



**Herkunftsbestimmung von Bioeiern und deren
mögliche Differenzierung von konventionellen Eiern
mit Hilfe der stabilen Isotope der Bioelemente**

Erstellt von:
Agroisolab GmbH
Karl-Heinz-Beckurts-Str. 13, 52428 Jülich
Tel.: +49 2461 690290
Fax: +49 2461 690 299
E-Mail: m.boner@agroisolab.de
Internet: <http://www.agroisolab.de>

Gefördert vom Bundesministerium für
Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft
im Rahmen des Bundesprogramms Ökologischer Landbau

Dieses Dokument ist über <http://forschung.oekolandbau.de> verfügbar.



Dieses Dokument ist in der Wissenschaftsplattform des Zentralen Internetportals "Ökologischer Landbau" archiviert und kann unter <http://www.orgprints.org/5947> heruntergeladen werden.

Abschlußbericht

Im Rahmen des Bundesprogramms ökologischer Landbau

Zuwendungsempfänger: Agroisolab GmbH
Karl-Heinz-Beckurtz-Str. 13
52428 Jülich

Förderkennzeichen: 02OE542

Projektbezeichnung: Herkunftsbestimmung von Bioeiern und deren mögliche Differenzierung von konventionellen Eiern mit Hilfe der stabilen Isotope der Bioelemente

Laufzeit des Vorhabens: Dez. 02 – Dez. 03

Berichtszeitraum: Dez. 02 – Dez. 03

1	PROJEKTÜBERSICHT	1-3
1.1	ZIEL UND AUFGABENSTELLUNG DES PROJEKTES.....	1-3
1.2	PLANUNG UND PROJEKTABLAUF	1-4
1.3	STAND DER TECHNIK.....	1-5
2	MATERIAL UND METHODEN	2-7
2.1	AUFARBEITUNG.....	2-7
2.2	MESSTECHNIK	2-9
2.2.1	<i>Nomenklatur</i>	<i>2-9</i>
2.2.2	<i>Die ¹⁸O/¹⁶O Isotopenverhältnisse im Wasser</i>	<i>2-9</i>
2.2.3	<i>D/H Isotopenverhältnisse des Wassers</i>	<i>2-10</i>
2.2.4	<i>Die ¹³C/¹²C und ¹⁵N/¹⁴N Isotopenverhältnisse des Eiklars.....</i>	<i>2-10</i>
2.2.5	<i>Die ³⁴S/³²S Isotopenverhältnisse des Eiklars</i>	<i>2-10</i>
2.2.6	<i>Kalibrierung.....</i>	<i>2-12</i>
2.3	STATISTIK	2-12
2.3.1	<i>Box-Whisker-Plots.....</i>	<i>2-12</i>
2.3.2	<i>Diskriminanzanalyse</i>	<i>2-13</i>
2.4	ONLINE-DATENBANK.....	2-13
3	ERGEBNISSE	3-14
3.1	LAGEREINFLUSS AUF DIE ¹⁸ O/ ¹⁶ O UND D/H ISOTOPENVERHÄLTNISSE.....	3-14
3.2	TAGESVARIANZEN DER ISOTOPENVERHÄLTNISSE INNERHALB EINER CHARGE	3-15
3.3	UNTERSUCHUNG DER REGIONALITÄT MIT HILFE DER ISOTOPE ¹⁸ O/ ¹⁶ O UND D/H ..	3-17
3.4	NUTZUNG DER ¹³ C/ ¹² C, ¹⁵ N/ ¹⁴ N, ³⁴ S/ ³² S ISOTOPE ALS ORTSKENNZAHLEN.....	3-21
3.4.1	<i>Chargendifferenzierung über einen Zeitraum von 5 Monaten.....</i>	<i>3-21</i>
3.4.2	<i>Chargendifferenzierung über einen Zeitraum von 1 Monat.....</i>	<i>3-22</i>
3.5	UNTERSCHIEDUNG VON KONVENTIONELLEN UND ÖKOLOGISCHEN EIERN	3-24
4	ZUSAMMENFASSUNG	4-27
5	AUSBLICK.....	5-28
6	LITERATUR.....	6-29

1 Projektübersicht

1.1 Ziel und Aufgabenstellung des Projektes

Die stabilen Isotope der Bioelemente bieten eine der wenigen analytischen Möglichkeiten, die Authentizität von Produkten zu überprüfen, da sie eine von der chemischen Zusammensetzung unabhängige Eigenschaft des Produktes ausnutzen, die diesem vor Ort mitgegeben wird.

Ziel des durchgeführten Projektes war die Austestung der Möglichkeit, die Herkünfte von Eiern aus der ökologischen Landwirtschaft sowohl regional als auch örtlich zu bestimmen.

Als Resultat sollten Kenndaten vorliegen, die es ermöglichen, ein Rückverfolgbarkeitssystem aufzubauen.

Zusätzlich wurde geprüft mit Hilfe der stabilen Isotope der Bioelemente zwischen konventioneller und ökologischer Tierhaltung zu unterscheiden.

1.2 Planung und Projektablauf

Für das Projekt wurden bundesweit konventionelle und nach den Richtlinien des ökologischen Landbaus wirtschaftende Betriebe gesucht, die freiwillig über einen Zeitraum von 6 Monaten regelmäßig je 4 Eier (wöchentlich) an das Labor in Jülich senden konnten.

Es beteiligten sich 22 Betriebe mit insgesamt 27 Beprobungsorten am Projekt, davon 18 Biobetriebe mit je einem Beprobungsort und 5 konventionelle Betriebe mit insgesamt 9 Beprobungsorten. Die Abbildung 1.1 zeigt, dass eine gute geografische Verteilung der Betriebe erzielt werden konnte.



Abbildung 1.1: Darstellung der geographischen Lage der Probenlieferanten in Deutschland.

Grün: ökologische Tierhaltung
Orange: konventionelle Tierhaltung

Die teilnehmenden Betriebe erhielten alle benötigten Materialien (Probengefäße, Verpackung, Porto) für die Probenahme und den unkomplizierten Versand von der Agroisolab GmbH gestellt, um eine möglichst hohe regelmäßige Beteiligung während des Projektzeitraums zu erzielen.

Der Zeitraum der Probenahme umfasste die 6 Monate von Juni bis November 2003. Die Proben konnten jedoch nur bis zum Monat Oktober aufgearbeitet werden. Insgesamt wurden 345 Proben untersucht. Zusätzlich wurden aus 66 Handelsproben die $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse ermittelt.

Weiterhin wurden von nahezu jedem Beprobungsstandort die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse des Trinkwassers ermittelt

Die einzelnen Probenlieferanten werden folgend mit ihren Postleitzahlen benannt.

1.3 Stand der Technik

Die Analytik der stabilen Isotope der Bioelemente hat sich gerade im Bereich der Agrarprodukte als universelle analytische Möglichkeit etabliert, die Herkunft bzw. die Authentizität eines Produktes zu verifizieren [**Überblick, Dennis 1998**].

Die Technik basiert auf der Untersuchung der natürlichen Verteilung der stabilen Isotope der Bioelemente in einem Produkt.

Im Grunde ist die gesamte Biomasse hauptsächlich aus den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel aufgebaut. Dabei wird die Tatsache vernachlässigt, dass die Mehrzahl der Elemente mehrere Isotope aufweist. Auch die Bioelemente weisen zumindest ein schweres Isotop auf, das keinem radioaktiven Zerfall unterworfen ist. Die schwereren Isotope stellen zwar nur einen geringen Anteil, aber sie sind in der Biomasse gleichsam vorhanden. Der Anteil ist dabei nicht konstant, sondern variiert geringfügig, aber deutlich aufgrund geochemischer, geophysikalischer und biochemischer Prozesse. Die Natur liefert damit im biologischen Material eine natürliche Markierung, deren Kenntnis es ermöglicht, Herkunftsüberprüfungen an Lebensmitteln durchzuführen („isotoper Fingerabdruck“).

So regnet z.B. das schwerere Isotop des Sauerstoffs (¹⁸O) im Wasser früher ab als „normales“ (¹⁶O)-Wasser. Der umgekehrte Effekt ist bei der Verdunstung zu beobachten. Diese physikalische Besonderheit bewirkt ein differenziertes Isotopenmuster im Niederschlag aus unterschiedlichen Regionen [**Dansgaard 1964**]. Ähnlich verhalten sich auch die Wasserstoffisotope im Wasser. Es besteht im übrigen eine direkte Korrelation zwischen den Sauerstoff- und den Wasserstoffisotopenverhältnissen im Niederschlag, die als „Meteoric Water Line“ in die Literatur eingegangen und mehrfach bestätigt worden ist [**Graig 1961**].

Es gilt vereinfacht die Gleichung: $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$

Die Wasserstoffisotopenverhältnisse können als weiterer Parameter zur regionalen Herkunftsbestimmung herangezogen werden.

Pflanzen und Tiere einer Region, die dieses Wasser für ihre Ernährung nutzen, spiegeln tendenziell diese Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs in ihrem eigenen Gewebewasser wider. Diese Grundlage kann genutzt werden, um überseeische Importe, wie z.B. argentinisches Rindfleisch von deutschem Rindfleisch zu unterscheiden [**Boner 2003**].

Die Isotope des Wassers variieren jedoch nur in großräumigem Maßstab; für eine höhere Trennschärfe können die Isotope des Stickstoffs und des Schwefels hinzugezogen werden.

Die Stickstoffisotopenverhältnisse der Pflanzen werden hauptsächlich von dem im Boden verfügbaren Stickstoffpool bestimmt. Die Isotopenzusammensetzung dieses Pools ist sowohl primär abhängig von geologischen Bedingungen als auch sekundär von Düngung und Kultivierung. Diese Einflussgrößen variieren die Isotopenverhältnisse des Bodenstickstoffpools. Ähnliches gilt auch für die Schwefelisotopenverhältnisse des Bodens, wobei sich die anthropogenen Einträge nicht nur auf Düngung oder Kultivierung beziehen, sondern in der Luftverschmutzung zu suchen sind [**Winner 1978**].

Beide Elemente werden von der Pflanze zur Bildung ihrer Biomasse genutzt. Die Isotopenverhältnisse von Stickstoff und Schwefel spiegeln sich damit unter Berücksichtigung von möglichen Isotopenfraktionierungen in der Pflanze wider und werden über das Futter an das Huhn weitergegeben.

Weiterhin kann das Element Kohlenstoff für Aussagen über die Art der Fütterung herangezogen werden. So existieren in der Natur im wesentlichen zwei unterschiedliche Photosynthesemechanismen, die der C3-Pflanzen (Weizen, Zuckerrübe) und der C4-Pflanzen (Mais, Rohrzucker). Der wesentliche Unterschied liegt in der Art der Bindung des atmosphärischen Kohlendioxids. C4-Pflanzen vollziehen eine Zwischenspeicherung des Kohlendioxids, bevor sie den üblichen Photosyntheseweg durchführen. Diese Zwischenspeicherung bewirkt, dass Pflanzen, die diesen Photosyntheseweg nutzen, charakteristisch andere Isotopenwerte im Kohlenstoff aufweisen als C3-Pflanzen.

Produkte auf Basis von C3 und C4 Pflanzen lassen sich so differenzieren [**Winkler 1980**], und die Futterbasis von Tieren kann überprüft werden [**Metges 1990**].

In der Summe bieten die stabilen Isotope die Möglichkeit, die Herkunft eines Produktes zu beschreiben und damit die Authentizität zu verifizieren.

So wurde die Einsetzbarkeit der stabilen Isotope der Bioelemente zur Herkunfts- und Authentizitätsüberprüfung wurde in den letzten Jahren an Beispielen von Milch, Käse, Wein, Kartoffeln und Olivenölen demonstriert.

2 Material und Methoden

2.1 Aufarbeitung

In der Routine hat sich das Eiklar als ideale Matrix der Aufarbeitung erwiesen. Im direkten Vergleich der Isotopenverhältnisse der Bioelemente gibt es keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Isotopenverhältnissen des Eiklars und des Eigelbs. Jedoch sollte das Eigelb aufgrund seines Lipidanteils für die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopenbestimmung entfettet werden, um Abreicherungen des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopenwertes zu vermeiden [Focken 1998].

Dieser Prozessschritt kann in der Untersuchung des Eiklars vernachlässigt werden, da die Lipidanteile im Eiklar gering sind. Aufgrund der einfacheren Aufarbeitung und des höheren Schwefelanteils wurde deshalb als Untersuchungsmatrix das Eiklar gewählt.

Weiterhin wurden die Schalen mit Wasser und Isopropanol gereinigt und getrocknet, um die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopenverhältnisse zu bestimmen.

Auszüge von der Lipidfraktion des Eis liegen ebenfalls als weiterführende Matrices vor und können zukünftig zur Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und D/H Isotopenverhältnisse genutzt werden.

Zur schonenden Abtrennung der Wasserfraktion wurde die Rittenberg-Apparatur weiterentwickelt (Abbildung 2.1). Die Vorteile dieser Modifizierung liegen in der Verwendung konischer Dichtungen und Teflonmaterial. Sie ermöglicht den Verzicht auf Schliff Fett und garantiert eine höhere Dichtigkeit.

In der Durchführung wird das Eiklar mit flüssigem Stickstoff im kurzen Kolben eingefroren, ein Vakuum von 1 mbar angelegt und die Wasserfalle (langer Kolben) in das mit flüssigem Stickstoff gefüllte Dewargefäß eingeführt.

