profilierung basiert auf denselben Fütterungsunterschieden wie die Kohlenstoff Isotopenmethode (siehe oben), ist jedoch weniger gut untersucht. Die Pra-

xistauglichkeit für den Authentizitätsnachweis von Bioprodukten ist derzeit noch schwer abzuschätzen.

5.5 Infrarot-Spektroskopie

Aulrich und Molkentin (2009) untersuchten das Fettsäuren-Profil von biologischer und konventioneller Milch mittels NIR (Nahinfrarotspektroskopie). Sie fanden dabei dieselben Unterschiede in der Zusammensetzung wie Molkentin und Giesemann 2007, Molkentin 2009, Schröder *et al.* 2010, sprich eine höhere Konzentration von α -Linolen- und Eicosapentaensäuren in Biomilch.

MIR (mittlere Infrarotspektroskopie) diente Cozzolino *et al.* (2009) als Werkzeug zur Unterscheidung von biologischem und konventionellem Weiss- bzw. Rotwein. Kombiniert mit statistischen Methoden konnte die Mehrheit der Weine richtig zugeordnet werden. Die Unterschiede sind auf die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe (Polyphenole, Aldehyde, etc.) zurückzuführen. Sie waren aber nicht immer konsistent.

- › Fazit: Die NIR basiert auf den Fettsäuren-Profilen, und damit ebenfalls auf denselben Fütterungsunterschieden wie die Kohlenstoff Isotopenmethode (siehe oben). Für die Untersuchung von Milch ist NIR eine geeignete Alternative zu GC-MS oder der Isotopenmethode, und sie ist zudem günstiger und einfacher. Für die Untersuchung von Wein scheint sie eher wenig geeignet; über ihre Eignung für andere Lebensmittel ist kaum etwas bekannt.

5.6 Kupferchlorid-Kristallisation

Die Kupferchlorid Kristallisation verfolgt einen holistischen Ansatz und unterscheidet sich deswegen grundlegend von den klassischen Analysemethoden. Sie ist wohl die bestuntersuchte ganzheitliche Methode und konnte in verschiedenen Versuchen Unterschiede zwischen biologischen und konventionellen Produktionssystemen in Milch bzw. Weizen nachweisen (Kahl *et al.* 2009, Szulc *et al.* 2010, Fritz *et al.* 2011). Früher wurden die Kristallisationsbilder von Auge ausgewertet. Dies erforderte viel Erfahrung. Heute existiert dafür speziell entwickelte Computer-Software. Dadurch wurde diese Methode objektiv und reproduzierbar.

- › Fazit: Die Kupferchlorid-Kristallisation ist ein differenzierter Ansatz. Für den Authentizitätsnachweis von Bioprodukten ist die Methode derzeit noch nicht ausgereift.

5.7 Röntgenstrahlen-Spektren, Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie (FAS)

Die beiden Methoden sind in ihrem Prinzip ähnlich. Das Lebensmittel wird bestrahlt und daraufhin wird die Photonen-Emission der Probe gemessen.

Im ersten Verfahren werden zerkleinerte Lebensmittel für eine bestimmte Zeit mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Dabei wurden Emissions-Unterschiede zwischen konventionell und biologisch produzierten pflanzlichen Lebensmitteln gefunden (Tomaten, Kaffee), die sich mit geeigneten statistischen Methoden belegen liessen (Bortoleto *et al.* 2008).

Die Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie bestrahlt meist die ganzen Lebensmittel mit sichtbarem Licht (keine Probenvorbereitung). Strube und Stolz (2010) fanden Emissions-Unterschiede

zwischen biologischem und konventionellem Weizen, bei Karotten zeigte das Produktionssystem allerdings keinen Einfluss.

- › Fazit: Röntgenstrahlen-Spektren und Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie sind interessante ganzheitliche Analysemethoden. Sie sind jedoch weniger gut untersucht und validiert als die Kupferchlorid-Kristallisation. Für den Authentizitätsnachweis von Bioprodukten sind beide Methoden derzeit noch nicht ausgereift.

5.8 Wasserstoff-Kernspinresonanzspektroskopie

Wasserstoff-Kernspinresonanzspektroskopie (^1H NMR Fingerprints) wurde einerseits für die Bestimmung der Herkunft von Wein (Rezzi *et al.* 2005) und andererseits zur Kontrolle der Authentizität von Biotomaten (Hohmann *et al.* 2014) herangezogen. Beide Arbeiten machten sich eine unterschiedliche chemische Verschiebung der Signale in der NMR zu Nutze, die anschliessend mittels statistischer Methoden einer Region bzw. einem Produktionsverfahren zugeordnet wurde. Der Erfolg bei den Tomaten war vielversprechend und zeigte eine sichere Zuordnung der Tomaten. Die Herkunft wurde zu einem kleinen Teil falsch bestimmt.

