

g. g. A. Schwarzwaldforelle

Abgrenzung der Herkunft mittels Elementanalytik-Screening

Paulina Deurer, Tobias S. Brunner, Stephan G. Walch, Gerhard Marx, Kerstin Schöberl, Manfred Möllers, Dirk W. Lachenmeier und Thomas Kuballa

Die Bezeichnung Schwarzwaldforelle ist seit dem 25.11.1997 in das Verzeichnis der geographisch geschützten Angaben (g. g. A.) der EU aufgenommen und darf seither nur noch nach den in den entsprechenden EU-Verordnungen (z. Z. VO (EU) 1151/2012) niedergelegten Regeln erzeugt und in Verkehr gebracht werden. Wenn die Bezeichnung „Schwarzwaldforelle“ verwendet wird, muss einerseits das Erzeugnis nach der angemeldeten Spezifikation erzeugt werden und andererseits mit der Angabe „geschützte geographische Angabe“ oder der Abkürzung „g. g. A.“ und dem für diese Angaben vorgesehenen Unionszeichen (Logo) gekennzeichnet werden. Bereits vor 1997 durften nur Schwarzwaldforellen angeboten werden, die nach der technischen Regel RAL-RG 0030 im Schwarzwald produziert wurden.

Die Überwachung der Einhaltung der Spezifikation, insbesondere der Herkunft, wurde, wie bei allen Erzeugnissen die als g. g. A. geschützt sind, den im Amtsblatt der EU benannten Behörden, hier dem Regierungspräsidium Karlsruhe, übertragen, das die erforderlichen Betriebskontrollen von dafür zugelassenen privaten Kontrollstellen durchführen lässt. Zurzeit (März 2017) sind sieben Forellenzuchtbetriebe zur Erzeugung von „Schwarzwaldforellen“ angemeldet. Forellenzüchter, die sich nicht anmelden und dieser Überwachung unterwerfen, können keine Schwarzwaldforellen erzeugen, auch wenn ihre Teiche im Schwarzwald liegen.

Für den Nachweis einer Herkunft steht eine Reihe verschiedener Verfahren wie NMR, Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IR-MS) oder elementanalytische

Bestimmungsverfahren, häufig in Kombination mit chemometrischen Verfahren, zur Verfügung [1]. Jedoch wurde noch keine dieser Methoden auf den spezifischen Fall der Herkunftsbestimmung von Schwarzwaldforellen angewendet. In dieser Arbeit wird in einem ersten Schritt die Elementanalytik dafür evaluiert.

Herkunftsort und Ursprungsland

Regional erzeugte Lebensmittel erfreuen sich einer immer größeren Beliebtheit bei Verbrauchern. So zeigte sich bei einer Studie von 1030 befragten Konsumenten unterschiedlicher Altersgruppen, verfügbarer Einkommen, Haushaltsgrößen, Geschlechter sowie Lebensumfelder (ländlich und städtisch), dass „Regional“ gefragter ist als „Bio“ [2].



Paulina Deurer

» Zur Person

Sachverständige im Forschungsprojekt „Wasserzeichen Baden-Württemberg“ am CVUA Karlsruhe «