Eine vollständige Wasserabtrennung bedarf einer ca. 18stündigen Gefriertrocknung.

Ein dynamisches Verfahren der Auftrennung ist weiterhin in der Entwicklungsphase und konnte bis zum Ende des Projektes nicht in die Routine überführt werden. Eine schnellere Abtrennungsmethode ist wichtig, da auch die beschriebene verbesserte Rittenberg-Apparatur



Abbildung 2.1 Darstellung der Gefriertrocknungseinheit.

immer noch einen „zeitlichen Flaschenhals“ für die Analytik darstellt. Sie ist nach wie vor äußerst zeit- und arbeitsintensiv und beschränkt die Aufarbeitungsmöglichkeiten auf 40 bis 50 Proben pro Tag.

Aus den Vorversuchen (siehe Zwischenbericht) hat sich gezeigt, dass bei 6 Proben einer Charge nur geringe Varianzen auftraten. Deshalb wurde die Anzahl der Proben in den weiteren Beprobungsphasen auf 4 Eier reduziert.

2.2 Messtechnik

2.2.1 Nomenklatur

Als Maßzahl der Isotopenverhältnisse hat sich seit über 60 Jahren die Delta-Notation durchgesetzt, die die Abweichung von einem internationalen Referenzstandard (für $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: PDB) angibt. Die Isotopenzusammensetzung des internationalen Referenzstands dient als Bezugspunkt bzw. Nullwert der Skalierung.

Am Beispiel des Kohlenstoffs wird dies dargestellt:

$$(2-1) \quad \delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{pr} - R_{ref}}{R_{ref}} \right) * 1000 \quad \text{mit} \quad R_{pr} = [^{13}\text{CO}_2] / [^{12}\text{CO}_2] \text{ in der Probe}$$

und $R_{ref} = [^{13}\text{CO}_2] / [^{12}\text{CO}_2] \text{ im PDB}$

2.2.2 Die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Wasser

Zur Messung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse wurde ein SIRA II System (MICROMASS) in Kombination mit einer SHAKER BENCH eingesetzt. Die Funktionsweise der Messung basiert auf der Equilibrierungsreaktion von Kohlendioxid mit Wasser, d.h. das Kohlendioxid wird entsprechend dem vorgelegten ^{18}O -Isotopenverhältnissen des Wassers in seinem ^{18}O -Isotopenwert modifiziert, indem sich ein Gleichgewicht einstellt.

Eingesetzt wurde ein Dual-Inlet-System ausgestattet mit 48 Probengefäßen. Diese werden mit 1 bis 2 ml Wasser befüllt und über eine 250 μm Stahlkapillare im SHAKER-BENCH-System evakuiert. Die Restriktion verhindert eine übermäßige Evakuierung, die sonst von einer destillativen Isotopenfraktionierung begleitet sein könnte. Die Gefäße werden mit Kohlendioxid befüllt und 3 – 4 Stunden equilibriert. Danach wird das Kohlendioxidgas dem Isotopenmassenspektrometer zugeführt. Anfallender Wasserdampf wird durch eine Cryofalle von -90°C ausgefroren.

2.2.3 D/H Isotopenverhältnisse des Wassers

Zur Bestimmung der D/H Isotopenverhältnisse wurde die von MICROMASS patentierte Chrom-Technik verwendet [Kelly 2001].

Zur Darstellung von Wasserstoff aus Wasser wird in dieser Technik ausgenutzt, dass Chrom bei 1050° C Wasser reduziert. Anfallender Sauerstoff und die meisten anderen Elemente der Wasserphase: Stickstoff, Schwefel, Halogene werden gebunden und damit aus dem Trägergas entfernt. Aufgrund des niedrigen Absorptionskoeffizienten des Chroms diffundiert Wasserstoff weitgehend ungehindert durch das Chrom.

Als Pyrolyseeinheit wurde ein Elementanalysator EA3000 von EUROVECTOR eingesetzt und zur Vermessung der D/H Isotopenverhältnisse das Massenspektrometer ISOPRIME (MICROMASS) mit D/H-Modifikation verwendet.

2.2.4 Die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse des Eiklars

Die Stabil-Isotopenmassenspektrometer können nur einfache Gase vermessen. Deshalb ist es notwendig, Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen vollständig in ihre einfachen Gase Kohlendioxid und Stickstoff zu überführen.

In der Regel werden Elementanalytoren genutzt, die diese einfachen Gase durch oxidative Verbrennung (Oxidationsmittel: Wolframoxid) darstellen.

Zur Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse wurde der Elementanalysator NA 1500 CARLO Erba eingesetzt.

Als Verbrennungstemperatur wurde 1021° C vorgegeben, die Reduktion der Stickoxide wurde bei 550° C vollzogen. Anfallendes Verbrennungswasser wurde mit dem Trocknungsmittel Phosphorpentaoxid eliminiert. Die Trennung des Kohlendioxids und Stickstoffs erfolgte mit einer gepackten Säule (Porapak QS, 50/80, 3 m, 50° C). Als Isotopenmassenspektrometer wurde ein Optima, MICROMASS in Kombination mit einem Diluter zur direkten Vermessung von Kohlendioxid und Stickstoff genutzt.

2.2.5 Die $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotopenverhältnisse des Eiklars

Im allgemeinen werden chemische Verbindungen zur Bestimmung der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotopenverhältnisse in Bariumsulfat oder Silbersulfid überführt. Diese werden dann im

Elementanalysator zu Schwefeldioxid oxidiert und daraus die Isotopenverhältnisse ermittelt **[Giesemann 1994]**.

Die Aufarbeitung ist jedoch zeit- und arbeitsaufwendig. Deshalb wurden bei der AgroIsolab Modifikationen in der Elementanalyse etabliert, die eine direkte Vermessung der Isotopenverhältnisse des Schwefels aus organischem Material ermöglichen. Eingesetzt wurde ein Elementanalysator EA3000 von EUROVECTOR in Kombination mit einem Isotopenmassenspektrometer ISOCHROME von MICROMASS.

2.2.6 Kalibrierung

Zur Kalibrierung der Isotopenmassenspektrometer werden die internationalen Standards der IAEA (International Atomic Energy Agency) verwendet.

Für Wasserstoff und Sauerstoff werden die internationalen Standards SMOW, GISP, SLAP verwendet. Die Isotope des Stickstoffs werden mit IAEA-N1 und IAEA-N2, die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs mit den Standards IAEA-C1 und IAEA-C2 kalibriert.

Die Kalibrierung der Vermessung der Schwefelisotope basiert auf der Verwendung der Standards IAEA-S1, IAEA-S2 und NBS-127.

Die Agroisolab GmbH nimmt routinemäßig an halbjährlichen internationalen Proficiencytests teil.

2.3 Statistik

2.3.1 Box-Whisker-Plots

Zur Darstellung der analytischen Daten wurde die Box-Whisker-Auswertung gewählt. Die Box- und Whisker Plots, kurz Box Plots sind eine einfache Möglichkeit, Daten anhand von Quartilen zusammenfassend darzustellen. Die Box im Box- und Whisker-Plot wird durch das 25 % und 75 % Quartil begrenzt. In der Box eingetragen sind der Mittelwert und der Median. Erweitert wird die Box durch die „Schnurrhaare – Whiskers“ die das 1,5fache des Interquartilsabstands wiedergeben. Übertragen auf die Standardabweichung der Normalverteilung umfassen die „Whiskers“ einen Streubereich von $2,7\sigma$ bzw. 99,3 % aller Messwerte. Zwischen dem 1,5fachen und dem 3fachen Interquartilsabstand liegen die statistischen Ausreißer und oberhalb des 3fachen Interquartilsabstands die Extremwerte.

2.3.2 Diskriminanzanalyse

Ziel der Diskriminanzanalyse ist es, Variable bzw. Merkmale linear so zu kombinieren, dass vorgegebene unabhängige Gruppen optimal voneinander getrennt werden. Die Trennung erfolgt durch Erfassung einer bestimmten Anzahl von messbaren Merkmalen dieser Objekte und durch Aufstellung einer sogenannten Trennfunktion (Diskriminanzfunktion). Das Aufstellen bzw. das Abschätzen der Diskriminanzfunktion hat Ähnlichkeit mit der Schätzung einer Regressionsfunktion in der Regressionsanalyse. Die Eigenart der Diskriminanzanalyse ergibt sich aus der Funktion, dass eine Zuordnung von Fällen zu einer von mehreren alternativen Gruppen vorgenommen wird.

2.4 Online-Datenbank

Technische Grundlage ist eine mySQL Datenbank, in der alle notwendigen Isotopen-Daten hinterlegt sind. Mittels eines PHP basierten Frameworks werden diese Daten passwortgeschützt über ein Berechtigungssystem zugänglich gemacht.

Folgende Funktionalitäten sind abgebildet: Der einfachste Nutzer ist ein Betrieb, der die Messreihen ausschließlich seines Betriebes einsehen kann. Diese werden für den Betrieb in Tabellenform aufbereitet, in der die Messreihen nach Datum sortiert aufgelistet sind. Die Nutzer können sich Daten, der ihnen zugeordneten Betriebe grafisch aufbereiten lassen. Dazu kann der Nutzer einen oder mehrere Betriebe und einen Datumszeitraum auswählen, und je eine Isotopenmessreihe auf X- und Y-Achse projizieren. Das System extrahiert automatisch alle entsprechenden Messpunkte und stellt sie nach Betrieben farblich separiert dar. Als Ergebnis wird eine Grafik ausgegeben, welche in anderen Programmen (PowerPoint, Word) weiterverarbeitet oder direkt ausgedruckt wird.

Die Online-Datenbank ist über: www.agroisolab.de/isodb nutzbar.

3 Ergebnisse

3.1 Lagereinfluss auf die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse

Das Konzept zur Ermittlung der Regionalität basiert auf der Grundlage, dass die Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs und Wasserstoffs durch das Trinkwasser an das Geflügel weitergegeben werden. Bedenkt man, dass der Wasserverbrauch eines Huhns etwa das Zweifache der Futtermittelaufnahme beträgt, sollte eine direkte Korrelation zum Trinkwasser bestehen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Lagerung von Eiern eine Einflussgröße für die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse darstellt. In einem Lagerversuch wurden von einer Eiercharge wöchentlich 3 Eier entnommen und sowohl aus dem Eiklar und dem Eigelb die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sowie D/H Isotopenverhältnisse bestimmt. Die Gesamtdauer dieses Versuchs war auf acht Wochen angelegt (Abbildung 1: A,B), die Lagertemperatur betrug dabei 7°C .

Im Ergebnis hat sich gezeigt, dass die Isotopenverhältnisse des D/H zwar Schwankungen unterworfen sind, aber im Gegensatz zu den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen kein Trend zu angereicherten Isotopenwerten erkennbar ist.

Die Anreicherung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse kann auf die Diffusion des atmosphärischen Kohlendioxids durch die Schale zurückzuführen sein. Atmosphärisches Kohlendioxid weist in seinen $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenwerten eine hohe Anreicherung von 40 bis 42 ‰ auf. Die Diffusion des Kohlendioxids durch die Ei-Schale in das Ei führt zu einer Anhebung des pH-Wertes, vor allem im Eiklar. Es ist anzunehmen, dass dies auch zum Anstieg der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse beiträgt. Ein destillativer Effekt kann derzeit ausgeschlossen werden, da die D/H Isotopenverhältnisse zwar schwanken, jedoch keinen destillativen Trend zu angereicherten Isotopenverhältnissen durch Verdunstung zeigen.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde der Lagerversuch im Juni 2003 wiederholt (Abbildung 1: C,D). Als Lagerzeit wurden 7 Wochen gewählt und die Anzahl der untersuchten Eier auf 6 pro Woche verdoppelt. Da keine gravierenden Unterschiede zwischen dem Eiklar und dem Eigelb im ersten Lagerversuch festgestellt werden konnten, wurde im zweiten Lagerversuch lediglich das Eiklar untersucht.

Dieser zweite Lagerversuch bestätigte die Erkenntnisse aus dem ersten Lagerversuch. Am Ende des Lagerversuchs wurden ebenfalls angereicherte $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Eiklar festgestellt. Die D/H Isotopenverhältnisse blieben jedoch nahezu konstant.

Als Resultat ergibt sich daraus, dass die Isotopenverhältnisse des Wasserstoffs aufgrund des Lagerungseffektes in der Gewichtung der Regionalitätsaussage höher eingestuft werden müssen als die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse.

Diese Besonderheit der Anreicherung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse durch Lagerung ermöglicht weiterhin einen weiteren applikativen Ansatz.

In Europa ist die Lagerung von Eiern in Kohlendioxidatmosphäre, in ihr sind Eier bis zu 10 Monate haltbar, nicht erlaubt. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass diese Lagerung zu signifikant angereicherten Isotopenverhältnisse in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen des Wassers im Ei führen werden. Die Überprüfung der D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Ei führen damit zu signifikant auffallenden Korrelationen.

3.2 Tagesvarianzen der Isotopenverhältnisse innerhalb einer Charge

Für die Nutzung der stabilen Isotope der Bioelemente zur geographischen Differenzierung von Eiern ist es vorab notwendig zu klären, welche Streuung innerhalb einer Eiercharge zu erwarten ist. Zeigen die stabilen Isotope der Bioelemente innerhalb einer Charge schon große Streuungen, so verringert sich damit die Differenzierungsmöglichkeit, da größere Vertrauensbereiche gezogen werden müssen.

