

## Entwicklung von Methoden zum Nachweis von ökologisch erzeugten Produkten am Beispiel der Lachszucht

Development of Methods to Detect Products Made from Organic Salmon

**FKZ: 02OE073**

**Projektnehmer:**

Max Rubner-Institut  
Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel  
Palmaille 9, 22767 Hamburg  
Tel.: + 49 40 38905-119  
Fax: +49 40 38905-262  
E-Mail: [poststelle@mri.bund.de](mailto:poststelle@mri.bund.de)  
Internet: <http://www.mri.bund.de>

**Autoren:**

Rehbein, Hartmut; Brüggemann, Jörg; Jira, Wolfgang; Karl, Horst; Lehmann, Ines; Manthey-Karl, Monika; Meisel, Hans; Molkentin, Joachim; Oehlenschläger, Jörg; Ostermeyer, Ute; Ruoff, Ulrike; Schwind, Karl-Heinz

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

# **Entwicklung von Methoden zum Nachweis von ökologisch erzeugten Produkten am Beispiel der Lachszucht**

**Projekt 02OE073/1 „Ökofina“**

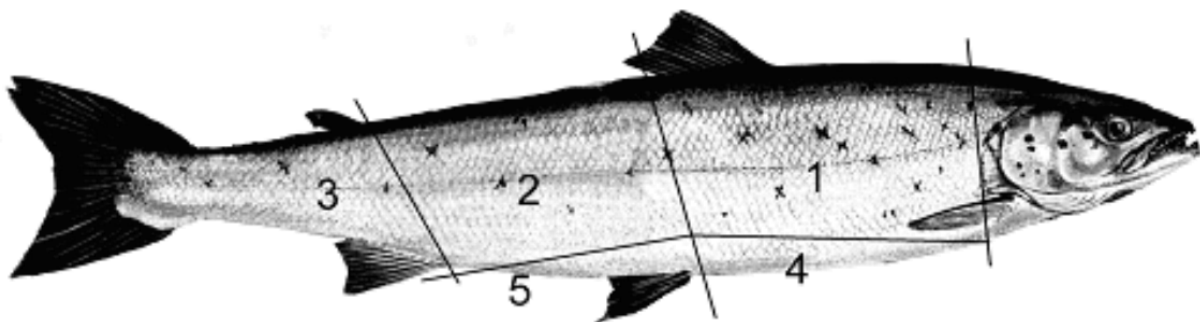
## **Schlussbericht**

### **Beteiligte Institutionen**

- Bundesforschungsanstalt für Fischerei
- Bundesanstalt für Milchforschung
- Bundesanstalt für Fleischforschung
- Bundesanstalt für Getreide- Kartoffel- und Fettforschung

**Laufzeit des Projektes: 15.05.2002 - 31.12.2003**

**Berichtszeitraum: 15.05.2002 - 31.12.2003**



*Ein Projekt aus dem Bundesprogramm „Ökologischer Landbau“*

# 1. Ziele und Aufgabenstellung des Projektes

Aktuelle Umfragen belegen, dass der positive Zukunftstrend für Biolebensmittel ungebrochen ist. Eine stärkere Ausweitung des Konsums von Ökoprodukten scheitert aber u.a. am relativ hohen Preis und der noch ungenügenden Verfügbarkeit (BMVEL-Pressedienst, September 2003). Aufzucht und Vermarktung von „Ökofisch“ oder „Biofisch“, wie beispielsweise Karpfen, Forellen und Lachse, sind in den Richtlinien der Ökoverbände geregelt.

Erfahrungen mit konventionell hergestellten, aber auch mit ökologisch erzeugten Lebensmitteln haben gezeigt, dass Regelungen und Verordnungen gelegentlich umgangen und nicht immer eingehalten werden. Selbst eine ausführliche Dokumentation der Warenströme vom Erzeuger bis zum Verbraucher kann Betrugsfälle nicht vollständig verhindern.

Zur Umsetzung von Ökoverordnungen ist es daher erforderlich, Analysenmethoden zur Verfügung zu haben, mit denen die Deklaration von Ökoprodukten überprüft werden kann.

**Das Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung von Analyseverfahren zur Identifizierung von Lachserzeugnissen aus der ökologischen Aquakultur, die zum Einsatz in der Lebensmittelüberwachung geeignet sind.**

Die Verfügbarkeit solcher Verfahren ermöglicht einen verbesserten **Verbraucherschutz** und eine Stärkung des **redlichen Handels**. Es kann aber auch der **Tierschutz** von den Ergebnissen des Projektes profitieren, wenn man berücksichtigt, dass die ökologische Aquakultur eine artgerechte Haltung der Fische besonders fördern soll.

Die Untersuchungen unterstützen die Ziele des BMVEL in vielfältiger Weise. Sie tragen nicht nur direkt dazu bei, das Vertrauen der Verbraucher in die Kennzeichnung ökologisch erzeugter Lebensmittel zu stärken, sondern unterstützen auch indirekt die Bemühungen um eine nachhaltige Ausnutzung aquatischer Ressourcen. Die Ergebnisse dieser Studie dienen ebenfalls als Beratungsgrundlage für das BMVEL bei der Entwicklung von Kriterien für eine ökologische Aquakulturproduktion.

## 1.1 Planung und Ablauf des Projekts

ÖKOFINA war ein Gemeinschaftsprojekt von vier Bundesforschungsanstalten aus dem Forschungsverbund „Produkt und Ernährungsforschung“, das von der Bundesforschungsanstalt für Fischerei (BFAFi) koordiniert wurde. Die Einbeziehung der in den verschiedenen Forschungsanstalten vorhandenen analytischen Kompetenz auf Gebieten, die in der BFAFi nicht oder nur eingeschränkt bearbeitet wurden, ermöglichte es, zur Differenzierung von ökologisch und konventionell gefarmten Lachsen eine Vielzahl von Methoden einzusetzen (Abbildungen 1 und 2).

Auf einer Sitzung am 26.06.2002 wurde zunächst die Strategie der analytischen Vorversuche und der ersten Lachsprobenziehung festgelegt. Der zeitliche Ablauf des Gesamtprojektes gestaltete sich wie in Tabelle 1 zusammengefasst.

Hervorzuheben sind die beiden Reisen zu den Lachsfarmen in Irland und Norwegen, die nicht nur einen guten Einblick in die Züchtungs- und Verarbeitungsmethoden gewährten, sondern auch überhaupt erst eine sachgerechte Planung der Versuche und Interpretation der

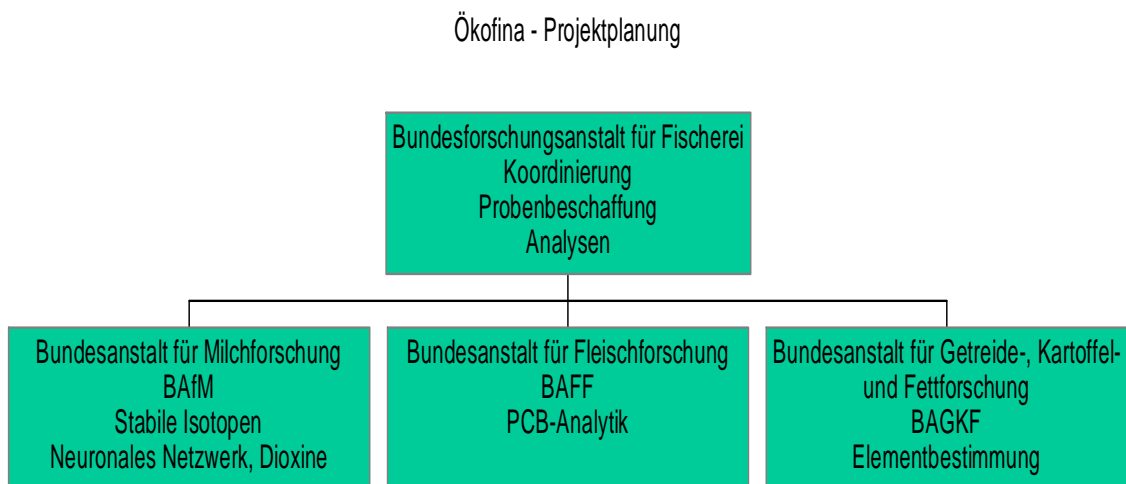
Ergebnisse ermöglichten (s. Anlage 1 und 2).