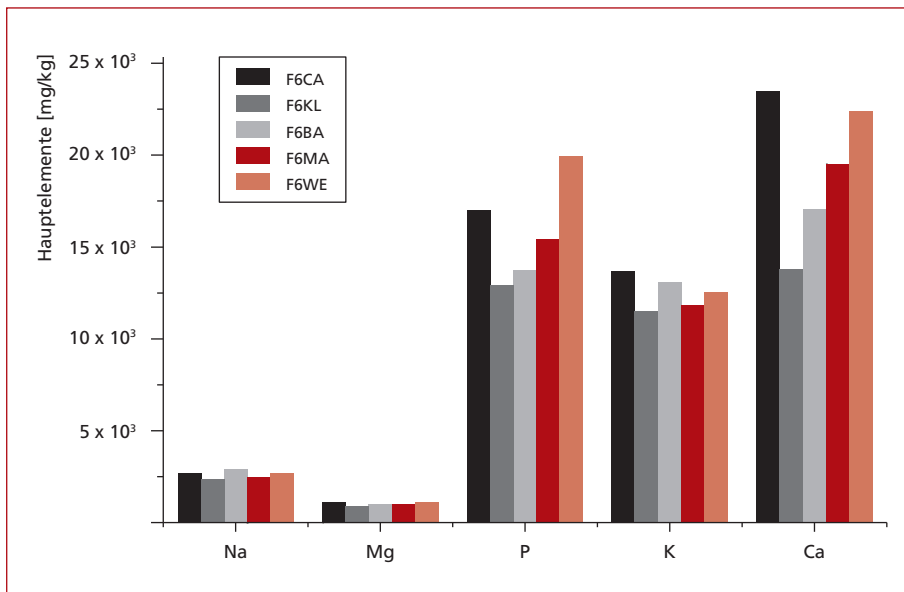


Abb. 1 Gesamtübersicht der Hauptelemente

Aber auch aus rechtlicher Sicht ist nach Art. 9 Abs. 1 der VO (EG) 1169/2011 (LMIV) [3] erstmals eine obligatorische Angabe zum Ursprungsland oder Herkunftsort nach Maßgabe des Art. 26 der LMIV erforderlich. Die Angabe zum Ursprungsland oder Herkunftsort ist verpflichtend, wenn eine Irreführung des Verbrauchers möglich ist. Der weiter gefasste Begriff „Herkunftsort“ ist nach Art. 2 Abs. 2 LMIV als ein Ort definiert, aus dem ein Lebensmittel laut Angabe kommt