In der Untersuchung von über 200 Proben aus den verschiedenen Biobetrieben und über 100 Proben aus den konv. Betrieben ergaben sich die in den Abbildung II:A bis E und III: F bis J dargestellten Häufigkeitsverteilungen der Standardabweichungen.

Die verschiedenen Isotope der Bioelemente zeigen nahezu ähnliche Häufigkeitsverteilungen der Standardabweichungen einer Probencharge. Es ist jedoch anzumerken, dass die D/H Isotope die höchsten Fraktionierungseffekte aufweisen. Im allgemeinen lassen sich diese Isotopenverhältnisse mit dem achtfachen Wert der Sauerstoffisotopenverhältnisse beschreiben, siehe „meteoric water line“.

Annähernd 95% der Proben einer Charge weisen Standardabweichungen zwischen 0 bis 0,6 bzw. 0,7 ‰ auf. Der 1σ Bereich umfasst Standardabweichungen von 0 bis 0,3 bzw. 0,4 ‰ (Tabelle 3.1).

Auffallend ist im direkten Vergleich, dass die konv. Proben signifikant geringere Varianzen zeigen. Im Vergleich wurde die gleiche Spannweite der Standardabweichungen verwendet. Als Ergebnis ist festzustellen, dass die konventionellen Proben mit höherer Häufigkeit innerhalb dieser Bereich liegen. So befinden sich annähernd 100 % bzw. 80 % der

konventionellen Proben in diesem übertragenen Rahmen. Entsprechend sind auch die Mittelwerte der Standardabweichungen geringer. Lediglich die D/H Standardabweichungen der konventionellen Proben zeigen eine ähnliche Häufigkeitsverteilung.

Eine Ursache für die geringere Streuung der Isotopenverhältnisse in einer Tagescharge kann in der sehr homogenen Nahrungsbasis der konventionellen Tierhaltung liegen. Auswahlmöglichkeiten, wie sie in der ökologischen Tierhaltung vorhanden (Freilauf, Grünfütter) entfallen hier vollständig, dies äußert sich damit in geringerer Streubreite der Isotopenwerte. Die Trinkwasserbasis, als bestimmender Faktor der D/H Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars, ist jedoch in beiden Tierhaltungsformen gleich. Dies kann die ähnlichen Varianzen der Häufigkeitsverteilung erklären.

Weiterhin kann der Wasseranteil in der Nahrung in der ökologischen Tierhaltung wesentlich höher sein (Grünfütter). Die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse des Wassers in der Pflanze sind gegenüber dem Trinkwasser immer wesentlich angereichert: >3 ‰. Die D/H Isotopenverhältnisse sind ebenfalls angereichert, jedoch wesentlich geringer [Dunbar 1983]. Dies kann eine Erklärung für die signifikant engere Häufigkeitsverteilung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse in Vergleich der beiden Haltungsformen sein, da dieses Nahrungswasser mit als „Stör-variable“ ins Ei-Wasser eingeht.

Bio-Betriebe	Standardabweichung	Häufigkeit in %	Standardabweichung	Häufigkeit in %	Mittelwert der Standardabweichung
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0,0 bis 0,7	96	0,0 bis 0,4	60	0,4
D/H	0,0 bis 6,0	93	0,0 bis 3,0	61	3
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0,0 bis 0,7	96	0,0 bis 0,4	61	0,4
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0,0 bis 0,6	94	0,0 bis 0,3	63	0,3
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	0,0 bis 0,6	95	0,0 bis 0,4	67	0,3
Konv. Betriebe	Standardabweichung	Häufigkeit in %	Standardabweichung	Häufigkeit in %	Mittelwert der Standardabweichung
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0,0 bis 0,7 (0,0 bis 0,5)	100 91	0,0 bis 0,4	79	0,3
D/H	0,0 bis 6,0	98	0,0 bis 3,0	69	3
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0,0 bis 0,7	96	0,0 bis 0,4	75	0,3
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0,0 bis 0,6	97	0,0 bis 0,3	85	0,3
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	0,0 bis 0,6	97	0,0 bis 0,4	88	0,2

Tabelle 3.1 Häufigkeitsverteilungen der Standardabweichungen der Isotopenverhältnisse innerhalb eines Probenkollektives von 4 Eiern einer Charge

3.3 Untersuchung der Regionalität mit Hilfe der Isotope $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H

Die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse im Grundwasser zeigen in Deutschland einen deutlichen Trend zu abgereicherten Isotopenwerten innerhalb kontinentalerer Regionen (Abbildung 3.1). Auf Grundlage dieser Tendenz sollten die Eier verschiedener Regionen unterschieden werden können.

Grundlage ist dabei, dass das Trinkwasser die Hauptquelle für die Isotopenverhältnisse des Wassers im Eiklar darstellt. Im Zuge des Projektes wurden die Isotopenverhältnisse des Trinkwassers der Betriebe untersucht.

Die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse des Trinkwassers aller im Projekt untersuchten Betriebe lagen dabei im Rahmen von $-7,2\text{‰}$ und $-10,5\text{‰}$. Die D/H Isotopenverhältnisse im Rahmen von $-50,4\text{‰}$ und $-79,3\text{‰}$.

In der regionalen Einordnung des Trinkwassers ergaben sich dabei die in der Abbildung IV: A, B dargestellten Verteilungen. Es ist gut nachzuvollziehen, dass das Grundwasser in südöstlicher Richtung zunehmend abgereicherte $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse aufweist (Kontinentaleffekt).

Zur Interpretation der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse des Wassers im Eiklar wurden sowohl die Probenkollektive der ökologischen und als auch der konventionellen Tierhaltung von Juli bis Oktober genutzt.

In der Summe standen für die ökologische Tierhaltung 204 Datensätze von 16 verschiedenen Betrieben zur Verfügung. Aus dem konventionellen Bereich wurden 108 Datensätze von 9 Betrieben ausgewertet. Die Anzahl der untersuchten Proben von eines Betriebs lag zwischen 3 und 20 in der ökologischen und 9 bis 17 in der konventionellen Tierhaltung.

In der dargestellten Auswertung wurden die Betriebe weiterhin nach ihren $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnissen des analysierten Grundwassers vorsortiert.

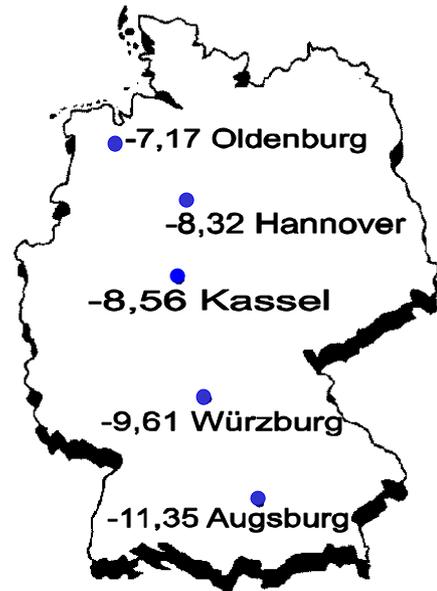


Abbildung 3.1 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopendrift des Grundwassers in Deutschland

Von den Betrieben: 15306 und 82256 lagen keine Isotopenwerte des Grundwassers vor, so dass diese nicht in die Bewertung einfließen konnten.

Im Ergebnis zeigt sich, dass tendenziell direkte Zusammenhänge zwischen den Isotopenverhältnissen des Trinkwassers und den Isotopenverhältnissen des Eiklars bestehen (Abbildung V: A, B)

Jedoch sind die signifikanten Isotopenunterschiede von Sauerstoff und Wasserstoff im Trinkwasser gerade in der ökologischen Tierhaltung stark nivelliert.

So zeigt der Mittelwert in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnissen von dem Probenkollektiv: 84529 zwar zu erwartende abgereicherte Isotopenwerte von $-5,6\text{ ‰}$ in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $-44,1\text{ ‰}$ in den D/H Isotopenverhältnisse, der Unterschied zwischen Probenkollektiven mit angereicherten Isotopenverhältnissen im Trinkwasser z.B. 48712 beträgt jedoch nur annähernd $1,2\text{ ‰}$ in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen und 13 ‰ in den D/H Isotopenverhältnissen.

Die Isotopenverhältnisse des Trinkwassers der beiden Betriebe zeigen jedoch Unterschiede von ca. 3 ‰ in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen und -30 ‰ in den D/H Isotopenverhältnissen.

Unter Berücksichtigung der mittleren Standardabweichung aller Probenkollektive von $0,4\text{ ‰}$ in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $3,3\text{ ‰}$ in den D/H Isotopenverhältnissen sinkt die Differenzierungsgüte zusätzlich.

Andere Ergebnisse zeigen die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse der konventionellen Proben (Abbildung VI: C,D). Hier ist eine signifikante Differenzierung der Probe 88486 zur Probe 42900 gut möglich. Diese beiden Proben zeigen in den Isotopenverhältnissen des Trinkwassers ähnliche Isotopenverhältnisse wie die schon erläuterten ökologischen Probenkollektive: 84529 und 48712. Der Unterschied zwischen diesen Probenkollektiven liegt bei $1,6\text{ ‰}$ in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und 16 ‰ in den D/H Isotopenverhältnissen. Er ist damit geringfügig höher.

Die wesentliche Ursache für die bessere Trennmöglichkeit der konventionellen Proben ist jedoch in den wesentlich geringen Varianzen der Proben zu finden. Die mittlere Standardabweichung der Probenkollektive liegt in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen bei $0,2\text{ ‰}$ und in den D/H Isotopenverhältnissen bei $2,5\text{ ‰}$. Die mittlere Standardabweichung hat sich gerade in den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen annähernd halbiert. Die mittlere Standardabweichung der D/H Isotopenverhältnisse ist ebenfalls signifikant verbessert.

Die konventionellen Probenkollektive liefern damit über einen Zeitraum von 5 Monaten wesentlich konstantere $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse. Eine Ursache für die größere Schwankungsbreite der ökologischen Proben liegt sehr wahrscheinlich in der Verfütterung von Grünfutter, sowohl direkt als auch indirekt über den Auslauf der Tiere.

Wie bereits im Kapitel 3.2 erörtert, liefert das Gewebewasser von Pflanzen wesentlich angereicherte $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse. Das Gewebewasser geht im Futter als zusätzliche Größe zur Bestimmung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse des Wasserpools der Tiere als auch des Eiklars ein. In der konventionellen Tierhaltung weist das Futter nur geringe Wasseranteile von ca. 12 % auf. Grünfutter kann jedoch mehr als 75 % Wasseranteile enthalten.

Diese zusätzliche Einflussgröße kann die Ursache der höheren Schwankungsbreite der Probenkollektive sein. Die D/H Isotopenverhältnisse werden im Gewebewasser der Pflanze ebenfalls angereichert. Die Anreicherung ist jedoch im Vergleich zu den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen wesentlich geringer.

Damit ist eine mögliche Erklärung gegeben, dass die mittlere D/H Standardabweichung der konventionellen Probenkollektive einen zwar signifikant geringeren Wert liefert, aber keine Halbierung vorliegt, wie es bei den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen der Fall ist.

Aus der Untersuchung ist zu folgern, dass die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse im Eiklar sowohl in der ökologischen als auch in der konventionellen Tierhaltung eine Korrelation zum Trinkwasser aufweisen. Die mögliche Schwankungsbreite ist jedoch in der ökologischen Tierhaltung höher anzusetzen, da die Fütterungsbedingungen im Vergleich zur konventionellen Tierhaltung unkonditionierter sein können. Dies nivelliert die Differenzierungsgüte.

Dennoch ist es auch in der ökologischen Tierhaltung möglich regionale Schranken zu definieren. Zum einen können Betriebe mit $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnissen im Trinkwasser von $<-9\text{‰}$ und $<-65\text{‰}$ als auffällig eingestuft werden, wenn die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse des Eiklar angereichere Isotopenwerte als $-3,5\text{‰}$ und -30‰ liefern (Obere Schranke). Zum anderen sind Betriebe mit $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse von $>-8\text{‰}$ und $>-55\text{‰}$ auffällig, wenn die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse des Eiklars abgereichere Isotopenverhältnisse als $-5,5\text{‰}$ bzw. -45‰ liefern (Untere Schranke).

3.4 Nutzung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotope als Ortskennzahlen

3.4.1 Chargendifferenzierung über einen Zeitraum von 5 Monaten

In die Betrachtung wurden lediglich Probenkollektive einbezogen, die mehr als 10 Proben innerhalb der 5 Monate zur Verfügung stellen konnten (Abbildung VII: A bis C).

Damit standen 14 verschiedene Probenkollektive von unterschiedlichen ökologischen Betrieben zur Verfügung. Aus den Box-Plot-Darstellungen ist abzulesen, dass Differenzierungsmöglichkeiten mit Hilfe der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotope zwar vorliegen, dies jedoch nur Einzelfälle sind, so ist die Probe 33829 signifikant mit Hilfe der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotope von allen anderen Probenkollektiven zu differenzieren.

Die Ursache in der schlechten Differenzierungsmöglichkeit liegt in der geringen Streuweite der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotope und teilweise hohen Spannweiten der einzelnen Probenkollektive.