- › Fazit: Die Wasserstoff-Kernspinresonanzspektroskopie (^1H NMR) zeigte erste gute Resultate bei Tomaten. Im Vergleich zur Isotopenmethode scheint sie komplizierter zu sein, und ist noch weniger untersucht. Die Praxisauglichkeit für den Authentizitätsnachweis die Bioprodukten ist derzeit noch schwer abzuschätzen.

6. Schlussfolgerungen

6.1 Möglichkeiten und Grenzen der verschiedenen Methoden

Von den hier besprochenen Analysemethoden ist die Isotopenmethode vermutlich die am besten untersuchte und validierte Methode. Sie kann einerseits zur Bestimmung des Herkunftsortes von tierischen und pflanzlichen Produkten und andererseits zur Kontrolle der biologischen Fütterung in Fleisch und Milch und zur Kontrolle der organischen N-Düngung in den meisten Pflanzenprodukten eingesetzt werden. Die übrigen Methoden basieren auf der Analyse von spezifischen Inhaltsstoffen (z.B. Fettsäuren), der Analyse der Zusammensetzung der Inhaltsstoffe (z.B. Metaboliten-Profilung) oder auf ganzheitlichen Ansätzen (z.B. Kupferchlorid-Kristallisation).

Auch wenn in manchen Untersuchungen behauptet wird, dass eine bestimmte Methode biologische und konventionelle Lebensmittel mit 100-prozentiger Sicherheit auseinanderhalten könne, so ist dies schon aus theoretischen Überlegungen gar nicht möglich. Die hier erwähnten Methoden können zwar in gewissen Fällen biologische und konventionelle Produkte unterscheiden. Allerdings wird meist nur ein einzelner Aspekt überprüft, während alle anderen ausser Acht gelassen werden. Ausserdem sind die Methoden für verschiedene Lebensmittel unterschiedlich gut geeignet und führen deshalb teilweise nur bei pflanzlichen, nur bei tierischen Produkten oder nur bei einzelnen Lebensmitteln zu zuverlässigen Resultaten.

6.2 Möglichkeiten der Integration der Isotopen-Analyse in die Qualitätsprüfung für Bioprodukte

Die Isotopenanalyse könnte als unterstützendes Element in die Qualitätsprüfung von Bioprodukten mit einfließen. Sie würde ermöglichen, weitere Aspekte der biologischen Produktionsweise im Endprodukt analytisch zu überprüfen. Damit könnte sie zu einer Diversifizierung der analytischen Kontrolle von Biolebensmitteln beitragen. Anwendungsbereiche gibt es bei pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln, aber auch bei Futtermitteln und Betriebsmitteln (insbesondere Dünger).

- Bei pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln lässt sie Rückschlüsse auf die Art der eingesetzten N-Dünger zu.
- Bei tierischen Produkten lässt sie Rückschlüsse auf die N-Dünger zu, mit denen die Futtermittel angebaut wurden.
- Bei tierischen Produkten lässt sie zudem Rückschlüsse auf den Anteil Mais in der Futtermitteln zu.
- Bei N-Düngern lässt sie Rückschlüsse auf die Herkunft des Stickstoffs zu.
- Mit etwas grösserem Aufwand könnte zudem auch das Herkunftsland oder die Herkunftsregion bestimmt werden. Dies hat zwar nicht direkt mit der biologischen Produktionsweise zu tun, aber es stellt eine Möglichkeit dar, die Angaben zum Warenfluss analytisch zu überprüfen. Dies kann wichtig sein für die Aufdeckung von Betrugsfällen. Allenfalls könnte sogar der Herkunftsbetrieb verifiziert werden.

Voraussetzung für diese Nutzungen der Isotopenanalyse wäre eine genügende Sammlung von Referenzwerten. Die Referenzwerte müssten an die jeweilige Fragestellung angepasst sein, und beispielsweise biokonforme und nicht-biokonforme Dünger oder Futtermittel umfassen. Die Kontrolle des Herkunftslandes benötigt die vorhergehende Erhebung von Referenzdaten aller relevanten Herkunftsländer. Die Kontrolle der Herkunft von Lebensmitteln auf regionaler oder betrieblicher Ebene setzt entweder eine sehr umfassende und aktuelle Datenbank mit Referenzwerten oder ein System zur Probeneinlagerung voraus.