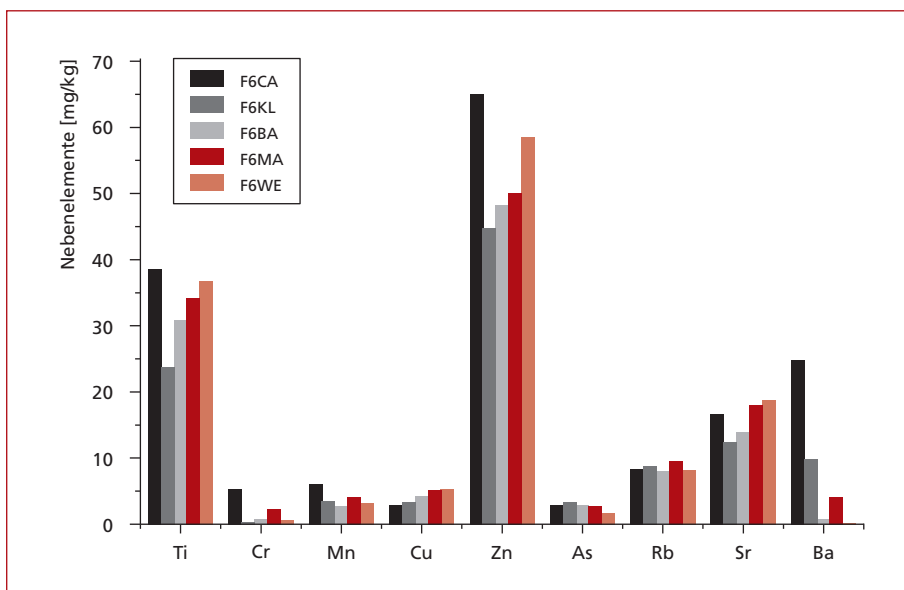


Abb. 2 Gesamtübersicht der Nebenelemente

und der nicht sein „Ursprungsland“ im Sinne der Artikel 23 bis 26 der Verordnung (EWG) Nr. 2913/92 (Zollkodex) ist. Die Bezeichnung „Schwarzwaldforelle“ ist wie eingangs beschrieben seit 25.11.1997 als geographisch geschützte Angabe (g. g. A.) eingetragen und gilt nur für Forellen, die nach der hinterlegten Spezifikation im Schwarzwald von einem zertifizierten Betrieb produziert wurden. Unter dem geschützten Namen dürfen nur die Fischarten Bachforelle (*Salmo trutta fario*) und Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) verkauft werden. Das geographische Gebiet besteht aus dem Kern des Schwarzwalds sowie dem dazugehörigen Vorland, die in der Spezifikation genau abgegrenzt sind. Auch die Aufzucht der Schwarzwaldforelle ist geregelt. Es besteht dabei ein hoher Anspruch an die Wasser- und Futterqualität und es muss eine permanente Frischwasserversorgung der Güteklasse 1 und 2 gewährleistet sein. Beim Einsatz von Setzlingen dürfen diese ein maximales Gewicht von 10 g aufweisen und müssen dann in dem geschützten geographischen Gebiet bis zur Schlachtreife aufwachsen. Der Verkauf von Forellen ist ausschließlich aus dem Vorland erlaubt und darf nur 30 % des Bestandes betragen. Zudem müssen die Fische mindestens zwei Wochen in der Anlage gehalten werden, bevor diese unter dem geschützten Namen verkauft werden dürfen.

Für die Überwachung stellt sich regelmäßig die Frage der Überprüfung von derartigen Herkunftsangaben. Analytisch stehen mehrere Verfahren wie NMR, Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) oder die Elementanalytik, häufig in Kombination mit chemometrischen Verfahren, zur Verfügung. Im Rahmen des vom Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württem-

berg geförderten Projektes „Wasserzeichen“ wurden unter anderem Forellen aus zwei Regionen Baden-Württembergs entnommen und mittels Screening auf verschiedene chemische Elemente untersucht.

Probenmaterial

Für erste Untersuchungen wurden Regenbogenforellen aus zwei Regionen Baden-Württembergs für die Beprobung ausgewählt: zum einen die Schwarzwald-Region mit den Schwarzwaldforellen und zum anderen der Norden von Baden-Württemberg. Bei jeweils fünf ausgewählten Forellenzuchtbetrieben aus diesen beiden Regionen wurden von September bis Ende November 2016 unter Mitwirkung der Fischgesundheitsdienste Freiburg, Karlsruhe und Stuttgart jeweils sechs Forellen entnommen. Die Fische wurden gekühlt oder im gefrorenen Zustand in das CVUA Karlsruhe geliefert und bis zur Weiterverarbeitung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingefroren.

Probenvorbereitung und Elementbestimmung

Für die Homogenisierung wurden zunächst die ganzen Fische mit einem Keramikmesser zerkleinert und nach der Methode von *Felip et al.* [4] zweimal pacossiert (Pacojet 2, Pacojet AG, Zug, Schweiz). Nach dem Pacossieren wurde das Probenmaterial mit einer Gefriertrocknungsanlage (VaCo 5, Zirbus Technology, Bad Grund, Deutschland) in drei Stufen (3,4 mbar, 1,0 mbar und 0,5 mbar, jeweils 6 h) gefriergetrocknet. Das gefriergetrocknete Probenmaterial wurde anschließend in einem Mixer (Büchi, Essen, Deutschland) weiter homogenisiert. Jeweils 0,5 g getrocknetes und homogenisiertes Probenmaterial wurde mit ca. 1 ml Wasser aufgeschlämmt, mit 4 ml 65 % HNO_3 und 2 ml 30 % H_2O_2 versetzt und in Quarzgefäßen mittels Mikrowellentechnik aufgeschlossen. Dafür wurde in drei Phasen mit einer Leistung von 400 W (Rampe 10 min, Haltezeit 5 min), 1400 W (Rampe 10 min, Haltezeit