So liegt einerseits die Streuweite der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopenwerte zwischen $-19,8$ und $-26,8$ ‰. Daraus ergibt sich eine Spannweite von 7 ‰. Die mittlere Spannweite der einzelnen Probenkollektive liegt jedoch andererseits bei 2 ‰. Die maximal gefundene Spannweite betrug sogar $3,6$ ‰. Dies ermöglicht nur eine geringe Differenzierungsmöglichkeit. Ein ähnliches Bild ergibt sich ebenfalls in der Betrachtung der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotopenverhältnisse.

Eine Chargencharakterisierung über einen längeren Zeitraum ist damit nicht aussagekräftig. Die hohen Spannweiten der Probenkollektive sind sicherlich auf veränderte Nahrungsgrundlagen zurückzuführen. Über einen längeren Zeitraum ist es sehr wahrscheinlich, dass sich auch in ökologischen Betrieben die Isotopenzusammensetzung der Nahrung aufgrund anderer Nahrungsverhältnisse verändern wird.

3.4.2 Chargendifferenzierung über einen Zeitraum von 1 Monat

Es ist zweckmäßig, bei großen Varianzen der Isotopenverhältnisse von $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ den Zeitrahmen enger aufzuspannen und somit zu prüfen, ob die Spannweiten der verschiedenen Probenkollektive minimiert werden können. Deshalb wurden diese Probenkollektive auf die Differenzierungsmöglichkeit innerhalb der Monate Juli und September untersucht (Abbildung VIII bis IX: A bis C). Die beiden Monate wurden ausgewählt, da hier die höchste Datendichte vorlag (siehe Anzahl: Abbildung VIII und IX).

Die mittleren Spannweiten in den einzelnen Isotopen der verschiedenen Probenkollektive halbieren sich nahezu in den beiden Monaten. So liegen die mittleren Spannweiten der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopenverhältnisse bei 0,9 ‰ (Juli) bzw. 1,2 ‰ (September) im Gegensatz zu 2,0 ‰ im Fünf-Monatsrahmen. Die $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse zeigen mittlere Spannweiten von lediglich 0,5 ‰ (September) und 0,7 ‰ (Juli). Die mittlere Spannweite hat sich damit mehr als halbiert.

Die mittlere Spannweite der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotopenverhältnisse der Probenkollektive liegt in den beiden Monaten bei lediglich 1,1 ‰, im Gegensatz zu 2,1 ‰ im Fünf-Monatsrahmen. Eine Einzelbetrachtung der Monate zeigt also wesentlich geringe Spannweiten in den Probenkollektiven. Andererseits sind die Streuweiten der Isotopenverhältnisse annähernd gleich. Damit ergibt sich eine wesentlich höhere Differenzierungsgüte der einzelnen Probenkollektive. So können schon mit einem Isotopenverhältnisse signifikante Differenzierungen vollzogen werden (Abbildung VIII: B).

Die Monatsbetrachtung wurde deshalb als Grundlage für die Diskriminanzanalyse zur Überprüfung der Differenzierbarkeit gewählt. Als weiteres Differenzierungskriterium wurden in der Diskriminanzanalyse neben den Werten der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotopenverhältnisse zusätzlich die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse der einzelnen Probenkollektive in den jeweiligen Monaten genutzt. Zur Austestung der Differenzierbarkeit wurden weiterhin die Probenkollektive der konventionellen Betriebe mit in den Differenzierungspool übernommen. Damit liegen 23 Probenkollektive zur Differenzierung vor.

Die Kenndaten aus dem Monat Juli ermöglichen eine 100% Diskriminierung von 15 Betrieben. Insgesamt konnten von 76 Datensätzen lediglich 9 nicht korrekt zugeordnet werden. Das ergibt eine korrekte Diskriminierung von über 88 % (Abbildung X).

Die Kenndaten aus dem Monat September liefern eine geringere Diskriminierungsmöglichkeit. Von den 23 Betrieben konnten 13 mit 100 % zugeordnet werden. Innerhalb der 78 Datensätze traten jedoch 17 Fehlzugeweisungen auf. Daraus ergibt sich eine korrekte Diskriminierung von annähernd 79 % (Abbildung XI).

Bedenkt man, dass der Rahmen der Datensätze innerhalb eines Monats erhoben worden sind, so zeigt die Anwendung der stabilen Isotope der Bioelemente zur Chargenüberprüfung eine hohe Differenzierungsmöglichkeit.

Die stabilen Isotope sind damit geeignet Chargenüberprüfung innerhalb eines Monats durchzuführen.

3.5 Unterscheidung von konventionellen und ökologischen Eiern

Kennzeichen der ökologischen Landwirtschaft ist die „natürliche“ Bewirtschaftung des landwirtschaftlichen Betriebs.

Dazu gehört nicht nur der Verzicht auf chemische „Verbesserungs-Mittel“, wie Kunstdünger oder Pestizide, sondern auch der Aufbau geschlossener Systeme und artgerechter Tierhaltung. Gerade die artgerechte Tierhaltung ist durch chemische bzw. physikalische Kenndaten kaum zu fassen. Auch die Agrarprodukte der ökologischen Landwirtschaft sind in der Regel kaum von Produkten der konventionellen Landwirtschaft mit analytischen Mitteln zu unterscheiden.

Eine Möglichkeit bietet jedoch die Überprüfung der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse des Stickstoffs.

In der ökologischen Landwirtschaft wird kein synthetischer, sondern nur organischer Dünger eingesetzt. Pflanzen nutzen in der Regel diesen Stickstoffpool. Unterschiede in der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenzusammensetzung des Düngers äußern sich entsprechend in der Pflanze. Organischer Dünger zeigt im Vergleich zu synthetischem Dünger angereicherte $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenwerte (Abbildung 3.2).

Die Primärprodukte (Pflanzen) sollten entsprechend diese $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse widerspiegeln.

Die $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse werden in der Folge mit einer

Isotopenanreicherung von 3 ‰ in der Nahrungskette weitergegeben [Minagawa 1984].

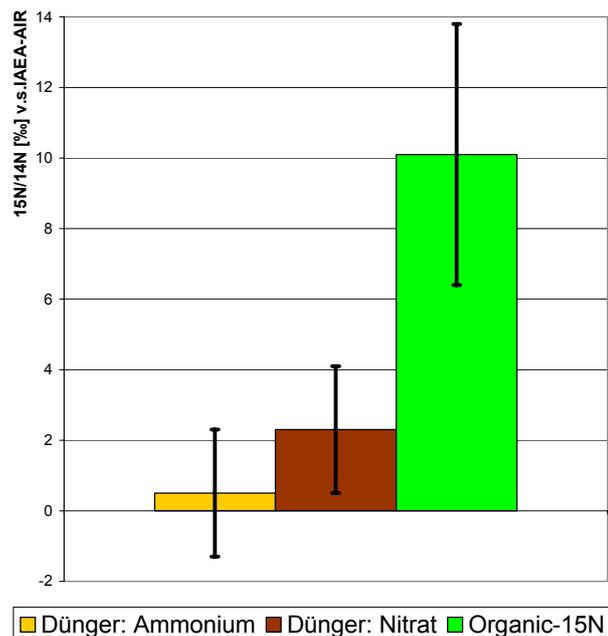


Abbildung 3.2 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Vergleich der Mittelwert von synthetischen und organischen Dünger

Auf Basis von 9 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Mittelwerten der konventionellen Betriebe und zusätzlichen 66 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopendaten (Handelsware) wurde eine Häufigkeitsverteilung der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse im Vergleich zu den 18 ökologischen Betrieben erstellt (Abbildung XII). Alle 75 konventionelle Proben zeigten abgereicherte $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse unterhalb von 5 ‰. Aus der hohen Probenanzahl kann eine Signifikanz abgeleitet werden. Der Isotopenwert von 5 ‰ kann deshalb als derzeitige Schranke angesehen werden. Von den ökologischen Proben weisen mehr als 61 % angereicherte $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenwerte oberhalb von 5 ‰ auf.

Mit der Überprüfung der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse ist es damit möglich, ein Bio-Probe zu bestätigen. Andererseits ist jedoch die Falsifizierung eines Bio-Eies anhand der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse ohne Hintergrundinformationen nicht möglich, denn aus der Abbildung XII ist zu entnehmen, dass die konventionellen und ökologischen Proben zwischen den $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnissen von 3,5 ‰ bis 5 ‰ eine Schnittmenge aufweisen.

Die Ursache liegt in der Verwendung von stickstofffixierenden Pflanzen (z.B. Klee) als Bodenverbesserer in der ökologischen Landwirtschaft. Diese stickstofffixierende Pflanzen haben die Möglichkeit, den atmosphärischen Stickstoff zu binden und diesen für die Biosynthese nutzbar zu machen.

Die besondere N_2 -Fixierung des Atmosphärenstickstoffs ist das Ergebnis der Symbiose eines N_2 -fixierenden Prokaryonten mit einer Pflanze, wie z. B. aus der Gattung der Leguminosen, die in der Landwirtschaft eine große Bedeutung hat. Diese Symbiose liefert in der Pflanze $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse, die nur leicht von Null, d.h. vom Isotopenwert des Atmosphärenstickstoffs, verschieden sind und damit im Boden ähnliche $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse generieren können wie Kunstdünger. Weiterhin werden gerade Leguminosen als Zusatzfutter in der ökologischen Landwirtschaft verwendet.

Es ist deshalb anzunehmen, dass ökologische Ei-Proben in ihren $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenwerten ähnlich abgereicherte Isotopenwerte aufweisen können, wie die konventionellen Proben. Diese Lücke kann nur durch Hintergrundinformationen (Ausschluss von Klee als Dünger und Leguminosen als Futter) oder durch Orts-Probennahmen von Futter geschlossen werden. Liegen abgereicherte $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse im Rohprotein der Bio-Probe vor, so muss dies auch entsprechend im Futter vorliegen.

Eine andere Trennmöglichkeit von konventionellen und ökologischen Proben wurde im Rahmen der Probenauswertung erstmals beschrieben.

Die erörterte Minderung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Trennschärfe durch eine mögliche Grünfütterung kann ebenfalls als mögliche Differenzierungsgröße von konventionellen und ökologischen Proben eingesetzt werden. Wie bereits erwähnt, werden die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse in der Pflanzen stärker angereichert als die D/H Isotopenverhältnisse. Eine Verfütterung von Grünfütter sollte deshalb andere Korrelationen (höherer Korrelationszahlen) der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnissen zu den D/H Isotopenverhältnisse erzeugen.

Eine Überprüfung dieser These anhand einer Häufigkeitsverteilung der Korrelation von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ zu D/H von 337 Einzeldaten bestätigt derzeit diese Vermutungen (Abbildung XIII). Korrelationszahlen oberhalb von 9 konnten in den konventionellen Proben nicht bestimmt werden.

Diese Beobachtung muss sicherlich noch mit weiteren Probendaten abgeglichen werden. Die Kombination dieser erörterten Faktoren könnte jedoch zu einer guten Nachweismethode der ökologischen Landwirtschaft führen.

4 Zusammenfassung

	Ziel	Resultat
1	Überprüfung der Lagerstabilität der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars	Lange Lagerungen haben keinen Einfluss auf die D/H Isotopenverhältnisse im Wasser. Dagegen zeigen die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse eine geringe Anreicherung von ca. 1 ‰.
2	Überprüfung der Tagesvarianzen von Eiern	Im Vorversuch konnte verifiziert werden, dass Eier einer Charge nur geringe Varianzen aufweisen. Dies konnte ebenfalls an der überprüften größeren Probenmenge (ökologisch > 200, konventionell > 100) bestätigt werden. Die Absenkung der Probenanzahl von 6 auf 4 Eiern erbrachte dabei keine wesentliche Verschlechterung der mittleren Standardabweichung. Der direkte Vergleich zwischen ökologischen und konventionellen Proben zeigt, dass die mittleren Standardabweichungen der konventionellen Proben signifikant geringer sind. Dies ist wahrscheinlich auf die homogene Futterbasis der Tiere zurückzuführen. Auswahlmöglichkeiten (Grünfutter) existieren nicht.
3	Überprüfung der Regionalität mit Hilfe der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars	Die Regionalität kann mit Hilfe der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse im konventionellen Bereich überprüft werden. Im ökologischen Bereich gibt es aufgrund der hohen Spannweite der ökologischen Proben eine nur eingeschränkte Differenzierungsmöglichkeit (Grünfutterproblem). Die Möglichkeit einer Schrankenbildung: Nord- zu Süddeutschland kann jedoch gewährleistet werden.
4	Chargendifferenzierung über einen Zeitraum von 5 Monaten	Eine Differenzierung ist nur im Einzelfall möglich. Die hohen Spannweiten der Probenkollektive reichen nicht aus um eine signifikante Differenzierung zu gewährleisten.
5	Chargendifferenzierung über einen Zeitraum von 1 Monat	Signifikante Differenzierungen sind mit Probenkenndaten aus einem Monat mit hohen Wahrscheinlichkeiten möglich (siehe Diskriminanzanalyse).
6	Unterscheidung von ökologischen und konventionellen Eiern	Die Überprüfung der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse gewährleistet die Bildung einer oberen Schranke von 5 ‰ für die konventionelle Tierhaltung. Angereicherte Isotopenwerte oberhalb dieser Schranke können als ökologisch verifiziert werden. Probleme bestehen jedoch mit $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnissen von ökologischen Proben unterhalb 5 ‰ (Klee-, Leguminosenproblem). Dies kann nur durch Hintergrundinformationen bzw. Überprüfung des Futters ausgeschlossen werden. Die Korrelation $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ zu D/H kann zukünftig als weitere Möglichkeit fungieren, ökologische und konventionelle Tierhaltung zu unterscheiden. Die ersten Daten müssen jedoch in weiteren Versuchen überprüft werden.