Einen Überblick über den Untersuchungsgang gibt die Abbildung 2.

Tabelle 1: Zeitlicher Ablauf des Projektes (15.05.02-31.12.03)

<b>Datum</b>	<b>Arbeitsschritt</b>	<b>Teilnehmer</b>
Mai – Juni 2002	Vorbereitung zur Probenbeschaffung, Beschaffung und Installation der Geräte	Alle Partnerinstitute
Juni 2002	Festlegung des Arbeitsprogramms in Hannover	Alle Partnerinstitute
Mai-Sep=tember 02	Einarbeitung in die Analytik, Optimierung der Methoden	Alle Partnerinstitute
August 2002	Inspektion der irischen Lachsindustrie	Drs. Karl und Oehlenschläger
September 02-März 03	Untersuchung der Proben aus Irland (Öko- und Farmlachs, OL und FL, Futter)	Alle Partner
Februar 03	Treffen in Detmold (BAGKF) zur Diskussion der ersten Ergebnisse, Vorbereitung des Zwischenberichtes und Absprache des Arbeitsprogramms bis zum Projektende	Alle Partnerinstitute
März-September 03	Untersuchung der Wildlachsproben aus Irland (in 2002 gefangene Lachse)	Alle Partnerinstitute
Juli-Sep=tember 03	Untersuchung des zweiten Probenkontingents aus Irland (OL und FL)	Alle Partnerinstitute
Juni 2003	Inspektion einer norwegischen Lachsfarm	Dr. Karl, M. Manthey-Karl
April-Sep=tember 03	Untersuchung des Farmlachses (FL von 2 Farmen, Futter) aus Norwegen	Alle Partnerinstitute
Juni-Sep=tember 03	Untersuchung der Wildlachsproben aus Irland (in 2003 gefangene Lachse)	Alle Partnerinstitute
Oktober 2003	Diskussion der Ergebnisse und Festlegung des restlichen Arbeitsprogramms in Hannover	Alle Partnerinstitute
Dezember 2003	Workshop über die Ergebnisse aus den Projekten ÖKOFINA und BIOFORELLE in Hamburg Abschlussbericht	Alle Partnerinstitute, 24 externe Teilnehmer aus Industrie, Handel und Behörden

# Abbildung 1: Projektpartner



## Wissenschaftliche Mitarbeiter am Projekt:

Dr. Hartmut Rehbein (Kordinator)

Dr. Jörg Brüggemann

Dr. Wolfgang Jira

Dr. Horst Karl

Dr. Michael Kröger

Lebensmittelchemikerin Ines Lehmann

Lebensmittelchemikerin Monika Manthey-Karl

Professor Dr. Hans Meisel

Dr. Joachim Molkentin

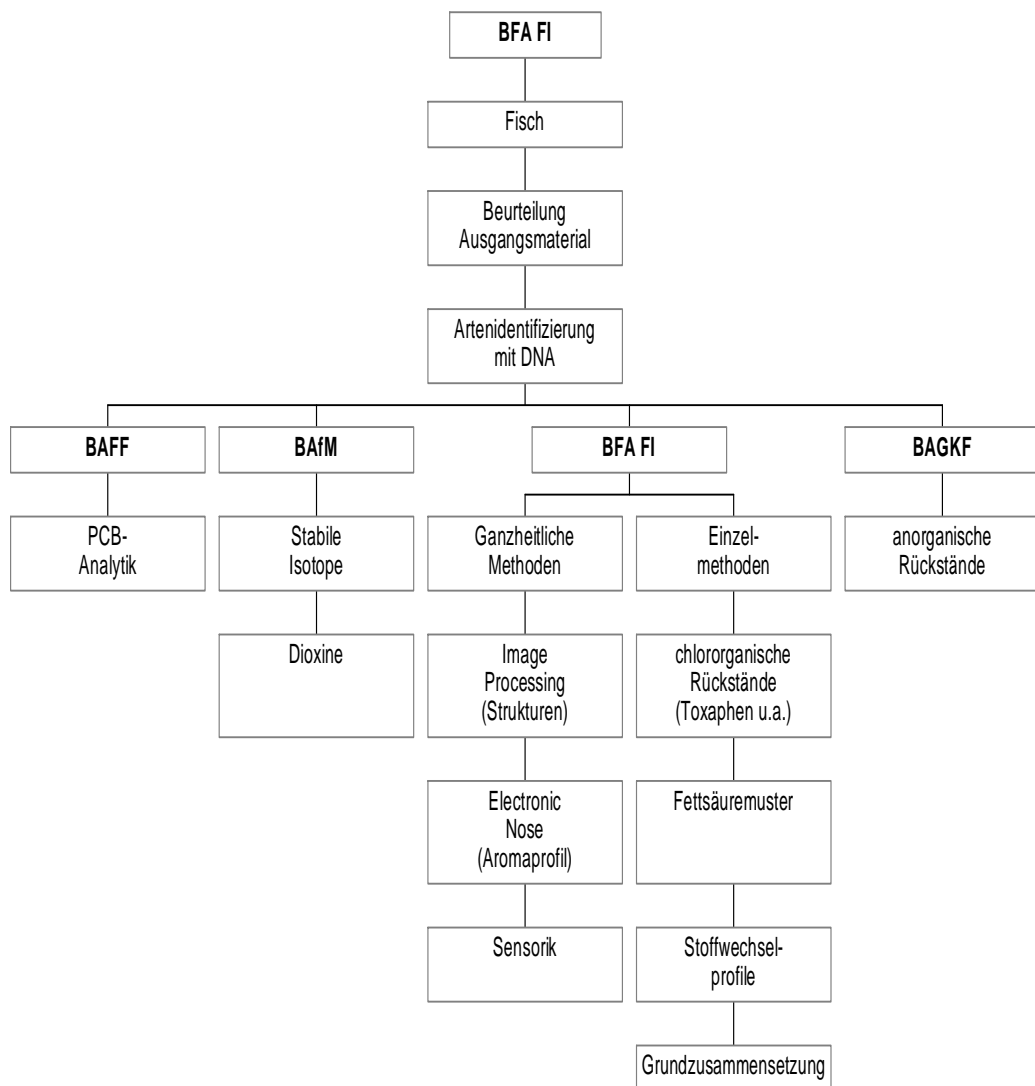
Dr. Ute Ostermeyer

Professor Dr. Jörg Oehlenschläger

Dr. Ulrike Ruoff

Dr. Karl-Heinz. Schwind

Abbildung 2: Ablaufdiagramm der Untersuchungen



## 1.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand der Ökolachsforschung

Die nach ökologischen Kriterien betriebene irische Lachszucht verfolgt das Ziel, Lachse **hoher Qualität** (z.B. <12 % Fettgehalt im Filet) bei geringer Besatzdichte zu produzieren. So enthält das Futter ein Fischmehl ausschließlich aus Schlachtabfällen irischer Fänge, die der Lebensmittelversorgung dienen. Die dem Futter zugesetzten Farbpigmente stammen aus der *Pfaffia*-Hefe.

Die **geringe Besatzdichte** (10 kg Fisch/m<sup>3</sup>) soll den Fischen ausreichend Bewegungsmöglichkeit bieten, stressreiche Rankämpfe verhindern und die Anfälligkeit für Krankheiten minimieren. Wissenschaftliche Untersuchungen zum Erfolg dieses Konzeptes liegen bisher allerdings noch nicht vor.