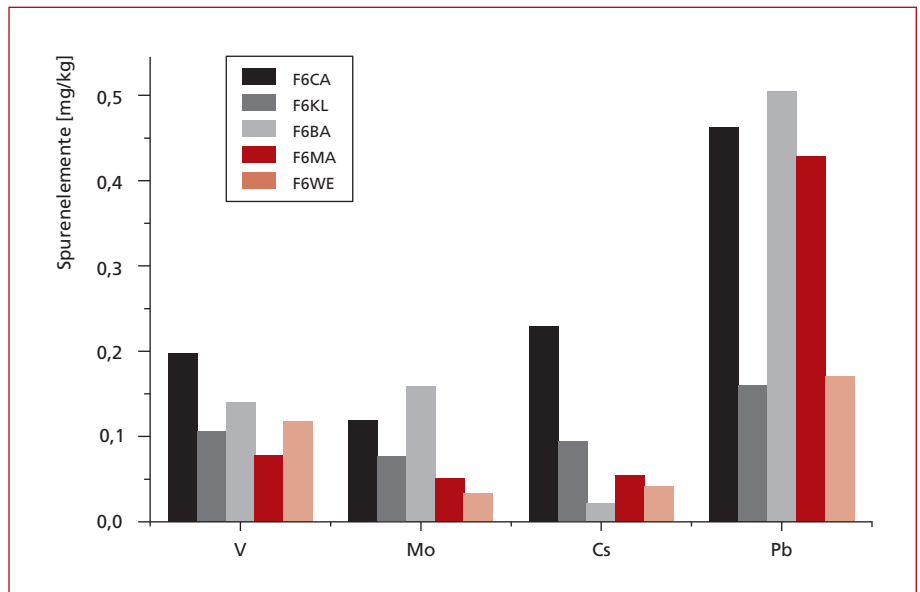


Abb. 3 Gesamtübersicht der Spurenelemente

25 min) und 0 W (Haltezeit 20 min) aufgeschlossen. Die aufgeschlossene Fischprobe wurde in einen 20-mL-Messkolben quantitativ überführt und mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt.

Die in dieser Weise vorbereiteten Proben wurden mittels ICP-MS (Elan DRCe, Perkin Elmer, Rodgau, Deutschland) vermessen und die Elementgehalte halbquantitativ ermittelt.

Weitere Autoren

- *Dr. Tobias S. Brunner*, Sachverständiger im Forschungsprojekt „Wasserzeichen Baden-Württemberg“ am CVUA Karlsruhe
- *Stephan G. Walch*, Amtsleiter des CVUA Karlsruhe
- *Dr. Gerhard Marx*, stellvertretender Amtsleiter des CVUA Karlsruhe
- *Kerstin Schöberl*, Sachverständige für Elementanalytik am CVUA Karlsruhe
- *Dr. Manfred Möllers*, Sachverständiger für Fische am CVUA Karlsruhe
- *Dr. Dirk W. Lachenmeier*, Abteilungsleiter am CVUA Karlsruhe
- *Dr. Thomas Kuballa*, Abteilungsleiter am CVUA Karlsruhe und Lehrbeauftragter für Lebensmittelrecht am KIT Karlsruhe