5 Ausblick

- Im Rahmen des Projektes konnte gezeigt werden, dass die stabilen Isotope der Bioelemente Möglichkeiten bieten eine Rückverfolgung von Eiern aus ökologischer Haltung auch über einen längeren Zeitraum (1 Monat) zu gewährleisten. Wöchentliche Rückstellmuster (Anzahl: 4 bis 6) genügen um die Rückverfolgbarkeit von ökologischen Eiern zu gewährleisten. Auf dieser Basis ist es zukünftig möglich, ein preisgünstiges Rückverfolgbarkeitssystem zu etablieren.
- Zur Zeit wurde nur das Rohprotein und das Wasser des Eiklars in die Untersuchung aufgenommen. Durch die zusätzliche Untersuchung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse der Ei-Schale (Hochtemperaturpyrolyse) und der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und D/H Bestimmung der Lipide ist eine Verbesserung der regionalen Trennschärfe ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) und der Chargen-Charakterisierung möglich.
- Derzeit wurden nur die stabilen Isotope der Bioelemente untersucht. Die höheren stabilen Isotope (Sr, Nd, Pb) bieten weiterführende Herkunfts-/Ortinformationen. Durch die Erhöhung der Anzahl der analysierten Isotope ist es zukünftig denkbar eine einzigartige Isotopensignatur für eine Charge wiederzugeben.
- Die Ergebnisse aus dem Projekt zeigen, dass eine Differenzierung von konventionell und ökologisch produzierten Eiern auf Basis der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse im Rohprotein möglich ist. Unterhalb von 5 ‰ müssen jedoch Hintergrundinformationen vorliegen.
Die ersten Ergebnisse der Korrelationszahlen von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ zu D/H eröffnen die Möglichkeit, einen weiteren Unterschied zwischen konventioneller und ökologischer Tierhaltung zu erhalten. Dies muss jedoch durch weiterführende Versuche verifiziert werden.
- Die Anreicherung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse des Wassers im Lagerversuch eröffnet die Möglichkeit das Alter einer Ei-Probe sicher zu bestimmen (Ausnutzung der Korrelation $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im Wasser zu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in der Eierschale), als auch eine nicht erlaubte Lagerung in Kohlendioxidatmosphäre nachzuweisen.

6 Literatur

- Boner M.; Förstel H. (2004) Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Anal Bioanal Chem* 378, 301-310.
- Craig H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- Dennis M.J. (1998) Recent developments in food authentication. *Analyst* 123, 151R-156R.
- Dansgaard W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-467.
- Dunbar J.; Wilson A.T. (1983) Oxygen and Hydrogen Isotopes in Fruit and Vegetables Juices. *Plant Physiol.* 72, 725-727.
- Focken U.; Becker K. (1998) Metabolic fractionation of stable carbon isotopes: implications of different proximate compositions for studies of the aquatic food web using ¹³C data. *Oecologia* 115, 337-343.
- Giesemann A.; Jäger H.-J.; Norman A.L.; Krouse H.R.; Brand W.A. (1994) On-line Sulfur-Isotope Determination using an Elemental Analyser coupled to a Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* 66, 2816-2819.
- Kelly D. K.; Heaton K. D.; Brereton P. (2001) Deuterium/hydrogen isotope ratio measurement of water and organic samples by continuous-flow isotope ratio mass spectrometry using chromium as the reducing agent an elemental analyser. *Rapid communications in mass spectrometry.* 15, 1283-1286.
- Metges C.; Kempe K.; Schmidt H.-L. (1990) Dependence of the carbon-isotope contents of breath carbon in milk, serum and rumen fermentation products on the ¹³C value of food in dairy cows. *British J. of Nutrition.* 63, 187-196.
- Minagawa M.; Wada E. (1984) Stepwise enrichment of ¹⁵N along food chains: Further evidence and the relation between ¹⁵N and animal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 48, 1135-1140.
- Winkler J.; Schmidt H.-L. (1980) Einsatzmöglichkeiten der ¹³C-Isotopen-Massenspektrometrie in der Lebensmitteluntersuchung. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 94, 85-93.
- Winner W.E.; Bewley J.D.; Krouse H.R. Brown H.M. (1978) Stable sulphur isotope analysis of SO₂ pollution impact on vegetation. *Oecologia.* 36, 351-361.

Anhang: Abbildungen

I. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H Isotopenverhältnisse aus zwei Lagerversuchen über 7 bzw. 8 Wochen.

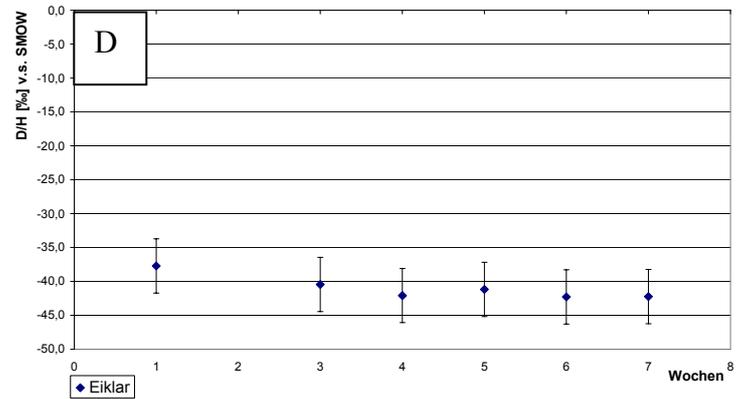
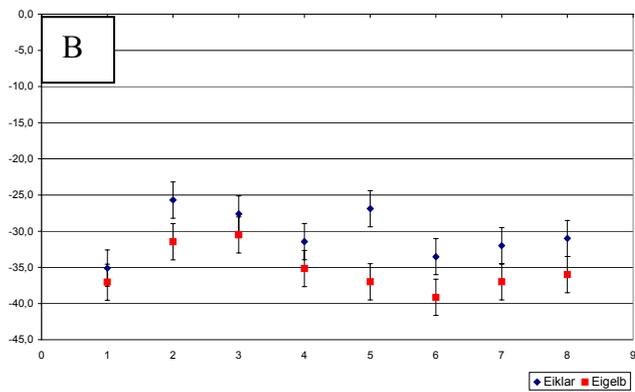
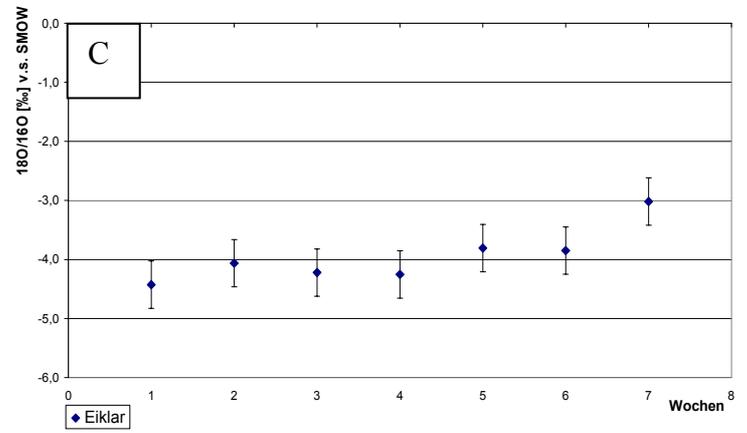
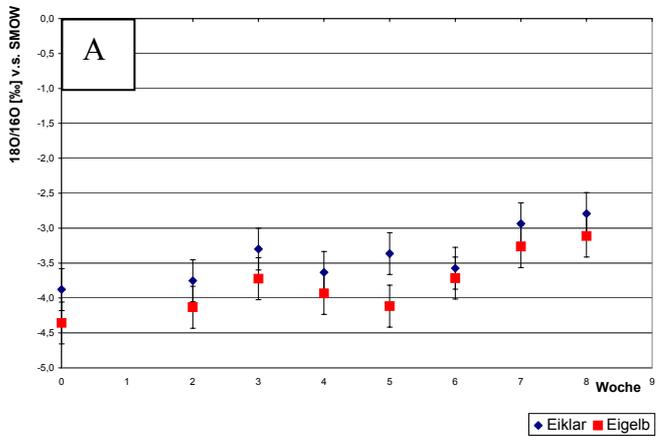
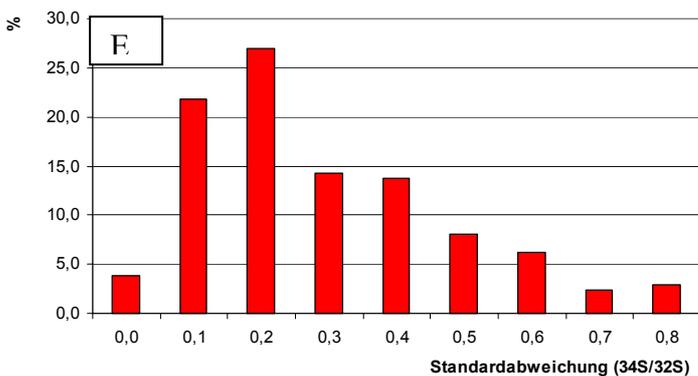
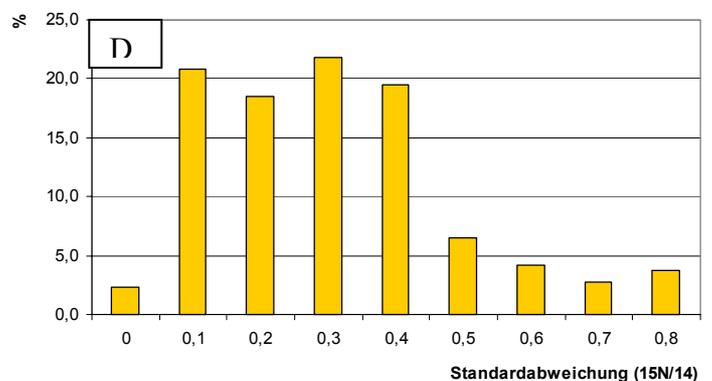
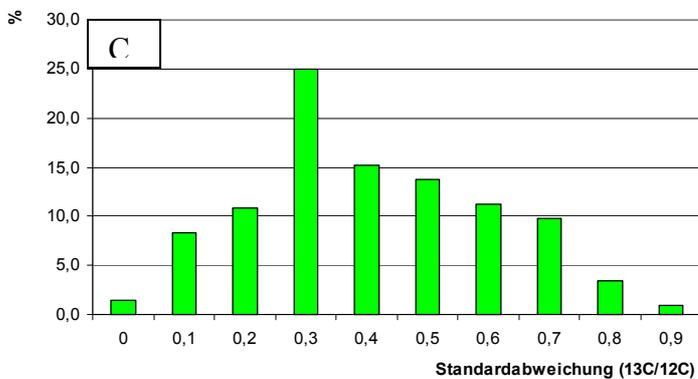
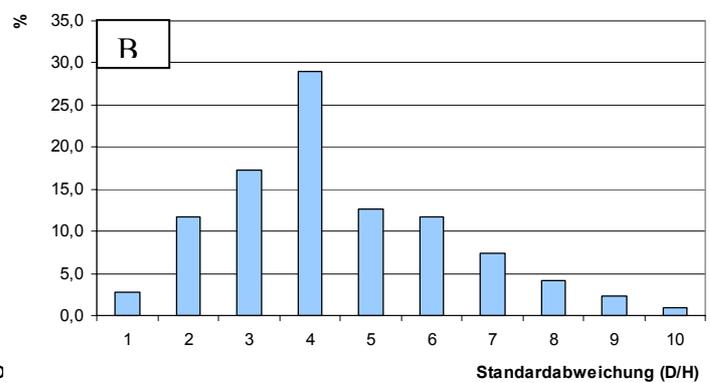
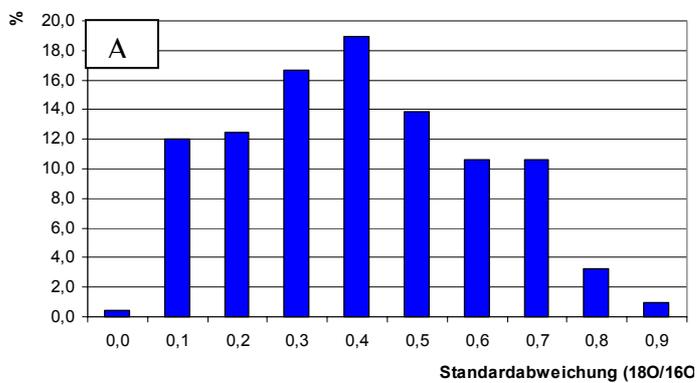


Abbildung: Dargestellt werden die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Eiklar und Eigelb (A) und die D/H Isotopenverhältnisse im Eiklar und Eigelb (B). Lagerzeit: 8 Wochen

Abbildung: Dargestellt werden die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Eiklar (C) und die D/H Isotopenverhältnisse im Eiklar (D). Lagerzeit: 7 Wochen