Während die Differenzierung unterschiedlicher Fischarten durch biochemische Methoden wie **DNA-Analyse** (Bossier, 1999) oder Eiweiß-Elektrophorese erfolgreich durchgeführt werden kann und die Methodik zur Zeit im Rahmen von nationalen und internationalen Projekten intensiv weiter entwickelt wird, gibt es derzeit keine Methoden, die eine Unterscheidung von ökologisch erzeugten Lachsen und konventionell gefarmten Fischen ermöglichen. Erschwerend kommt hinzu, dass auch Wildlachse auf dem Markt angeboten werden, die in eine Unterscheidung mit einbezogen werden müssen.

Die Lachs-Spezies läßt sich durch PCR-RFLP (Polymerase chain reaction-restriction fragment length polymorphism) bestimmen (Hold et al., 2001), während zur Differenzierung von Populationen des Atlantischen Lachses momentan vorwiegend Mikrosatelliten eingesetzt werden (Hansen et al., 2001), aber gelegentlich auch mitochondriale Gene (Knox et al., 2002). Beide Methoden wurden bisher nicht zur Untersuchung von Ökolachs eingesetzt.

Die **organische Rückstandsanalytik** wurde bisher überwiegend zur Ermittlung der Höhe der Schadstoffbelastung in Bezug auf bestehende Rechtsnormen eingesetzt. (Alder et al., 1997; Roose et al., 1998) Kürzlich durchgeführte Untersuchungen an Fischmehlen zeigten jedoch auch eine Abhängigkeit der Toxaphen-Gehalte von der Herkunft der Mehle (Oetjen und Karl, 1998). Über Fütterungsversuche konnte belegt werden, dass die Zusammensetzung und die Gehalte an chlororganischen Rückständen in Forellen aus der Aquakultur von der Belastung des eingesetzten Futters abhängen (Karl et al., 2002a). Hierdurch bietet sich gegebenenfalls die Möglichkeit einer Differenzierung von Lachsen, die mit unterschiedlichem Futter aufgezogen wurden.

In der Literatur gibt es eine Reihe von Untersuchungen, in denen **Inhaltsstoffe** von wild lebenden Fischen und Fischen aus der Aquakultur verglichen wurden. So wurde in mehreren Arbeiten, die sich mit der Unterscheidung von wildem und gefarmten Lachs beschäftigten, Unterschiede im Fettsäuremuster festgestellt (Ackmann, 1986; George und Bhopal, 1995; Van Vliet, 1990). Eine Unterscheidung von Öko- und Zuchtlachs über das Fettsäuremuster ist aber nicht bekannt.

Auch in der BFA Fischerei wurde eine Untersuchung zur Unterscheidung von Wild- zu Zuchtlachs durchgeführt. Es handelte sich um eine Marktanalyse von wenigen Proben. Hier wurde u.a. der Fettgehalt sowie das **Fettsäuremuster** des Gesamtfettes untersucht. Die Ergebnisse zeigten wesentlich niedrigere Fettgehalte für den Wildlachs, und die Zusammensetzung des Fettes unterschied sich in einigen Fettsäuren. Dies wird bedingt durch die verschiedenen Futterquellen bzw. der Zusammensetzung des Futters.

Die Beurteilung des Gesamteindrucks eines Lebensmittels ist mit herkömmlichen analytischen Methoden nicht möglich, da diese immer zur Auftrennung in Einzelsubstanzen führen. Die **elektronische Nase** wurde entwickelt, um die olfaktometrischen Fähigkeiten menschlicher Nasen nachzuahmen (Gardner und Bartlett, 1999). In Analogie ist sie geeignet, leichtflüchtige Bestandteile von Lebensmitteln als Ganzes zu erfassen. Sie soll eingesetzt werden, um auch für ein trainiertes Sensorikpanel nicht erfassbare Aroma- und Geruchsunterschiede zu erkennen und zu charakterisieren (Siegmond und Pfannhauser, 1998). Spezifische Signalmuster (Fingerprints) sollen im Erfolgsfall geeignet sein, Rückschlüsse auf die Herkunft und die Aufzuchtbedingungen der Lachse zu erlauben. Vergleichbare Untersuchungen sind nicht bekannt. Für Fisch wurde die elektronische Nase bisher vor allem für die Bestimmung des Frische- und Verderbnisgrades gelagerter Proben eingesetzt (Olafsdottir et al., 1997).

In der industriellen Fertigung kommen heute zunehmend **Bildverarbeitungssysteme** in der Qualitätskontrolle zum Einsatz, um Abweichungen von einem Standard „on the job“ zu erkennen. Kontrollen an biologischen Objekten sind wegen der Variabilität des Materials ungleich komplizierter und gestatten nur in wenigen Fällen die Anwendung von Operatoren, wie sie heute in nahezu allen Bildverarbeitungssystemen implementiert sind. Die Ableitung von geeigneten Merkmalen aus Bildern ist innerhalb dieses Projektes die zentrale Aufgabe der Bildverarbeitung. Im Rahmen des EU-Projektes MUSTEC (Multi-sensor techniques for monitoring the quality of fish) und auf mehreren Seereisen wurden hinreichende Erfahrungen gesammelt, um das von ÖKOFINA gestellte Problem erfolgversprechend bearbeiten zu können. Die in den letzten Jahren entwickelte Methode zur Qualitätskontrolle durch Oberflächeninspektion soll in angepasster Form zum Einsatz kommen. Einen Überblick über den Stand der wissenschaftlichen Bildverarbeitung mit Bezug zu Anwendungen im Lebensmittelbereich liefern die Arbeiten von Kroeger, 2001, Kroeger and Schubring, 2001, Gunasekaran and Irudayaraj, 2001, Jähne, 1997, Massen, 1999, Mackie, 1997, und Graham and Barrett, 1997.

Zum Herkunftsnachweis von Lebensmitteln pflanzlicher oder tierischer Herkunft wird die **Stabilisotopen-Analyse** verstärkt eingesetzt. Die Isotopenverhältnisse für Stickstoff ( $\delta^{15}\text{N}$ ) und Kohlenstoff ( $\delta^{13}\text{C}$ ) im Fisch werden hauptsächlich von der Art der Nahrung beeinflusst; die schweren Isotope werden in der aquatischen Nahrungskette angereichert. In einer Untersuchung zur Akkumulation von Organochlorverbindungen in Lachsen einer Population aus der Ostsee wurde geprüft, ob eine Korrelation zwischen den Gehalten an Stabilisotopen und Organochlorverbindungen besteht (Berglund et al., 2001). In diesem Zusammenhang wurden auch systematische Studien zur Abhängigkeit von  $\delta^{15}\text{N}$  von Größe und Geschlecht der Lachse durchgeführt. Zuchtlachs wurde jedoch nicht untersucht.

Küstengewässer zeigen oft standortspezifische **Elementgehalte**, die auch zu charakteristischen Elementgehalten in Nahrungsmitteln aus dem Meer führen können. Fischzuchtbetriebe liegen aus verarbeitungstechnischen Gründen oft in der Nähe von Küstengewässern. Dort aufgewachsene Zucht- und Wildfische können charakteristische, standortspezifische Elementgehalte aufweisen. Beispiele für standortspezifische Spurenelementgehalte in Meerestieren werden für Küstenregionen in der ganzen Welt beschrieben (Brim et al., 2001; Edwards et al., 2001). Allerdings war es bisher nicht möglich, einen dauerhaften standortspezifischen Herkunftsnachweis durch die Analyse von Spurenelementgehalten in Fischen zu führen, da die Standortbedingungen in küstennahen Regionen selten stabil sind und sich fortlaufend ändern. Es ist daher sinnvoller, in einem Monitoring die Einhaltung von gesetzlich festgelegten Höchstwerten fortlaufend zu überprüfen und durch die Analyse zusätzlicher Elemente standortspezifische oder



zuchtspezifische Situationen zu erfassen. Solche Untersuchungen könnten mit Hilfe einer Multielementanalytik (AAS oder besser ICP-MS) durchgeführt werden. Eine Differenzierung von ökologisch und konventionell gefarstem Lachs durch Multielementanalyse wurde bisher nicht versucht. Da die Elementgehalte aber wesentlich durch das Futter beeinflusst werden, erscheint ein solcher Ansatz, unter Einbeziehung von Futteranalysen, sinnvoll.