6.3 weiteres Vorgehen

- Als Folgeprojekt wäre eine Machbarkeitsstudie für die Nutzung des Isotopennachweises für die Schweiz denkbar. Dabei könnte auf die Zusammenarbeit mit dem FiBL DE gezählt werden, welches schon gute Erfahrungen in diesem Bereich gemacht hat.
- Für den Einstieg sollten die Arbeiten auf einen Anwendungsbereich (z.B. Düngung, Fütterung) beschränkt werden (Pilotprojekt). Die Wahl des Anwendungsbereichs könnte Teil der Machbarkeitsstudie sein.
- Bei positiven Rückmeldungen zur Machbarkeitsstudie und Interesse an der Implementierung eines geeigneten Systems zur Qualitätssicherung durch Isotopenanalysen, könnte das FiBL Schweiz dieses Projekt mit Hilfe von ausgewählten Partnern durchführen (z.B. Bio Suisse, oder die Regionalmarken).

7. Literatur

- Aulrich, K., & Molkentin, J. (2009). Potential of Near Infrared Spectroscopy for differentiation of organically and conventionally produced milk. *Agriculture and Forestry Research*, 59, 301-308.
- Bahar, B., Monahan, F. J., Moloney, A. P., O'Kiely, P., Scrimgeour, C. M., & Schmidt, O. (2005). Alteration of the carbon and nitrogen stable isotope composition of beef by substitution of grass silage with maize silage. *Rapid communications in mass spectrometry*, 19(14), 1937-1942.
- Bahar, B., Schmidt, O., Moloney, A. P., Scrimgeour, C. M., Begley, I. S., & Monahan, F. J. (2008). Seasonal variation in the C, N and S stable isotope composition of retail organic and conventional Irish beef. *Food chemistry*, 106(3), 1299-1305.
- Bateman, A. S., Kelly, S. D., & Jickells, T. D. (2005). Nitrogen isotope relationships between crops and fertilizer: implications for using nitrogen isotope analysis as an indicator of agricultural regime. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(14), 5760-5765.
- Bateman, A. S., & Kelly, S. D. (2007). Fertilizer nitrogen isotope signatures. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 43(3), 237-247.
- Bortoleto GG, De Nadai Fernandes, EA, Tagliaferro FS, Ferrari AA and Bueno MIMS, Potential of X-ray spectrometry and chemometrics to discriminate organic from conventional grown agricultural products. Proc. Second Scientific Conf. of International Society of Organic Agriculture Research (ISO FAR), Modena, pp. 000–000 (2008) (<http://orgprints.org/view/projects/conference.html>).
- Camin, F., Perini, M., Bontempo, L., Fabroni, S., Faedi, W., Magnani, S., ... & Rapisarda, P. (2011). Potential isotopic and chemical markers for characterising organic fruits. *Food chemistry*, 125(3), 1072-1082.
- Capuano, E., Boerrigter-Eenling, R., Veer, G., & Ruth, S. M. (2013). Analytical authentication of organic products: an overview of markers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(1), 12-28.
- Cozzolino, D., Holdstock, M., Damberg, R. G., Cynkar, W. U., & Smith, P. A. (2009). Mid infrared spectroscopy and multivariate analysis: a tool to discriminate between organic and non-organic wines grown in Australia. *Food Chemistry*, 116(3), 761-765.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), 436-468.
- Fernandes, E. A. D. N., Tagliaferro, F. S., Azevedo-Filho, A., & Bode, P. (2002). Organic coffee discrimination with INAA and data mining/KDD techniques: new perspectives for coffee trade. *Accreditation and quality assurance*, 7(10), 378-387.
- Flores, P., Fenoll, J., & Hellín, P. (2007). The feasibility of using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values for discriminating between conventionally and organically fertilized pepper (*Capsicum annuum* L.). *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(14), 5740-5745.
- Förstel, H. (1978). The enrichment of ^{18}O in leaf water under natural conditions. *Radiation and environmental biophysics*, 15(4), 323-344.
- Fritz, J., Athmann, M., Kautz, T., & Köpke, U. (2011). Grouping and classification of wheat from organic and conventional production systems by combining three image forming methods. *Biological Agriculture & Horticulture*, 27(3-4), 320-336.
- Fritz, J., Athmann, M., Meissner, G., & Köpke, U. (2014). Quality Assessment of integrated, Organic and Biodynamic Wine using Image forming Methods. *Building Organic Bridges*, 2, 497-500.
- Hermanowski, R., Boner, M., Bonte, A., Henryson, A. S., Hofem, S., Langenkämper, G., ... & Strube, J. (2013). Weiterentwicklung und Nutzungsempfehlungen validierter Methoden zur Unterscheidung von ökologischen und konventionellen Produkten.
- Hohmann, M., Christoph, N., Wachter, H., & Holzgrabe, U. (2014). ^1H NMR Profiling as an Approach To Differentiate Conventionally and Organically Grown Tomatoes. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(33), 8530-8540.
- Kahl, J., Busscher, N., Doesburg, P., Mergardt, G., Huber, M., & Ploeger, A. (2009). First tests of standardized biocrystallization on milk and milk products. *European Food Research and Technology*, 229(1), 175-178.