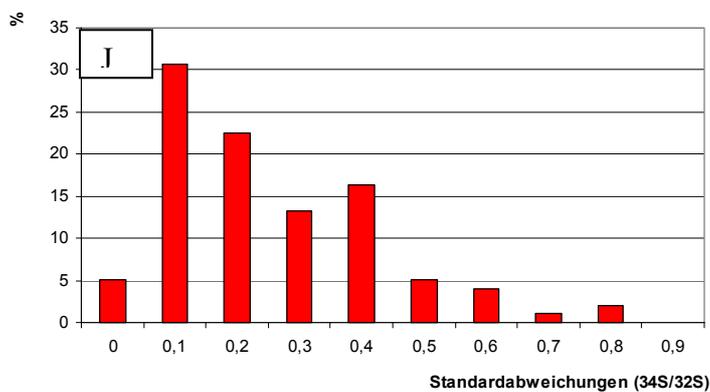
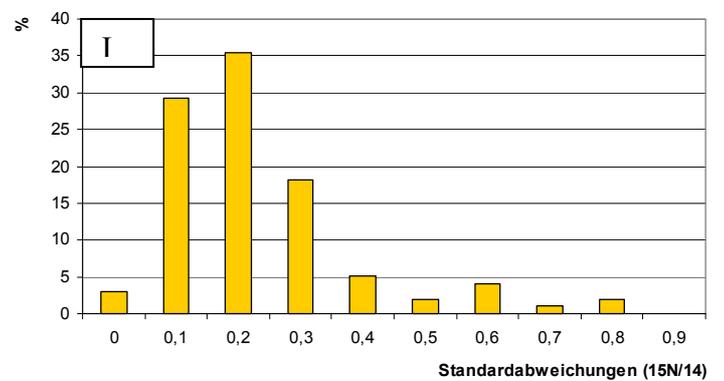
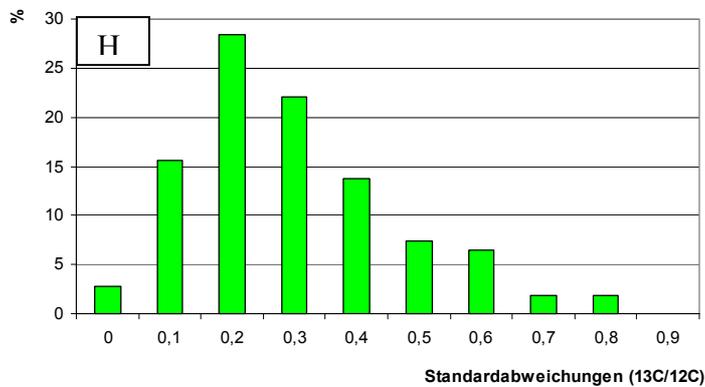
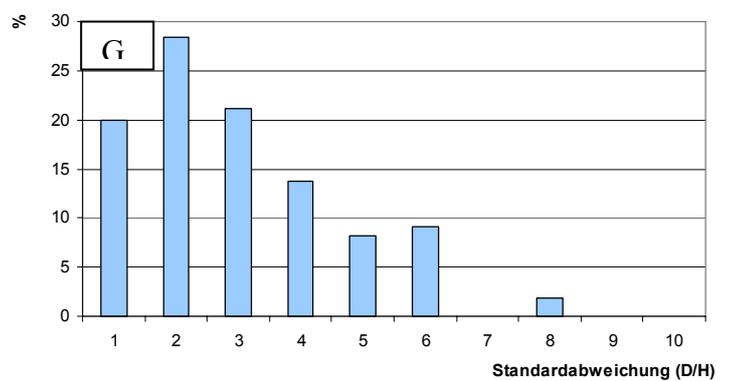
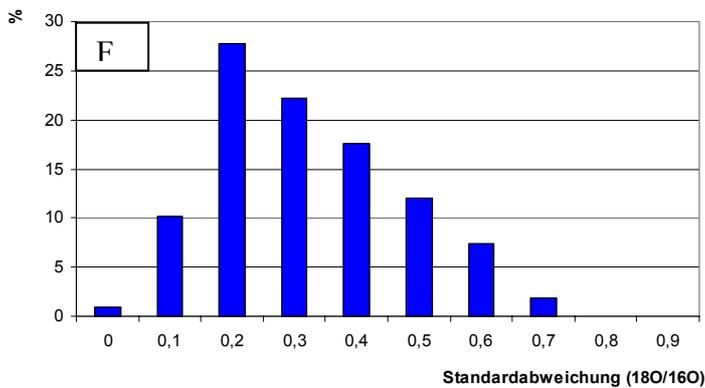
II. Abbildung: Häufigkeitsverteilung der Standardabweichungen von 4 Eiern einer Tagescharge. Grundlage der Daten sind 216 Eierproben von den 17 beprobten ökologischen Betrieben.

- A) Standardabweichungen der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars
- B) Standardabweichungen der D/H Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars
- C) Standardabweichungen der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopenverhältnisse im Rohprotein des Eiklars
- D) Standardabweichungen der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse im Rohprotein des Eiklars
- E) Standardabweichungen der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotopenverhältnisse im Rohprotein des Eiklars



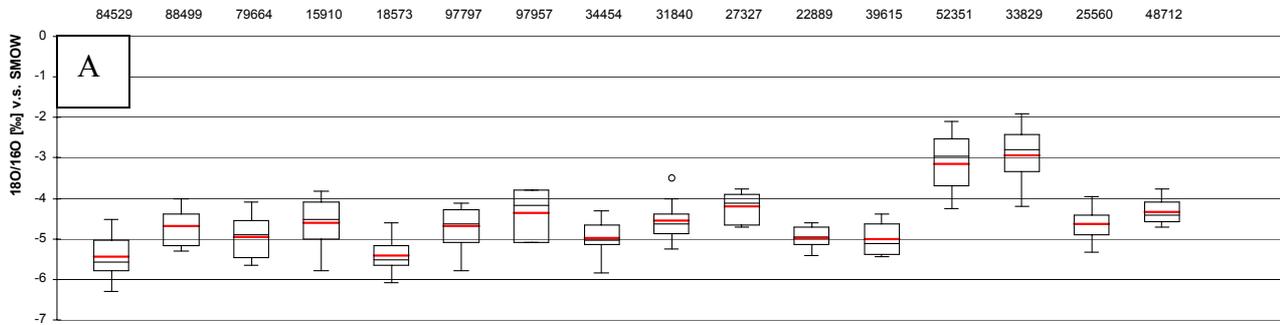
III. Abbildung: Häufigkeitsverteilung der Standardabweichungen von 4 Eiern einer Tagescharge. Grundlage der Daten sind bis zu 109 Eierproben von 9 beprobten kommerziellen Betrieben.

- F) Standardabweichungen der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars
- G) Standardabweichungen der D/H Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars
- H) Standardabweichungen der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopenverhältnisse im Rohprotein des Eiklars
- I) Standardabweichungen der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisse im Rohprotein des Eiklars
- J) Standardabweichungen der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotopenverhältnisse im Rohprotein des Eiklars

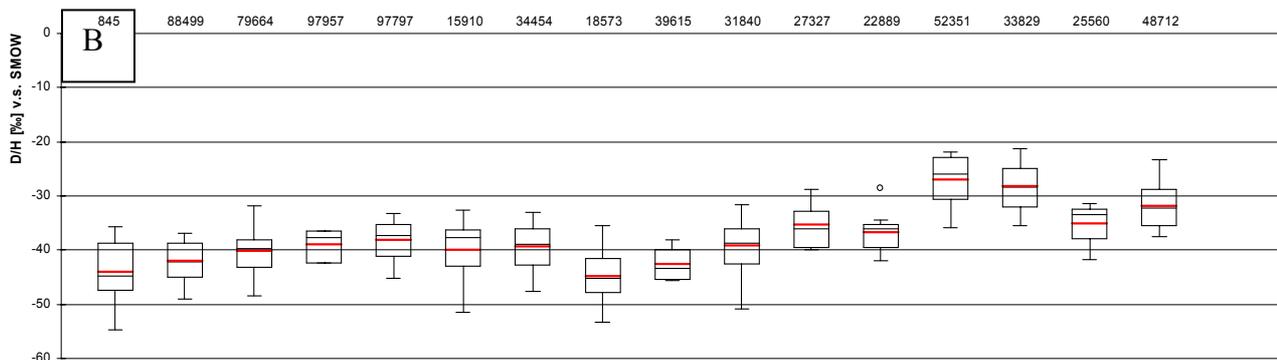


V. Ökologische Tierhaltung: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: (A) und D/H: (B) Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars. Zeitraum: Juni bis Oktober 2003.

Zusätzlich werden in der angefügten Tabelle die wichtigsten Kenndaten der Proben (Probenanzahl etc.) und die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (A) und D/H (B) Isotopenverhältnisse des Trinkwassers angegeben

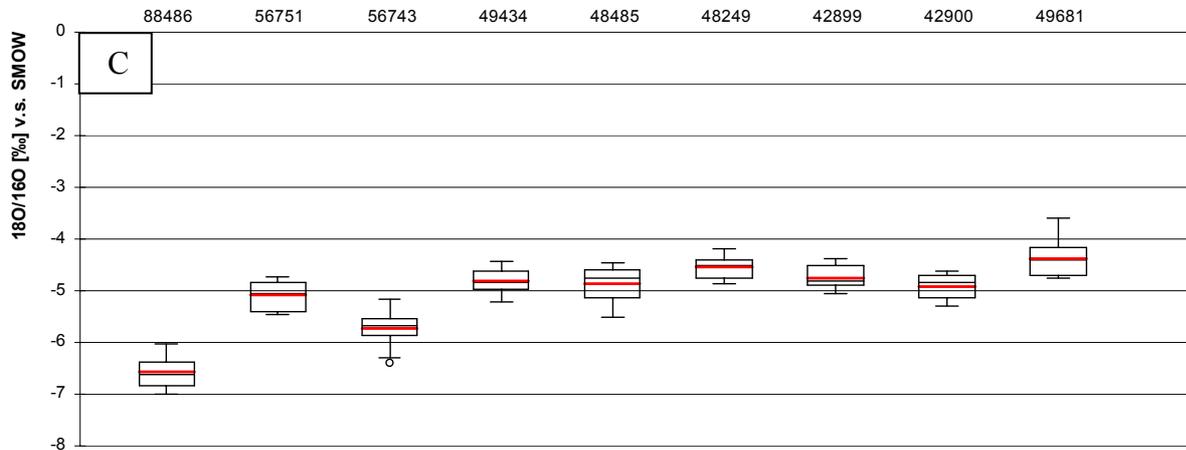


	84529	88499	79664	15910	18573	97797	97957	34454	31840	27327	22889	39615	52351	33829	25560	48712
Anzahl	14	13	13	16	17	20	3	12	14	7	11	4	14	15	18	13
1st quartile	-5,8	-5,2	-5,5	-5,0	-5,7	-5,1	-5,1	-5,1	-4,9	-4,7	-5,2	-5,4	-3,7	-3,3	-4,9	-4,6
Median	-5,6	-4,7	-4,9	-4,5	-5,5	-4,6	-4,2	-5,0	-4,6	-4,1	-5,0	-5,1	-3,0	-2,8	-4,6	-4,4
3rd quartile	-5,0	-4,4	-4,5	-4,1	-5,2	-4,3	-3,8	-4,6	-4,4	-3,9	-4,7	-4,6	-2,5	-2,4	-4,4	-4,1
Spannweite	1,8	1,3	1,6	2,0	1,5	1,7	1,3	1,5	1,8	0,9	0,8	1,0	2,1	2,3	1,4	1,0
Standard- abweichung	0,5	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,6	0,5	0,3	0,3
^{18}O -Wasser	-10,3	-9,6	-9,4	-9,2	-9,0	-8,9	-8,7	-8,5	-8,3	-8,2	-8,2	-8,1	-7,7	-7,7	-7,6	-7,2

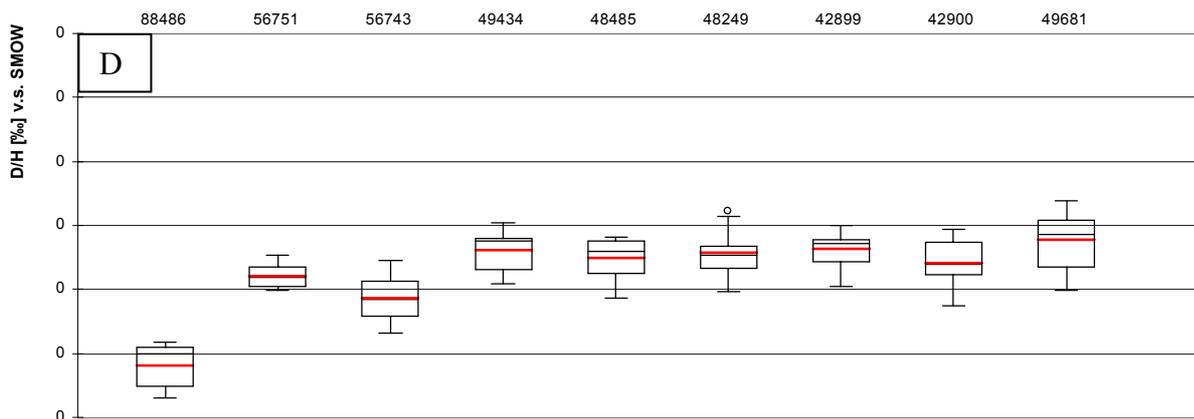


	84529	88499	79664	97957	97797	15910	34454	18573	39615	31840	27327	22889	52351	33829	25560	48712
Anzahl	14	13	13	3	20	16	12	17	4	14	7	11	14	15	18	13
1st quartile	-47,3	-45,0	-43,2	-42,4	-41,1	-42,9	-42,8	-47,8	-45,4	-42,7	-39,6	-39,5	-30,7	-32,0	-38,0	-35,5
Median	-44,9	-42,1	-39,8	-37,7	-37,3	-37,7	-39,0	-45,2	-43,5	-38,7	-36,0	-36,0	-26,0	-28,5	-33,5	-32,2
3rd quartile	-38,8	-38,7	-38,1	-36,5	-35,2	-36,2	-36,1	-41,6	-39,9	-36,0	-32,9	-35,3	-22,9	-25,0	-32,5	-28,8
Spannweite	19,2	12,3	16,7	6,0	12,1	18,9	14,7	17,8	7,6	19,2	11,1	13,3	13,9	14,2	10,4	14,2
Mittelwert	-44,1	-42,0	-40,2	-38,9	-38,1	-40,0	-39,4	-44,9	-42,7	-39,1	-35,3	-36,7	-27,0	-28,2	-35,0	-31,8
Standard- Abweichung	4,5	3,1	3,3	2,4	3,2	4,7	3,5	3,5	2,8	3,6	2,9	2,8	3,3	3,4	2,9	3,1
D/H-Wasser	-77,6	-70	-67,2	-64,4	-64	-64,0	-62,2	-62	-60,8	-58,0	-58	-56,7	-55,0	-53	-53,0	-50,4