**Vitamine** sind lebensnotwendige Verbindungen, die vom Fisch nicht oder nur unzureichend synthetisiert werden können. Sie müssen deshalb in ausreichender Menge mit der Nahrung aufgenommen werden. Die Vitamingehalte von Fischen aus Fischfarmen sind folglich abhängig von dem verabreichten Futter. In konventionell betriebenen Zuchtanlagen werden dem Futter in der Regel synthetische Vitaminpräparate zugesetzt. Gemäß den Richtlinien für die naturgemäße Aquakultur vom Naturland-Verband sind Zusätze von Vitaminen, die nach Möglichkeit natürlichen Ursprungs sein sollten, im Futter ebenfalls zugelassen. Von den fettlöslichen Vitaminen kommt oft nur das Vitamin D im essbaren Anteil vieler Fischarten in für den Menschen nutritiv wichtigen Konzentrationen vor.

Die Vitamin D- und Provitamin D-Gehalte im Muskelfleisch von ökologisch und konventionell erzeugten Lachsen sowie von Wildlachsen wurden bisher nicht bestimmt und miteinander verglichen.

**Carotinoide** sind natürliche, fettlösliche Farbstoffe, die nur von Pflanzen, Pilzen, Algen und Bakterien synthetisiert werden können und eine gelbe bis rote Färbung bewirken. Sie gelangen aber über das Futter auch in tierische Gewebe und können dort gespeichert werden. Die Carotinoide sind für die Färbung zahlreicher Fische und Krebstiere in freier Natur verantwortlich.

Die Farbe des Wildlachs hängt von seiner Ernährung ab. Fressen die Lachse viel Krill und andere Krebsarten, wird das Fischfleisch durch die darin enthaltenen Carotinoide schön rot gefärbt; fressen sie mehr Fisch, wird es blasser. Im Filet von Wildlachsen sind verschiedene Carotinoide zu finden, von denen Astaxanthin mit Abstand das wichtigste ist. Canthaxanthin ist dagegen nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen anzutreffen. Der Verbraucher erwartet von Zuchtlachs die gleiche Farbe, weshalb färbende Futtermittelzusätze verwendet werden. Ein Zusatz von Astaxanthin und /oder Canthaxanthin als färbende Stoffe ist gemäß der Futtermittelverordnung bei Lachsen ab dem Alter von 6 Monaten bei Einhaltung der festgesetzten Höchstmengen zulässig.

In der Literatur werden für das Muskelfleisch wild lebender Lachse Astaxanthingehalte von 3-11 µg/g (*Salmo salar*) und 9-21 µg/g (*O. kisutch*) angegeben. In Muskeln von Zuchtlachsen wurden bereits Astaxanthinkonzentrationen von ca. 2-6 µg/g und Canthaxanthinwerte von ca. 0,5-10 µg/g gefunden.

Gemäß den Richtlinien für die naturgemäße Aquakultur vom Naturland-Verband ist die Verfütterung von natürlichen Pigmenten (z.B. in Form von Garnelenschrot oder *Phaffia*-Hefe) ebenfalls erlaubt. Künstlich-synthetische Farbpigmente sind bei Öko-Lachsen nicht zugelassen.

Sowohl Astaxanthin als auch Canthaxanthin finden sich in der Natur. Im marinen Ökosystem kommt Canthaxanthin in Algen, Bakterien und schließlich auch über die aufgenommene Nahrung in Krebstieren und Fischen vor. In der konventionellen Aquakultur werden meist synthetische Erzeugnisse dieses Farbstoffes (z.B. „Carophyll Red“ der Firma Roche) dem Futter zugesetzt. Astaxanthin stammt aus natürlichen Quellen (wie Krebstiere, Algen und

Hefen) oder wird chemisch synthetisiert. Das synthetische Astaxanthin („Carophyll Pink“ der Firma Roche) wird zur Zeit hauptsächlich dem konventionellen Fischfutter zugegeben.

Einige Carotinoide haben chirale Zentren. Diese Verbindungen können in verschiedenen stereoisomeren Formen existieren. Das Astaxanthinmolekül hat zwei chirale Zentren, so dass sich drei verschiedene Isomere ergeben, d.h. 2 Enantiomere (3S,3`S und 3R,3`R) und eine meso-Form (3R,3`S). Das synthetische Astaxanthin enthält die (3R,3`R), (3R, 3`S) und (3S, 3`S) Isomere im Verhältnis 1:2:1.

Fütterungsversuche mit atlantischen Lachsen haben ergeben, dass das Verhältnis der Isomeren im Fischfleisch dem Isomerenverhältnis des eingesetzten Astaxanthins zum Futter entspricht. Im Zuchtlachs, der mit synthetischem Astaxanthin gefüttert wurde, machte die meso-Form (3R, 3`S) deshalb circa 50 % der Isomeren aus. Dieser gefarmte Lachs war aufgrund seines Isomerenverhältnisses eindeutig von Wildlachs zu unterscheiden (Lura and Saegrov, 1991).

Verschiedene Untersuchungen ergaben, dass die (3S,3`S)-Form die Hauptform ist, die in wilden pazifischen und atlantischen Lachsarten gefunden wurde. Wild lebende Salmonide enthalten nur relativ niedrige Gehalte an meso-Astaxanthin. Bei Nachweis eines hohen Gehaltes an diesem Isomer kann davon ausgegangen werden, dass es sich um einen gefarmten Fisch handelt (Turujman et al., 1997).

Die Hefe *Phaffia rhodozyma* produziert hauptsächlich Astaxanthin mit der Konfiguration (3R, 3`R). Die Phaffia-Hefe wird nach Angaben der Züchter bei dem irischen Clare Island Biolachs eingesetzt.

Um den Nachweis führen zu können, dass nur zugelassene färbende Stoffe dem Fischfutter zugesetzt worden sind und für eine u. U. mögliche Unterscheidung von konventionell und ökologisch erzeugten Lachsen, ist die genaue Kenntnis des Carotinoidmusters notwendig. Bisher sind entsprechende Untersuchungen nicht durchgeführt worden.



## 2. Material und Methoden

### 2.1 Herkunft der Lachse und ihres Futters

#### Farmlachs (FL1)

Der Lachs wurde vom führenden irischen Lieferanten für Farmlachs ISPG bezogen.

Am 02.09.2002 wurden 20 ausgenommene ganze frische Lachse in Styroporbehältern in Eis bei der BFA für Fischerei angeliefert. Nach den Lieferunterlagen stammten die Lachse von der irischen Farm Beera Salmon Deenish (Code: DEE), wurden am 29.08.02 geerntet, geschlachtet und am gleichen Tag transportfähig verpackt. Bezeichnung :Salmon superior, gutted, Irish Farmed Salmon. Bei Ankunft waren die Fische mit Eis umgeben.

#### Farmlachs (FL2)

Der Lachs wurde vom norwegischen Lieferanten Lerøy AS aus Bergen über Skaar int. bezogen.

Am 07.04.2003 wurden 20 ausgenommene ganze frische Lachse in Styroporbehältern in Eis bei der BFA für Fischerei angeliefert. Nach den Lieferunterlagen stammten die Lachse von der norwegischen Farm Bremnes Seashor Code: H82). Bezeichnung :Atlantic Salmon , Salmo salar superior, gutted, farmed in Norway. Größensortierung 3-4 kg. Bei Ankunft waren die Fische mit Eis umgeben.