- Kahl, J., Busscher, N., Mergardt, G., Mäder, P., Torp, T., & Ploeger, A. (2014). Differentiation of organic and non-organic winter wheat cultivars from a controlled field trial by crystallization patterns. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.
- Molkentin, J. (2009). Authentication of organic milk using $\delta^{13}\text{C}$ and the α -linolenic acid content of milk fat. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(3), 785-790.
- Molkentin, J. (2013). Applicability of organic milk indicators to the authentication of processed products. *Food chemistry*, 137(1), 25-30.
- Molkentin, J., & Giesemann, A. (2007). Differentiation of organically and conventionally produced milk by stable isotope and fatty acid analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(1), 297-305.
- Molkentin, J., & Giesemann, A. (2010). Follow-up of stable isotope analysis of organic versus conventional milk. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 398(3), 1493-1500.
- Rapisarda, P., Calabretta, M. L., Romano, G., & Intrigliolo, F. (2005). Nitrogen metabolism components as a tool to discriminate between organic and conventional citrus fruits. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(7), 2664-2669.
- Rezzi, S., Axelson, D. E., Héberger, K., Reniero, F., Mariani, C., & Guillou, C. (2005). Classification of olive oils using high throughput flow ^1H NMR fingerprinting with principal component analysis, linear discriminant analysis and probabilistic neural networks. *Analytica Chimica Acta*, 552(1-2), 13-24.
- 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. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(11), 4078-4083.
- Röhlig, R. M., & Engel, K. H. (2010). Influence of the input system (conventional versus organic farming) on metabolite profiles of maize (*Zea mays*) kernels. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(5), 3022-3030.
- Schmidt, H. L., Roßmann, A., Voerkelius, S., Schnitzler, W. H., Georgi, M., Graßmann, J., ... & Winkler, R. (2005). Isotope characteristics of vegetables and wheat from conventional and organic production. *Isotopes in environmental and health studies*, 41(3), 223-228.
- Schmidt, O., Quilter, J. M., Bahar, B., Moloney, A. P., Scrimgeour, C. M., Begley, I. S., & Monahan, F. J. (2005). Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 91(3), 545-549.
- Strube, J., & Stolz, P. (2010). The Application of Fluorescence Excitation Spectroscopy of Whole Samples for Identification of the Culture System of Wheat and Carrots-Method, Validation, Results. *Biological Agriculture & Horticulture*, 27(1), 59-80.
- Szulc, M., Kahl, J., Busscher, N., Mergardt, G., Doesburg, P., & Ploeger, A. (2010). Discrimination between organically and conventionally grown winter wheat farm pair samples using the copper chloride crystallisation method in combination with computerised image analysis. *Computers and Electronics in Agriculture*, 74(2), 218-222.
- Tres, A., & van Ruth, S. M. (2011). Verification of organic feed identity by fatty acid fingerprinting. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(16), 8816-8821.
- Van Ruth, S., Alewijn, M., Rogers, K., Newton-Smith, E., Tena, N., Bollen, M., & Koot, A. (2011). Authentication of organic and conventional eggs by carotenoid profiling. *Food Chemistry*, 126(3), 1299-1305.
- Zörb C., Betsche T. & Langenkämper G. (2009a). Search for diagnostic proteins to prove authenticity of organic wheat grains (*Triticum aestivum* L.). *J Agric Food Chem* 57:2932–2937.
- Zörb, C., Niehaus, K., Barsch, A., Betsche, T., & Langenkämper, G. (2009b). Levels of compounds and metabolites in wheat ears and grains in organic and conventional agriculture. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(20), 9555-9562.