VI. Konventionelle Tierhaltung: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: C und D/H: D Isotopenverhältnisse im Wasser des Eiklars. Zeitraum: Juni bis Oktober 2003
Zusätzlich werden in der angefügten Tabelle die wichtigsten Kenndaten der Proben (Probenanzahl etc.) und die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (A) und D/H (B) Isotopenverhältnisse des Trinkwassers angegeben

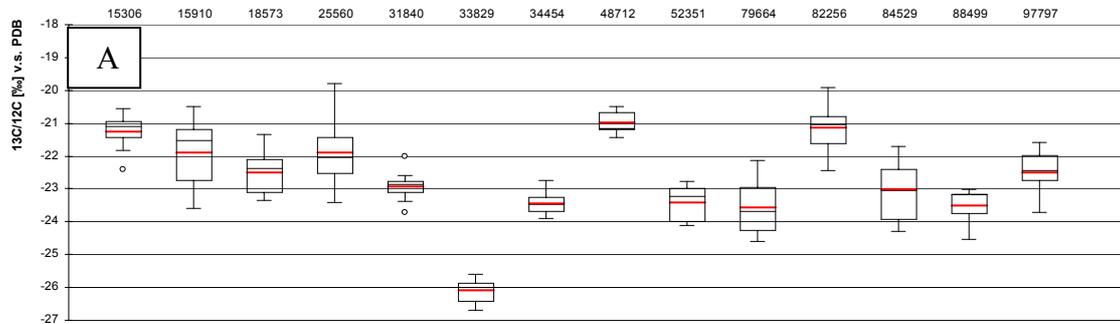


	88486	56751	56743	49434	48485	48249	42899	42900	49681
Anzahl	11	14	17	9	12	14	11	11	9
1st quartile	-6,8	-5,4	-5,9	-5,0	-5,1	-4,8	-4,9	-5,1	-4,7
Median	-6,6	-5,0	-5,7	-4,8	-4,8	-4,5	-4,8	-4,8	-4,4
3rd quartile	-6,4	-4,9	-5,5	-4,6	-4,6	-4,4	-4,5	-4,7	-4,2
Spannweite	1,0	0,7	1,2	0,8	1,1	0,7	0,7	0,7	1,2
Mittelwert	-6,6	-5,1	-5,7	-4,8	-4,9	-4,5	-4,8	-4,9	-4,4
Standardabweichung	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3
18O-Wasser	-10,5	-8,7	-8,6	-7,8	-7,7	-7,7	-7,7	-7,7	-7,3

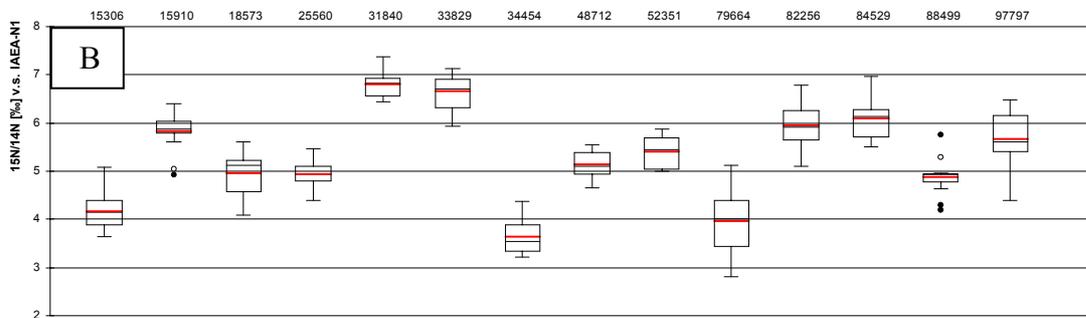


	88486	56751	56743	49434	48485	48249	42899	42900	49681
Anzahl	11	14	17	9	12	14	12	12	9
1st quartile	-55,2	-39,5	-44,2	-37,0	-37,5	-36,6	-35,7	-37,6	-36,5
Median	-50,1	-38,2	-41,6	-32,4	-34,0	-34,7	-32,8	-36,1	-31,3
3rd quartile	-49,1	-36,4	-38,7	-32,1	-32,5	-33,3	-32,3	-32,6	-29,1
Spannweite	8,6	5,4	11,4	9,5	9,4	12,5	9,5	11,9	14,0
Mittelwert	-51,9	-37,9	-41,4	-33,9	-35,2	-34,2	-33,7	-35,8	-32,2
Standardabweichung	2,9	1,6	2,7	2,5	2,7	2,7	2,1	2,8	3,6
D/H Wasser	-79,3	-66,6	67	-59,3	-53,6	-58	-58	-57,7	-51,3

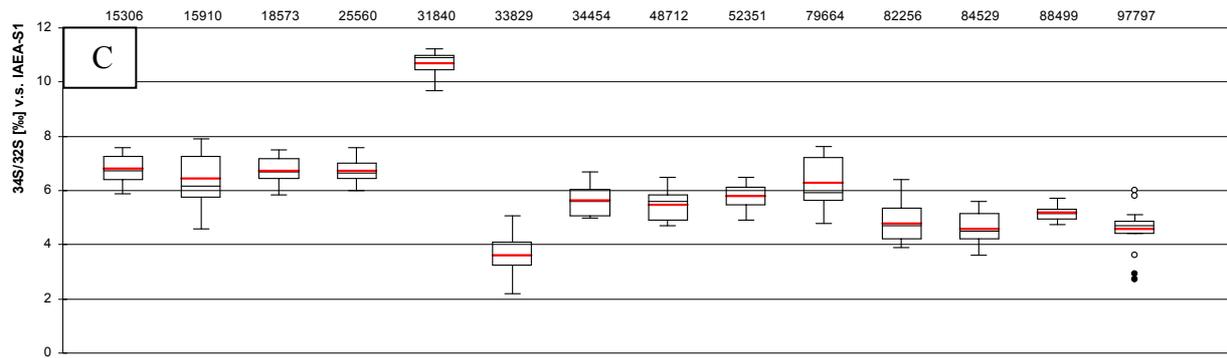
VII. Ökologische Tierhaltung: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (A), $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (B) und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (C) Isotopenverhältnisse im Eiklar. Zeitraum: Juni bis Oktober 2003. Zusätzlich werden in der angefügten Tabelle die wichtigsten Kenndaten der Proben (Probenanzahl etc.) angegeben



	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	13	18	16	18	14	15	12	11	13	12	18	14	15	18
Median	-21,1	-21,5	-22,4	-22,1	-22,9	-26,0	-23,5	-21,1	-23,2	-23,7	-21,0	-23,0	-23,2	-22,5
Spannweite	1,8	3,1	2,0	3,6	1,7	1,1	1,2	0,9	1,3	2,5	2,5	2,6	1,5	2,1
Mittelwert	-21,2	-21,9	-22,5	-21,9	-22,9	-26,1	-23,4	-21,0	-23,4	-23,6	-21,1	-23,0	-23,5	-22,5
Standardabw.	0,4	0,8	0,5	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,7	0,5	0,7	0,4	0,4

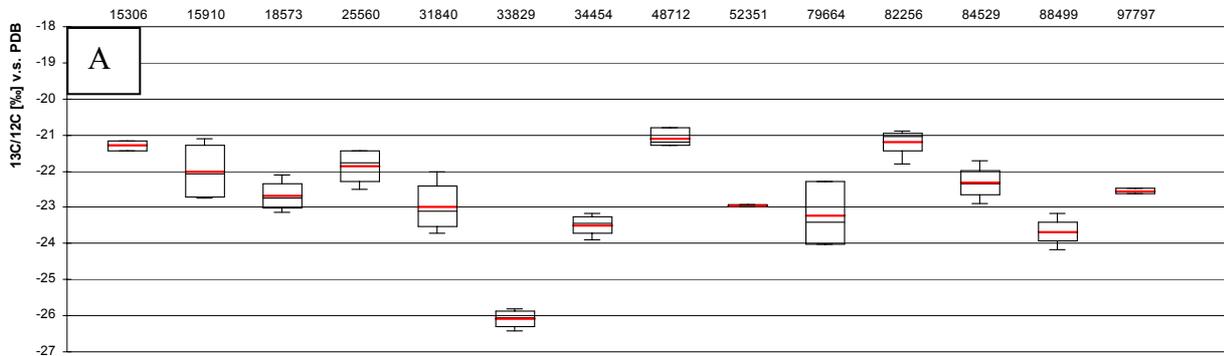


	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	13	18	16	18	14	15	11	13	13	12	18	14	15	17
Median	4,2	5,9	5,1	4,9	6,8	6,7	3,6	5,1	5,4	4,0	5,9	6,1	4,9	5,6
Spannweite	1,4	1,5	1,5	1,1	0,9	2,2	1,2	0,9	0,9	2,3	1,7	1,5	1,6	2,1
Mittelwert	4,2	5,8	5,0	4,9	6,8	6,7	3,6	5,1	5,4	4,0	6,0	6,1	4,9	5,7
Standardabw.	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	0,6	0,3	0,3	0,2	0,4

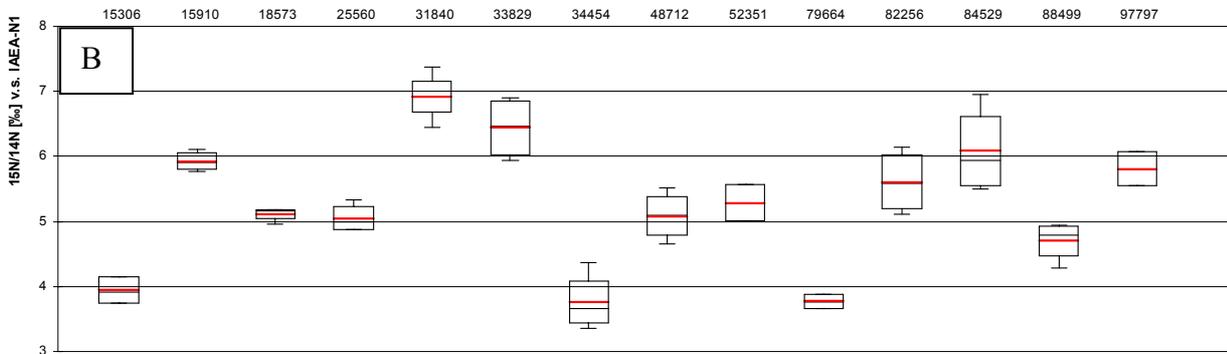


	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	12	17	15	17	13	13	13	12	12	13	17	15	14	18
Median	6,7	6,2	6,7	6,7	10,9	3,6	5,6	5,6	5,8	5,9	4,7	4,5	5,2	4,7
Spannweite	1,7	3,3	1,7	1,6	1,5	2,9	1,7	1,8	1,6	2,8	2,5	2,0	1,0	3,3
Mittelwert	6,8	6,4	6,7	6,7	10,7	3,6	5,7	5,5	5,8	6,3	4,8	4,6	5,2	4,6
Standardabw.	0,5	0,7	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,7	0,5	0,5	0,2	0,6

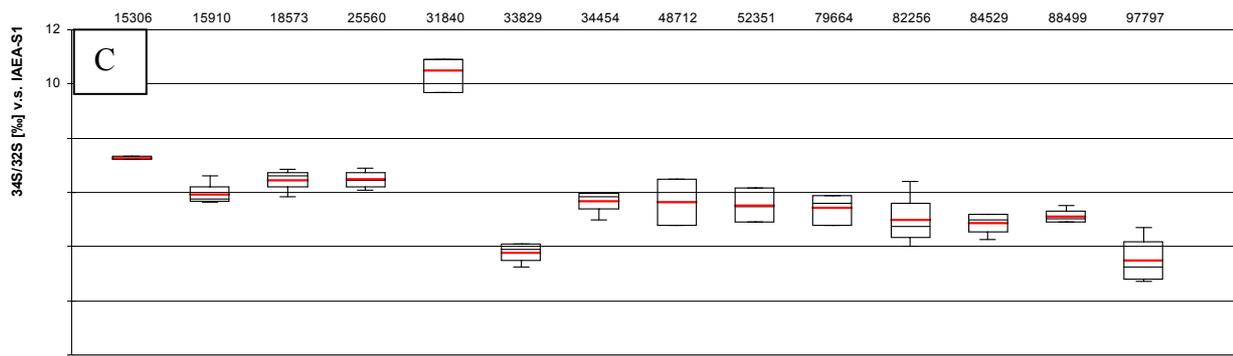
VIII. Ökologische Tierhaltung: ¹³C/¹²C (A), ¹⁵N/¹⁴N (B) und ³⁴S/³²S (C) Isotopenverhältnisse im Eiklar. Zeitraum: Juli.