#### Farmlachs (FL3)

Der Lachs wurde vom norwegischen Züchter Finnmark Stamfisksasjon aus dem Lerresfjord im äussersten Norden Norwegens bezogen (code FKD).

Am 07.04.2003 wurden 10 ausgenommene ganze frische Lachse in Styroporbehältern in Eis bei der BFA für Fischerei angeliefert. Bezeichnung : Salmon , Salmo salaris superior, gutted, farmed in Norway. Größensortierung 4-5 kg. Bei Ankunft waren die Fische mit Eis umgeben.

#### Farmlachs (FL4)

Der Lachs wurde vom führenden irischen Lieferanten für Farmlachs ISPG bezogen.

Am 30.06.2003 wurden 10 ausgenommene ganze frische Lachse in Styroporbehältern in Eis bei der BFA Fischerei angeliefert. Nach den Lieferunterlagen stammten die Lachse von der irischen Farm Marine Harvest (Code: CRA), wurden am 25.06.03 geerntet, geschlachtet und am gleichen Tag transportfähig verpackt. Bezeichnung :Salmon superior, gutted, Irish farmed Salmo salar. Größensortierung 3,5 – 4,0 kg. Bei Ankunft waren die Fische mit Eis umgeben.

#### Ökolachs (OL1)

Der Lachs wurde ebenfalls über ISPG bezogen und wurde am 16.09.2002 als frischer ausgenommener Lachs mit Kopf ebenfalls in Styroporbehältern in Eis angeliefert. Nach den Lieferunterlagen stammten die Lachse von der irischen Farm Clare Island Seafarm (Code: CLA), wurden am 11.09.02 geerntet, geschlachtet und am 12.09.02 Tag transportfähig verpackt. Bezeichnung Bio Salmon superior, gutted, irish farmed salmon. Bei Ankunft waren die Fische mit Eis umgeben.

#### Ökolachs (OL2)

Der Lachs wurde ebenfalls über ISPG bezogen und wurde am 30.06.2003 als frischer ausgenommener Lachs mit Kopf ebenfalls in Styroporbehältern in Eis angeliefert. Nach den Lieferunterlagen stammten die Lachse von der irischen Farm Clare Island Seafarm (Code: CLA), wurden am 26.06.03 geerntet, geschlachtet und am 27.06.03 Tag transportfähig verpackt. Bezeichnung Bio Salmon superior, gutted, irish farmed salmo salar, certified organic. Größensortierung 4 – 5 kg. Bei Ankunft waren die Fische mit Eis umgeben.

#### Wildlachs (WL1)

Der Lachs (ausgenommen, ohne Kopf) wurde über P. Dunn Seafare in Dublin per Luftfracht bezogen und am 18.02.2003 als Tiefkühlware im Institut angeliefert. Die Lachse waren in Juli 2002 6-9 km vor der irischen Küste (Donegal County) gefangen worden.

#### Wildlachs (WL2)

Der Lachs wurde über P. Dunn Seafare in Dublin per Luftfracht bezogen und am 09.06.03 als frischer ausgenommener Lachs mit Kopf ebenfalls in Styroporbehälter ohne direkten Eiskontakt angeliefert, die Kühlung erfolgte durch zwei verschweißte Eisbeutel. Das Eis war zum größten Teil geschmolzen. Die

Temperatur der Ware betrug ca. 5 °C. Größensortierung 3-4 kg. Jeder Lachs hatte eine rote Kenmarke Bez. FFA 03 + Nr.

### Futterproben

Es wurden 2 Futter, die in der konventionellen Lachszucht eingesetzt wurden, analysiert: FF1 stammte aus Irland, FF2 aus Norwegen. Außerdem wurde eine Probe (BF1) des Futters, das zur Produktion irischen Ökolachses verwandt wird, untersucht.

## **2.2 Untersuchungsmethoden**

Alle Lachspartien wurden entsprechend dem Probeplan begutachtet und für die weiteren Untersuchungen aufgearbeitet. Zur Probenahme wurden die Lachse handfiletiert, und den Filets jeweils der Fettrand des Bauchlappens, wie kommerziell üblich, weggeschritten.

### **2.2.1 Bestimmung der biologischen Kennzahlen der Lachse**

Bestimmt wurden die Gesamtlänge (Kopf - Schwanzende), das Schlachtgewicht, die Filetgewichte mit Haut, der Bauchumfang an der dicksten Stelle und der Schwanzumfang vor dem Ansatz der Schwanzflossen. Beim Ökolachs wurde auch der Kiemenumfang ermittelt. Zusätzlich wurde der Konditionsfaktor berechnet. Der Konditionsfaktor ist bei Wildfischen ein Maß für den Ernährungszustand. Er berechnet sich aus dem Gewicht und der Länge nach folgender Formel:

$$\text{Konditionsfaktor} = \text{Gewicht (g)} / (\text{Länge (cm)})^3 \times 100$$

### **2.2.2 Chemische Untersuchungen**

#### **2.2.2.1 Flüchtige Amine**

Der TVB-N Wert wurde nach der § 35 Methode LMBG 10.00 3 ermittelt.

TMA-N und DMA-N Gehalte wurden aus dem Perchlorsäure-Extrakt gaschromatografisch nach einer modifizierten Methode von Oetjen und Karl (1999) bestimmt. Zur Herstellung des Perchlorsäure-Extraktes wurden 20 g Fischmus mit 180 ml 6 %iger (w/v) Perchlorsäure für 30 sec mit dem Ultra-Turrax homogenisiert, das Gemisch filtriert und der klare Perchlorsäure-Extrakt bis zur Untersuchung bei -28 °C eingefroren.

#### **2.2.2.2 Grundzusammensetzung**

Die Fettbestimmung erfolgte nach einer modifizierten Methode von Smedes (1999), der Proteingehalt wurde nach Kjeldahl-Aufschluss bestimmt (Oehlenschläger, 1997) und der Wassergehalt durch Trocknen der homogenisierten Proben bei 105 °C.

#### **2.2.2.3 Fettsäuren**

Zunächst wurde aus Filet das Gesamtfett extrahiert (Smedes, 1999) und unter Stickstoff zur Trockne gebracht. Nach Lipolyse und Methylierung der Fettsäuren (DGF, 2000) erfolgte die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung durch Gaschromatographie (DGF, 1998).

#### **2.2.2.4 Kohlenhydrate**

Der Gehalt an Gesamtkohlenhydrat wurde nach der Methode von Dubois (1956) gemessen. Dabei wird das Filethomogenat zunächst mit Perchlorsäure erwärmt und anschließend mit Phenol/Schwefelsäure behandelt.

#### **2.2.2.5 L-Milchsäure**

Die Milchsäure wurde mit verdünnter, kalter Perchlorsäure aus dem Filet extrahiert. Der Gehalt an L-Milchsäure wurde enzymatisch mit dem UV-Test von Roche/r-biopharm, Best. Nr. 0 139 084, ermittelt.

### 2.2.2.6 Ammoniak

Ammoniumionen wurden mit verdünnter, kalter Perchlorsäure aus dem Filet extrahiert. Der Gehalt an Ammoniak wurde enzymatisch mit dem UV-Test von Roche/r-biopharm, Best. Nr. 1 112 732, ermittelt.

### 2.2.2.7 Vitamin D

Die Vitamin D- und Provitamin D-Gehalte im Filet wurden mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) quantitativ ermittelt und verglichen. Muskelfleischproben von jeweils 5 - 10 Tieren bildeten einen Pool. Von jedem Pool wurde in einer Doppelbestimmung der Vitamin D<sub>3</sub> - und Provitamin D<sub>3</sub> -Gehalt bestimmt.