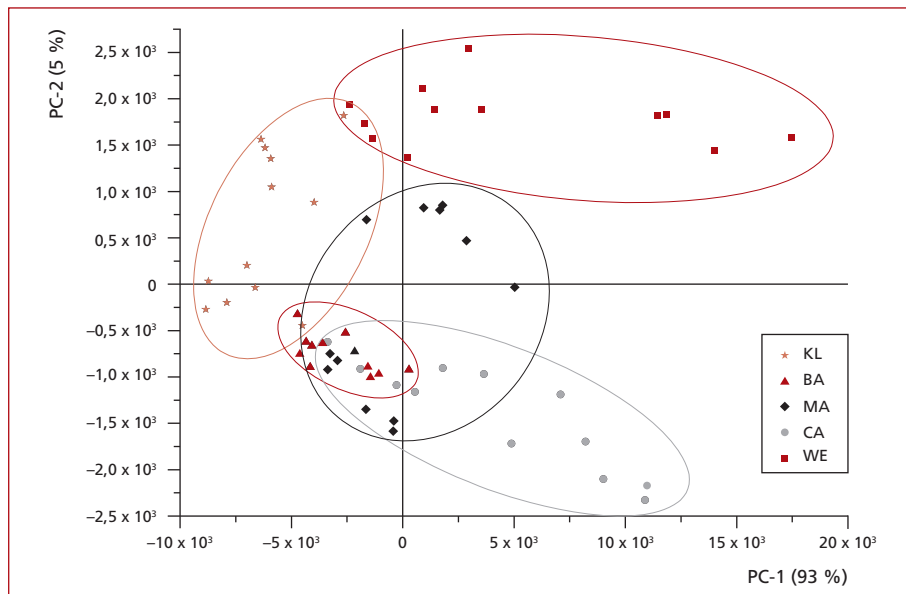


Abb. 4 Hauptkomponentenanalyse aller analysierten Elemente

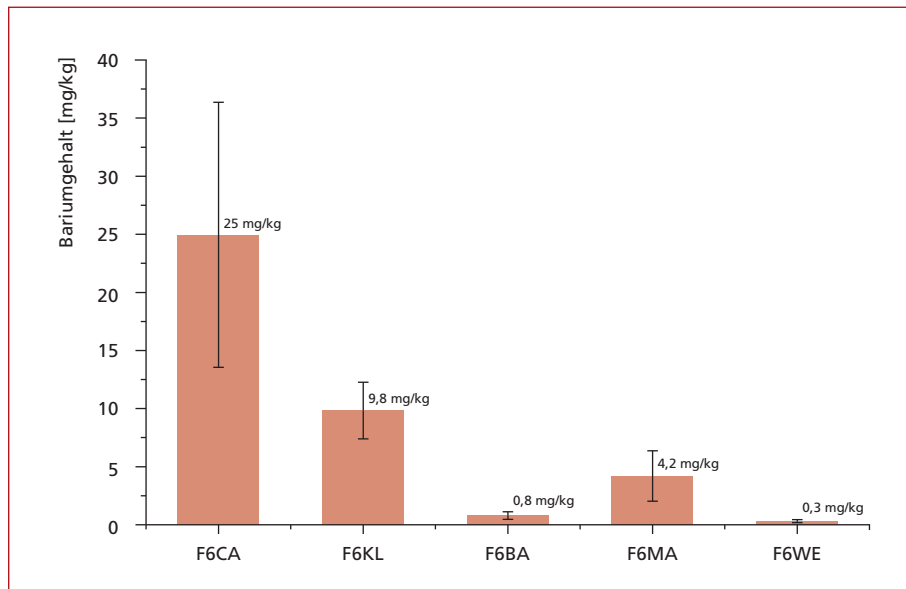


Abb. 5 Bariumgehalte in Forellen der einzelnen Züchter

Ergebnisse des Elementscreenings

Mit der halbquantitativen ICP-MS-Messung wurden insgesamt 76 Elemente erfasst. Unter Berücksichtigung der in den gemessenen Probelösungen nicht nachweisbaren Elemente verblieben 30 verschiedene halbquantitative Elementgehalte für eine Differenzierung. Beim Vergleich der Mehrfachbestimmungen zeigte sich, dass verschiedene Elemente

mit unterschiedlicher Präzision gemessen werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass in allen Fischen die Elemente Na, Mg, P, K, und Ca in sehr hohen Konzentrationen vertreten sind. In den Abbildungen 1–3 sind die erhaltenen Konzentrationen (Mittelwert aus 6 Fischen eines Zuchtbetriebes, jeweils Doppelbestimmung) für die Haupt-, Neben- und Spurenelemente gezeigt. Die aus dem Schwarzwald stammenden Forellen sind als F6CA und F6KL bezeichnet. Forellen aus dem Elztal bei Mosbach aus dem Nordwesten von Baden-Württemberg sind als F6BA und F6MA bezeichnet. Forellen aus dem Rheintal bei Karlsruhe sind als F6WE bezeichnet.