	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	3	4	4	4	4	4	4	3	2	3	4	4	4	2
Median	-21,3	-22,1	-22,8	-21,8	-23,1	-26,1	-23,5	-21,2	-23,0	-23,4	-21,0	-22,3	-23,7	-22,5
Spannweite	0,3	1,7	1,0	1,1	1,7	0,6	0,7	0,5	0,1	1,7	0,9	1,2	1,0	0,2
Mean	-21,3	-22,0	-22,7	-21,9	-23,0	-26,1	-23,5	-21,1	-23,0	-23,2	-21,2	-22,3	-23,7	-22,5
Standardabw	0,1	0,7	0,3	0,4	0,6	0,2	0,2	0,2	0,0	0,6	0,3	0,3	0,3	0,1

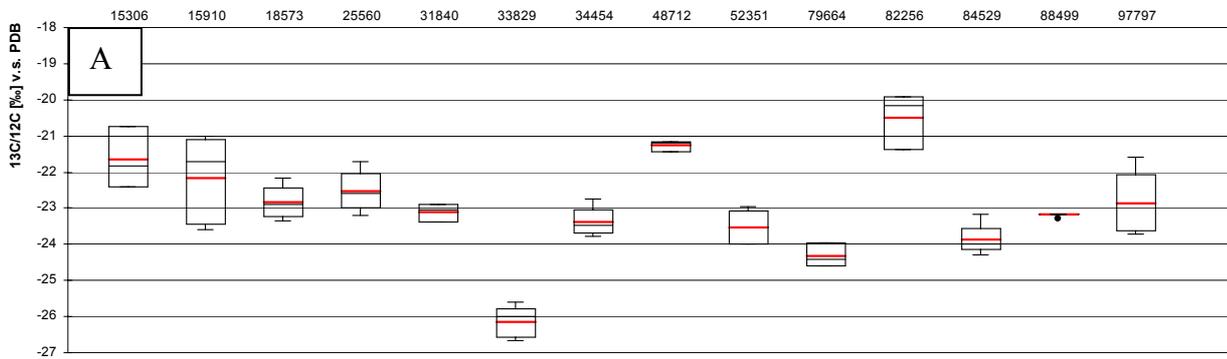


	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	3	4	4	4	4	4	4	4	2	3	4	4	4	2
Median	3,9	5,9	5,2	5,0	6,9	6,5	3,7	5,1	5,3	3,8	5,6	5,9	4,8	5,8
Spannweite	0,4	0,3	0,2	0,5	0,9	1,0	1,0	0,9	0,6	0,2	1,0	1,5	0,6	0,5
Mean	3,9	5,9	5,1	5,0	6,9	6,4	3,8	5,1	5,3	3,8	5,6	6,1	4,7	5,8
Standardabw	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	0,4	0,5	0,2	0,3

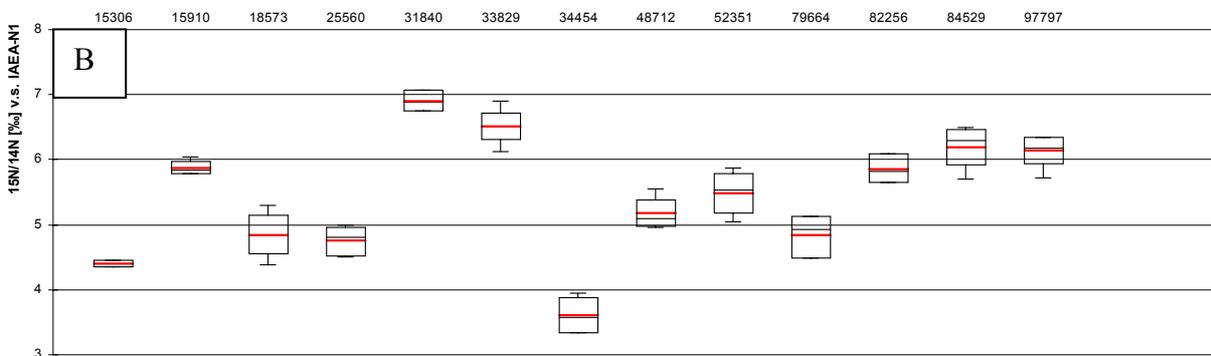


	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	2	4	4	4	3	4	4	3	3	3	4	4	4	4
Median	7,3	5,8	6,6	6,5	10,9	3,9	5,8	5,6	5,5	5,6	4,8	5,0	5,0	3,3
Spannweite	0,1	1,0	1,0	0,8	1,2	0,8	1,0	1,7	1,3	1,1	2,4	0,9	0,6	2,0
Mean	7,3	5,9	6,5	6,5	10,5	3,8	5,7	5,6	5,5	5,4	5,0	4,9	5,1	3,5
Standardabw	0,1	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,6	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,7

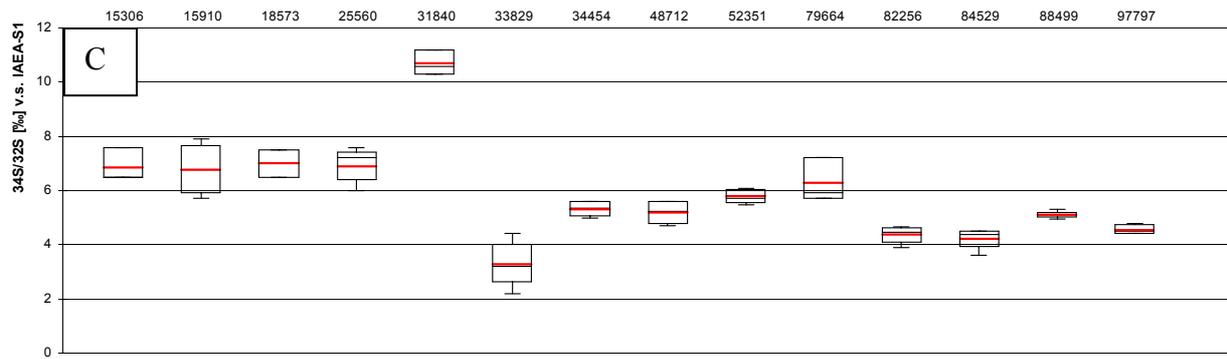
IX. Ökologische Tierhaltung: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (A), $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (B) und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (C) Isotopenverhältnisse im Eiklar. Zeitraum: September.



	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	3	5	4	5	3	5	4	3	5	3	3	4	5	5
Median	-21,8	-21,7	-22,9	-22,6	-23,1	-26,0	-23,5	-21,2	-23,5	-24,4	-20,2	-24,0	-23,2	-22,9
Spannweite	1,7	2,6	1,2	1,5	0,5	1,1	1,1	0,3	1,1	0,6	1,4	1,1	0,1	2,1
Mean	-21,7	-22,2	-22,8	-22,5	-23,1	-26,1	-23,4	-21,3	-23,5	-24,3	-20,5	-23,9	-23,2	-22,9
Standardabw	0,6	1,0	0,4	0,4	0,2	0,3	0,3	0,1	0,4	0,2	0,6	0,3	0,0	0,6



	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	3	5	4	5	3	5	4	4	5	3	3	4	5	5
Median	4,4	5,8	4,8	4,8	6,9	6,5	3,6	5,1	5,5	4,9	5,8	6,3	4,9	6,2
Spannweite	0,1	0,3	0,9	0,5	0,3	0,8	0,6	0,6	0,8	0,6	0,4	0,8	0,0	0,6
Mean	4,4	5,9	4,8	4,7	6,9	6,5	3,6	5,2	5,5	4,8	5,9	6,2	4,9	6,1
Standardabw	0,0	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,0	0,2



	15306	15910	18573	25560	31840	33829	34454	48712	52351	79664	82256	84529	88499	97797
Anzahl	3	4	2	5	3	5	4	4	5	3	4	4	4	5
Median	6,5	6,8	7,0	7,2	10,6	3,2	5,4	5,3	5,7	5,9	4,5	4,4	5,1	4,5
Spannweite	1,1	2,2	1,0	1,6	0,9	2,2	0,6	0,9	0,6	1,5	0,8	0,9	0,4	0,4
Mean	6,9	6,8	7,0	6,9	10,7	3,3	5,3	5,2	5,8	6,3	4,4	4,2	5,1	4,6
Standardabw	0,5	0,9	0,5	0,5	0,3	0,6	0,3	0,4	0,2	0,6	0,3	0,3	0,1	0,2

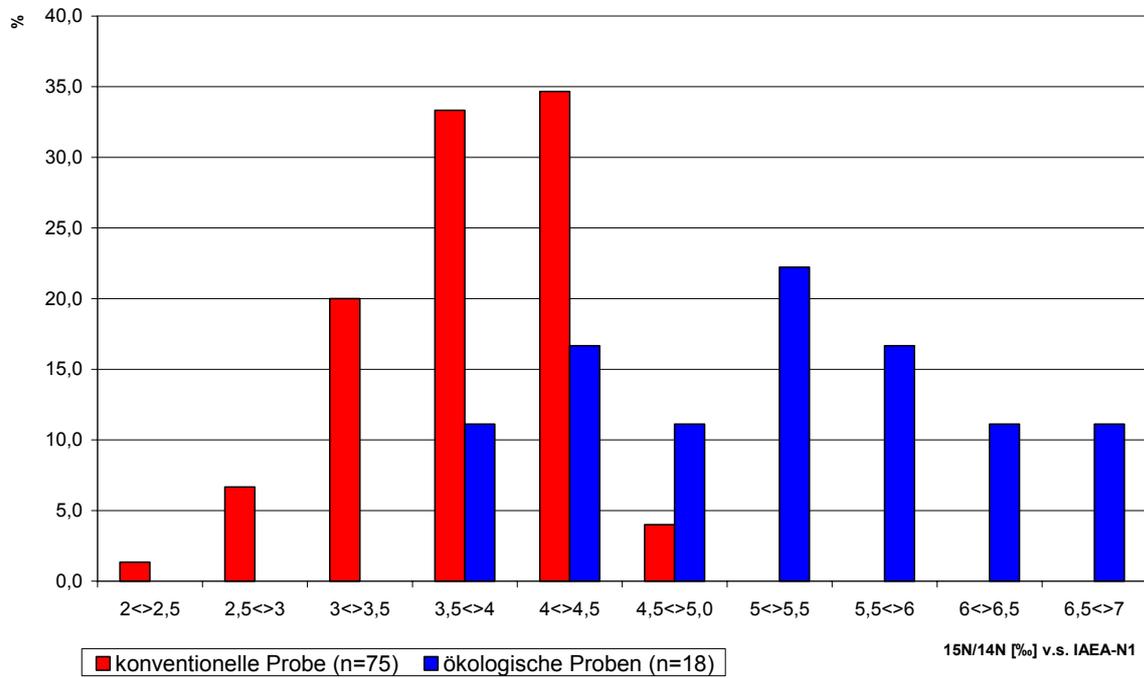
X. Diskriminanzanalyse von 23 Probenkollektiven aus dem Zeitraum: Juli

Nr	PLZ	Probe n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	Korrekte Diskriminierung [%]	
1.	1530	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
2.	1591	4	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
3.	1857	4	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
4.	2556	4	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
5.	3184	4	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
6.	3382	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
7.	3445	4	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	75	
8.	4871	3	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
9.	5235	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
10.	7966	3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66	
11.	8225	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75	
12.	8452	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	50	
13.	8849	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	75	
14.	9779	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	100	
15.	4289	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	0	75
16.	4290	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	66	
17.	4824	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	100	
18.	4848	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	100	
19.	4943	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	100	
20.	4968	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	50	
21.	5674	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	100	
22.	5675	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	100	

XI. Diskriminanzanalyse der 23 Probenkollektive aus dem Zeitraum: September

Nr.	PLZ	Proben Anzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	Korrekte Diskriminierung [%]
1.	15306	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
2.	15910	4	1	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25
3.	18573	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
4.	25560	5	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
5.	31840	3	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
6.	33829	5	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
7.	34454	4	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
8.	48712	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
9.	52351	5	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80
10.	79664	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
11.	82256	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
12.	84529	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75
13.	88499	4	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75
14.	97797	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	60
15.	42899	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
16.	42900	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	1	0	25
17.	48249	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	66
18.	48485	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	1	0	0	0	0	50
19.	49434	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	33
20.	49681	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	50
21.	56743	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	100
22.	56751	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	100
23.	88486	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	100

XII. Häufigkeitsverteilung der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenwerte von konventionellen (n=75) und ökologischen Proben (Mittelwertsbetrachtung)



XIII. Häufigkeitsanalyse der Korrelation: D/H zu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ von 229 ökologische und 108 konventionellen Proben