Für die Bestimmung des Vitamin D- und Provitamin D-Gehaltes wurde der Fischmuskel zunächst über Nacht kalt verseift. Die Abtrennung des vitaminhaltigen, unverseifbaren Anteils erfolgte mit Hilfe einer Kieselgur-Kartusche. Der Probenextrakt wurde nachfolgend durch semipräparative Normalphasen HPLC mit UV-Detektion gereinigt. In den dabei getrennt aufgefangenen Fraktionen wurden die Vitamin D- und Provitamin D-Gehalte durch Reversed-phase HPLC und elektrochemischer Detektion quantitativ ermittelt.

### 2.2.2.8 Carotinoide

Die Carotinoide Astaxanthin und Canthaxanthin wurde mittels HPLC analysiert. Muskelfleischproben von jeweils 5-10 Tieren bildeten einen Pool. Von jedem Pool wurden in einer Doppelbestimmung der Astaxanthin- und Canthaxanthin-Gehalt gemessen sowie das Astaxanthin-Isomerenmuster untersucht.

Zunächst wurden die Carotinoide mit Aceton aus dem Fischmuskel extrahiert. Der Rohextrakt wurde dann zur Abtrennung des mitextrahierten Fettes über eine Kieselgelkartusche gereinigt und anschließend hochdruckflüssigkeitschromatographisch untersucht. Die quantitative Bestimmung des Astaxanthin- und Canthaxanthingehaltes erfolgte auf einer Reversed-phase Säule mit UV-Detektion. Die Trennung der einzelnen Astaxanthin-Stereoisomere gelang mit einer chiralen Phase und UV-Detektion.

### 2.2.2.9 Organische Rückstände (BFAFi, BAFF, BafM)

Bestimmt wurden eine Reihe von chlororganischen Pestiziden ( $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, HCB, Dieldrin, DDT und seine Metabolite, oxy-, cis-, trans-Chlordan, cis- und trans-Nonachlor, Toxaphene: Parlar 26, 50 und 62), die Indikator - PCB-Verbindungen: PCB 28, 52, 101,138,153 und 180, die 12 dioxinähnlichen PCB und die 17 Dibenzodioxin- bzw. Dibenzofuran-Kongenere, für die von der WHO Toxizitäts-Aquivalenz-Faktoren (TEF) festgelegt wurden.

#### Eingesetzte Analyseverfahren:

- |                                       |          |          |
|---------------------------------------|----------|----------|
| - Dioxine                             | GC- HRMS | (BafM)   |
| - dioxinähnliche und Indikator – PCBs | GC- HRMS | (BAFF)   |
| - chlororganische Pestizide           | GC-MS    | (BFA Fi) |

#### Proben:

Untersucht wurden mindestens 5 Einzeltiere pro Farm. Die Fische wurden vermessen, filetiert, enthäutet und repräsentative Filetteile homogenisiert. Das Homogenat wurde auf mehrere PE-Behälter verteilt und tiefgefroren an die Institute verschickt.

#### **2.2.2.10 Anorganische Rückstände, Elemente (BAGKF, BFAFi)**

Aufgrund der Empfehlungen im Bewilligungsbescheid zum Teilprojekt wurde das Hessische Dienstleistungszentrum für Landwirtschaft, Gartenbau und Naturschutz (LUFKA Kassel) mit der Bestimmung der Elementgehalte von As, Hg und Se beauftragt. Das akkreditierte LUFKA-Labor (DAR-Nr.: DAP-PL-3157.99) führte die Bestimmung nach Hochtemperatur-hochdruckaufschluß von Arsen nach der DIN EN ISO 11969 – Methode (FI-HG-AAS), von Quecksilber nach der DIN EN 12338 – Methode (FI-CV-AAS) und Selen nach der modifizierten DIN 38405-23 – Methode durch. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Zur Validierung wurde das Referenzmaterial BCR CRM 278 R (Mussel Tissue) verwendet. Die Validierungskriterien wurden von dem LUFKA-Labor erfüllt.

An der BAGKF wurden aliquote Teile der homogenen Futter- und Lachsproben von ca. 200 bis 500 mg in Duran-Reagenzgläser eingewogen und mit Salpetersäure-Perchlorsäure-Mischung bis 230 °C in einem elektronisch geregelten, konventionellen Heizblock staubgeschützt aufgeschlossen. Die farblosen Aufschlußlösungen wurden mit 0,2 % Salpetersäure 1 Std. lang bei 90 °C erhitzt und anschließend mit der AAS bestimmt. Die Elemente Cd, Cr, Fe, Ni und Pb wurden durch (simultane Multielement-) Zeeman-Graphitrohr-AAS (PE SIMAA 6000) [und PE ZAAS 3030] bestimmt, die Elemente Ca und Zn durch Flammen-AAS (PE Analyst 100). Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Eine Qualitätskontrolle wurde mit BCR-Standardreferenzmaterial (CRM 278 R, Mussel Tissue und BCR-422 Cod Muscle) durchgeführt. Abgesehen von der hier angewandten Aufschlußmethode (offener Naßaufschluß) und dem Element Ni entsprechen die an der BAGKF angewandten Methoden den DIN-Methoden EN 13804, 14083, 14084.

An der BFAFi wurden die Gehalte der Schwermetalle Cadmium, Blei, Zink und Kupfer nach folgendem Verfahren gemessen: Aus dem intakten Filet wurde der innere Teil herauspäpariert, tiefgefroren und gefriergetrocknet. Das gefriergetrocknete Material wurde dann in einer Kugelmühle feinst zermahlen. Das Mehl wurde in einem durch Mikrowellenenergie angeregten Sauerstoffplasma aufgeschlossen und anschließend nach Lösen in suprareiner verdünnter Schwefelsäure mittels differentieller Pulsinversvoltammetrie analysiert.

#### **2.2.2.11 DNA-Analyse**

Die Bestimmung der Fischart erfolgte durch PCR-SSCP (Polymerase Kettenreaktion-Einzelstrang-Polymorphismus-Analyse) (Rehbein et al., 1997). Dazu wurden kurze Sequenzen aus einem Parvalbumin- und einem Wachstumshormon-Gen vervielfältigt und nach Überführung in Einzelstrang-DNA durch native Polyacrylamidgel-Elektrophorese aufgetrennt.

Zur Populationsdifferenzierung wurden zwei unterschiedliche Methoden eingesetzt, die PCR-RFLP (RFLP: Restriktionsfragment-Längenpolymorphismus-Analyse) des mitochondrialen ND1-Gens (Knox et al., 2002) und die Mikrosatelliten-Analyse der Genorte Ssa 85, Ssa 197, Ssa 202, SSO SL 25, SSO SL 85, SSO SL 311 und SSO SL 417 (McConnell et al., 1995; O'Reilly et al., 1996; Slettan et al., 1995).

#### **2.2.2.12 Stabile Isotopen (BAfM)**

Probenvorbereitung:

Für die Analyse der Kohlenstoff- und Stickstoffisotope wurden jeweils ca. 800 µg lyophilisiertes Lachshomogenat in Zinnkapseln eingewogen und mit Hilfe eines

Autosamplers in einen Elementaranalysator Flash EA 1112 (Thermo Electron, Bremen) eingeführt. Im Oxidationsreaktor (Chromoxid / versilbertes Kobaltoxid) erfolgte bei 1020°C unter Sauerstoffzufuhr die Verbrennung zu CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>. Letzteres wurde im Reduktionsreaktor (Kupferdraht) bei 680°C zu N<sub>2</sub> umgesetzt. Die Reaktionsgase wurden bei einem kontinuierlichen Heliumfluss von 90 ml min<sup>-1</sup> und einer Temperatur von 45°C auf einer GC-Säule getrennt und über ein ConFlo III-Interface (Thermo Electron, Bremen) in das Massenspektrometer geleitet.