Chemometrische Auswertung und Diskussion

Mithilfe der Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) lassen sich umfangreiche und komplexe Daten sehr gut visualisieren. Eine Anwendung dieser chemometrischen Technik auf die erhaltenen Elementdaten zeigt, dass eine Tendenz erkennbar ist, die einzelnen Forellen den entsprechenden Züchtern zuzuordnen (siehe Abb. 4).

Bei der Betrachtung von einzelnen Elementgehalten zeigt sich, dass die Bariumkonzentrationen die größten Unterschiede aufweisen (siehe Abb. 5).

Verwendet man für eine Hauptkomponentenanalyse ausschließlich die Elemente Mangan, Kupfer, Rubidium, Strontium und Barium, lassen sich mit einer Gesamtvarianz von 97 % Forellen aus dem Schwarzwald eindeutig von denen der Züchter aus anderen Regionen differenzieren (siehe Abb. 6).

Fazit

Bei den Ergebnissen ist allerdings zu berücksichtigen, dass es sich bisher nur um

Das Standardwerk der Lebensmitteltechnologie!

Neuaufgabe

Grundzüge der Lebensmitteltechnik

H.-D. Tschuschner (Hrsg.)

4. Auflage 2017, 170 x 240 mm, HC, 848 Seiten

ISBN 978-3-95468-412-0

€ 149,95 zzgl. MwSt.



Aus dem Inhalt:

- Lebensmitteltechnik als technische Wissenschaftsdisziplin
- Rohstoffe
- Physiko-chemische Grundlagen disperser Lebensmittelstoffe
- Rheologie der Lebensmittel
- Qualitätssicherung
- Prozesstechnische Grundlagen
- Kältebehandlung von Lebensmitteln
- Produktionsverfahren
- Prozess- und Betriebsgestaltung

Es erläutert Ihnen alle stofflichen und prozesstechnischen Aspekte, die für die Lebensmittelherstellung von Bedeutung sind. Darüber hinaus verknüpft es diese und zeigt Ihnen, welchen Einfluss dies auf die Eigenschaften eines Produktes hat. Alle wichtigen Rohstoffe sowie ihre Verarbeitungsprozesse werden ausführlich dargestellt. Dieses Buch sollte jeder besitzen, der sich mit der Lebensmittelherstellung befasst!

BEHR'S...VERLAG

Averhoffstraße 10 · 22085 Hamburg

Telefon: 040 – 227 00 80 · Fax: 040 – 220 10 91

E-Mail: info@behrs.de · www.behrs.de

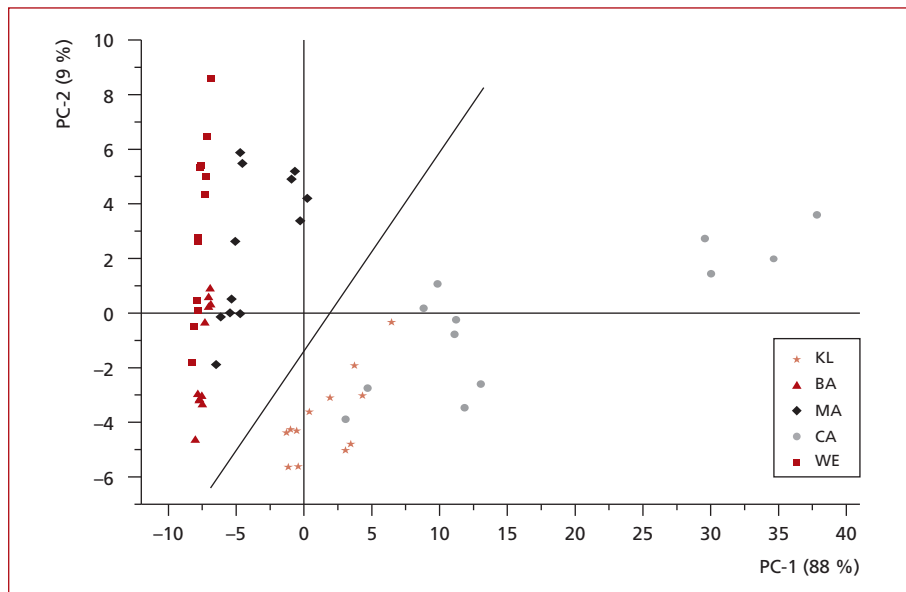


Abb. 6 Hauptkomponentenanalyse mit den Elementen Mangan, Kupfer, Rubidium, Strontium und Barium

eine begrenzte Anzahl an Züchtern aus zwei Regionen Baden-Württembergs handelt und um ein Elementscreeningverfahren. Hier sind für eine umfassende Aussage weitere Untersuchungen notwendig. Da für die Studie die ganzen Forellen untersucht wurden, muss in weitergehenden Studien geklärt werden, aus welchen Teilen der Forelle (Muskelfleisch, Gräten, Innereien etc.) sich die Unterschiede ableiten. Die Elementzusammensetzung des Wassers, in dem die Forellen gehalten wurden, hat sicherlich ebenso einen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Fische wie das Futter. Ob und in welchem Ausmaß auch die Jahreszeit bzw. die Wassertemperatur einen Einfluss auf die für die Differenzierung relevanten Elementkonzentrationen hat, muss durch mehrjährige Untersuchungen geklärt werden. Durch NMR-Untersuchungen des Fettanteils konnte gezeigt werden, dass sich das verwendete Futter auf die Zusammensetzung des Fischfettes auswirkt. Inwiefern hier auch eine Auswirkung auf die Elementzusammensetzung der Fische zu erwarten ist, muss ebenfalls weiter untersucht werden. Da aber Futter häufig vom Großhandel bezogen wird, scheint dieser Aspekt nicht für eine Diffe-

renzung bei der geographischen Herkunft geeignet zu sein.

Literatur

- [1] Kuballa T et al.: Kernresonanzspektroskopie (NMR) und Chemometrie in der amtlichen Überwachung von Lebensmitteln, Kosmetika und Arzneimitteln. *Lebensmittelchemie* **66**, 135–138 (2012).
- [2] Kearney AT: Lebensmittel-Trendstudie 2013, www.atkearney.de/documents/856314/2519692/BIP-lebensmittel-regional-ist-gefragter-als-bio.pdf/7ff52c8f-d808-4f57-a9fd-6c5e23d08aaa; letzter Zugriff 23.08.2017).
- [3] Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. Oktober 2011 betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel (ABl L 304, S. 18), zuletzt geändert durch Art. 33 ÄndVO (EU) 2015/2283 vom 25.11.2015 (ABl L 327, S. 1).
- [4] Felip O et al.: Tracing metabolic routes of dietary carbohydrate and protein in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using stable isotopes ([¹³C] starch and [¹⁵N] protein): effects of gelatinisation of starches and sustained swimming. *Brit J Nutr* **107** (6), 834–844 (2012). ■

» Mit den Elementdaten von Mangan, Kupfer, Rubidium, Strontium und Barium scheint eine Unterscheidung von Schwarzwaldforellen möglich. «

Anschrift der Autoren

Paulina Deurer
 Dr. Tobias S. Brunner
 Stephan G. Walch
 Dr. Gerhard Marx
 Kerstin Schöberl
 Dr. Manfred Möllers
 Dr. Dirk W. Lachenmeier
 Dr. Thomas Kuballa
 Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe
 Weißenburger Straße 3
 76187 Karlsruhe
 Lachenmeier@web.de
 www.cvua-karlsruhe.de