Zur Analyse der Sauerstoffisotope wurden jeweils ca. 1200 µg lyophilisiertes Lachshomogenat in Silberkapseln eingewogen. Die Proben wurden mittels Autosampler in einen Elementaranalysator TC/EA (Thermo Electron, Bremen) überführt und bei 1350°C in einem Heliumstrom von 92 ml min<sup>-1</sup> pyrolysiert. Zur Verbesserung der Präzision wurde als Hilfgas ein Gemisch von 1% Wasserstoff in Helium zugemischt. Die Reaktionsgase H<sub>2</sub> und CO wurden bei 90°C auf einer GC-Säule getrennt und über ein ConFlo III-Interface in das Massenspektrometer geleitet.

Stabilisotopen-Analyse:

Die Analyse des Verhältnisses der stabilen Isotope von Kohlenstoff (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C), Stickstoff (<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N) und Sauerstoff (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) erfolgte mit einem Delta<sup>plus</sup> XL Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (Thermo Electron, Bremen) unter Verwendung der Software ISODAT 1.5 (Thermo Electron, Bremen). Die Isotopenverhältnisse sind in ‰ auf der δ-Skala angegeben und beziehen sich in folgender Weise (für δ<sup>15</sup>N und δ<sup>18</sup>O entsprechend) auf die internationalen Standards VPDB, VSMOW bzw. AIR:

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \cdot 1000 \quad R = \frac{c_{^{13}\text{C}}}{c_{^{12}\text{C}}}$$

Die analytische Präzision (Standardabweichung von 9 Messwerten) des Massenspektrometers betrug ≤ 0,05 ‰ für Kohlenstoff und Stickstoff bzw. ≤ 0,08 ‰ für Sauerstoff. Um möglichst repräsentative Daten zu erhalten, wurden für alle Proben Mittelwerte aus 3 Einzelanalysen bestimmt und somit gewisse Inhomogenitäten der Proben berücksichtigt. Die Standardabweichung der 3 Einzelwerte lag bei < 0,15 ‰ für Kohlenstoff und Stickstoff bzw. < 0,80 ‰ für Sauerstoff.

Kalibrierung:

Die Referenzgase (Messer Griesheim, Krefeld) wurden gegen folgende IAEA-Standards kalibriert: Stickstoff 5.0 gegen IAEA-N1 (δ<sup>15</sup>N<sub>Air</sub> = 0,4 ‰), IAEA-N2 (δ<sup>15</sup>N<sub>Air</sub> = 20,3 ‰) und IAEA-NO-3 (δ<sup>15</sup>N<sub>Air</sub> = 4,7 ‰); Kohlendioxid gegen IAEA-CH-6 (δ<sup>13</sup>C<sub>VPDB</sub> = -10,4 ‰), IAEA-CH-7 (δ<sup>13</sup>C<sub>VPDB</sub> = -31,8 ‰) und NBS 22 (δ<sup>13</sup>C<sub>VPDB</sub> = -29,7 ‰); Kohlenmonoxid gegen VSMOW (δ<sup>18</sup><sub>VSMOW</sub> = 0 ‰) und GISP (δ<sup>18</sup><sub>VSMOW</sub> = -24,8 ‰). Zusätzlich wurden Benzoesäure und Harnstoff (Merck, Darmstadt) als Tertiärstandards eingemessen und regelmäßig zur Überprüfung der Wiederholbarkeit und Richtigkeit der Analysen eingesetzt. Bei Abweichungen wurden die δ-Werte der Referenzgase mit Hilfe der Tertiärstandards angepasst.

### 2.2.2.13 Elektronische Nase: Aromaprofil

Das Gerät (Applied Sensor) arbeitet mit 24 Sensoren, die auf Grund verschiedener Messeigenschaften unterschiedlich empfindlich und selektiv auf die Probenkomponenten in der Gasphase reagieren. Sie erfassen die aus der Probe in den Dampfraum übergetretenen flüchtigen Substanzen, deren Messung ein charakteristisches Signalmuster liefert. Dieser Fingerprint stellt – ähnlich wie der human-sensorisch erfasste Geruch einer Probe - einen

Summenparameter dar. Die Auswertung der umfangreichen Messdaten erfolgt mit einem Computerprogramm des Herstellers, das sowohl verschiedene statistische Auswerteverfahren als auch die graphische Darstellung der Ergebnisse ermöglicht.

Messbedingungen: Probeneinwaage: 3g, Inkubationszeit und -temperatur: 20 min bei 30°C, Messdauer: 60 sec, Trägergasstrom: 60 mL Luft/min.

Die Proben wurden homogenisiert und in 30 ml Probenfläschchen gefüllt. Nach beendeter Inkubationszeit wurden die bis dahin in den Luftraum der Gefäße übergetretenen flüchtigen Substanzen zusammen mit dem Trägergas an den Sensoren vorbeigeführt. Die Messsignale, die dadurch induziert wurden, wurden aufgezeichnet.

### **2.2.3 Bildverarbeitung**

Die Analyse von Oberflächenmustern der Haut und des Muskelfleisches bestand aus folgenden Schritten: Als Untersuchungsfenster diente eine Fläche mit den Abmessungen 18x24 [mm], die mit schmalbandigem Licht vom Ultraviolett bis zum Infrarot bestrahlt wurde. Eine IR-taugliche Kamera mit einem nahezu telezentrischen Objektiv (korrigiert von 400 [nm] bis 1000 [nm]) war über dem Probenfenster positioniert und erzeugte Multispektralbilder, von denen ein Bildausschnitt der Größe 512x512 Pixel analysiert wurde. Der Bildausschnitt entsprach einer Probengröße von ca. 16.5 x 16.5 [mm] und beinhaltete nicht die von der Aufnahmeanordnung erzeugten störenden Randeffekte.

Jeder Kanal eines Bildes wurde zunächst radiometrisch kalibriert, indem vor jeder Versuchsreihe ein Multispektralbild von einem Material mit konstanten Reflexionseigenschaften erzeugt wurde. Jedes Probenbild wurde mit diesem Standardbild und dem von der Kamera erzeugten Dunkelbild kalibriert. Durch die konstante geometrische und optische Versuchsanordnung wurde eine geometrische Kalibrierung nur für Kontrollzwecke durchgeführt.

Für die Analyse der Oberflächenmuster wurde zunächst ein Subwindow definiert, das einen Bereich auf der Probe von ca. 0.5x0.5 [mm] abdeckte und in dem der eigentliche Mustererkennungsprozeß durchgeführt wurde. Durch Verschiebung des Subwindows über das gesamte Spektralbild und dem folgenden Mustererkennungsprozeß für jede Position des Subwindows wurde ein Satz von Parameterdaten erzeugt, der zu einem Eingabevektor für einen Klassifikator (Fuzzy-System, neuronales Netz, u.a.) kombiniert wurde. Die Muster innerhalb eines Subwindows wurden auf ihre lineare Symmetrie in Anlehnung an die Muskelstruktur untersucht und mit einem Wert (Kohärenzmaß) belegt. Die Menge aller dieser Daten eines Kanals eines Multispektralbildes haben abhängig von der Fischart und des Frischezustandes (eine Funktion von Lagerzeit und Lagertemperatur) typische Verteilungen, aus denen durch Anpassung einer thermodynamischen Funktion entscheidende Parameter für den Unterscheidungsprozeß gewonnen werden können (Kröger, 2003). Durch Anwendung eines Mehrgitteransatzes wurden Untersuchungen auf unterschiedlichen Skalen und damit unterschiedlichen Mustern durchgeführt und lieferten weitere Informationen für einen Unterscheidungsprozeß.



### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Darstellung der Ergebnisse

##### 3.1.1 Äußere Beschaffenheit der Lachse

Sämtliche aus Irland und Norwegen bezogenen Lachse wiesen ein sehr gutes äußeres Erscheinungsbild auf, Hautverletzungen wurden kaum beobachtet. Die biologischen Kennzahlen der Fische sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Biologische Daten zum Untersuchungsmaterial: arithmetische Mittelwerte aus Messungen

	Länge [cm]	Gewicht [g]	Filetgewicht [g] rechts	Filetgewicht [g] links	Bauchumfang [cm]	Kond. Faktor	Schwanzumfang [cm]
Farmlachs 1	73	3642	1225	1341	36,7	0,94	13,7
Farmlachs 2	74	3641	1116	1321	36,5	0,90	13,9
Farmlachs 3	76	4473	1695	1520	40,8	1,02	14,0
Farmlachs 4	72	3727	1238	1420	36,7	1,02	13,8
Wildlachs 2	69	3186	1073	1097	35,3	0,95	14,1
Ökolachs 1	70	3712	1247	1413	38,4	1,07	14,1
Ökolachs 2	72	4430	1487	1682	41,6	1,19	14,2

Die Partien waren relativ homogen in Größe und Gewicht, unterschieden sich aber untereinander deutlich. Die mittleren Schlachtgewichte der Lachse lagen zwischen 3186 g und 4473 g, entsprechend schwankten auch die mittleren Längen, die Bauch- und Schwanzwurzelumfänge (Tabelle 2). Die Farmlachse waren insgesamt schlanker und etwas länger.

Dies machte sich auch in den Konditionsfaktoren bemerkbar. Der Konditionsfaktoren der Farmlachse entsprachen eher denen der Wildlachse und waren signifikant kleiner ( $p < 0,05$ , t-test) als die Konditionsfaktoren der Ökolachse.

Eigentlich wären anhand der Aufzuchtbedingungen genau die gegenteiligen Ergebnisse zu erwarten, da konventionelle Farmlachse, die mit einer wesentlich höheren Besatzdichte aufgezogen werden, weniger Bewegungsfreiraum genießen als Ökolachse und dadurch im Umfang stärker zunehmen sollten. Hier zeigt sich offenbar der starke Einfluss der Fütterung auf das äußere Erscheinungsbild der Zuchtfische, so dass die ermittelten biologischen Parameter, auch wenn sie Unterschiede zeigen, nicht zu einer Differenzierung geeignet sind.

##### 3.1.2 DNA-Analyse

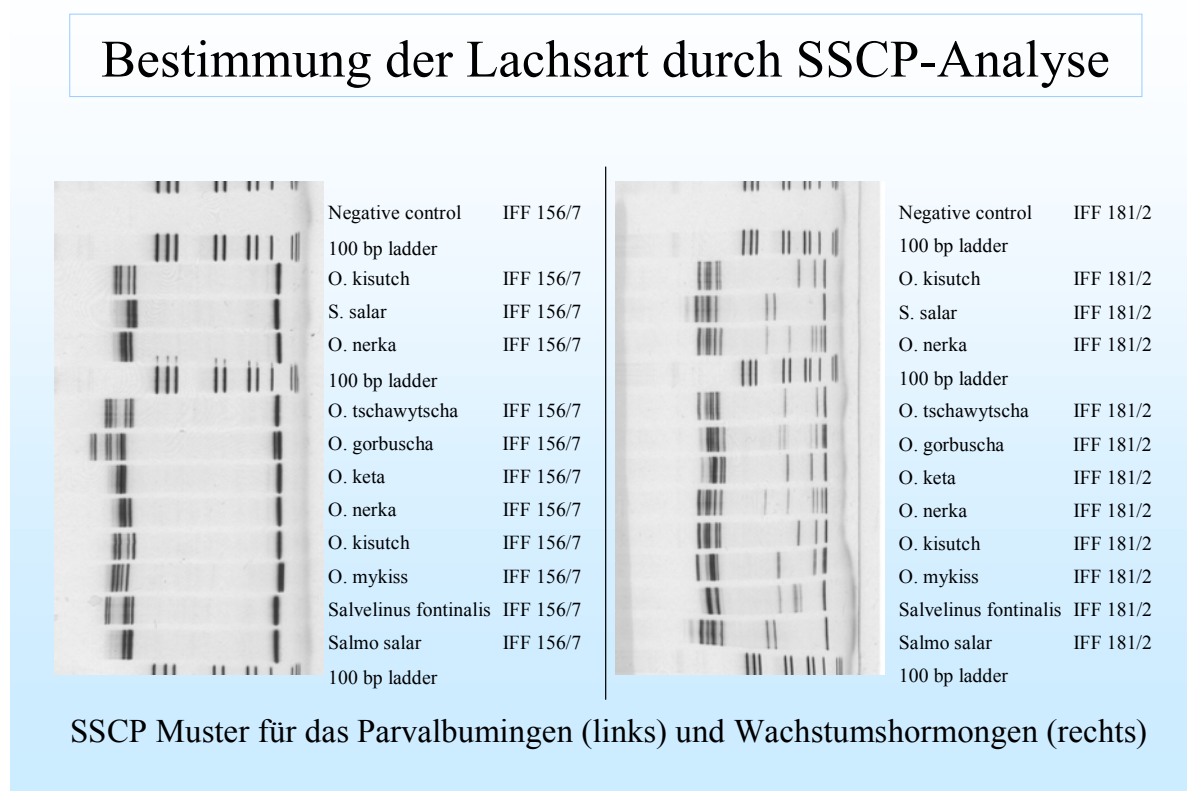
###### 3.1.2.1 Fischartbestimmung

Der Atlantische Lachs, *Salmo salar*, ist die wichtigste Fischart für Lachs-Erzeugnisse in Europa. Daneben sind jedoch Produkte aus 5 pazifischen Lachsarten der Gattung *Oncorhynchus* im Handel, sowie aus den Forellen *Salmo trutta* (Bach- bzw. Meerforelle) und *Oncorhynchus mykiss* (Regenbogenforelle) und aus Saiblingen (*Salvelinus* spp.). Der Atlantische Lachs wird nahezu ausschließlich als Farmlachs verarbeitet, während die pazifischen Lachse überwiegend Wildfänge sind.

Zur Überprüfung der Kennzeichnung von Erzeugnissen ist eine objektive Methode zur Speziesidentifizierung erforderlich, da das äußere Erscheinungsbild, beispielsweise bei Räucherlachs in Scheiben, des Lachsflisches verschiedener Arten häufig sehr ähnlich ist.

Zur Differenzierung von Lachsen hat sich die PCR-RFLP bewährt (Hold et al., 2001). Die Methode ist jedoch relativ aufwendig, so dass zur Identifizierung der in diesem Projekt untersuchten Proben eine neu entwickelte PCR-SSCP-Methode (Rehbein, 2002) eingesetzt wurde. Diese SSCP ist schneller und kostengünstiger als die RFLP und erlaubt auch die Erkennung von Hybriden, da sie mit Kerngenen arbeitet.

Ein Elektrophoresegele mit den Einzelstrang-DNA-Mustern von Salmoniden zeigt die folgende Abbildung 3.



Die SSCP-Analyse ergab, dass sämtliche Lachsproben zur Spezies *Salmo salar* gehörten, Hinweise auf Hybride wurden nicht gefunden.

### 3.1.2.2 Populationsanalyse

Die PCR-RFLP des mitochondrialen ND1-Gens wurde mit 3 Primerpaaren durchgeführt. Ein Amplicon wurde mit 2 Enzymen geschnitten, 2 weitere Amplicons mit jeweils einem Enzym. Für jede Kombination Enzym/Amplicon wurden 2 Muster erhalten. Die Auswertung der Verteilung dieser Muster auf die Lachsproben unterschiedlicher Herkunft ergab als Ergebnis, dass keine spezifischen Muster für Farm-, Öko- und Wildlachse existierten. Für die Zucht von Ökolachsen werden offenbar keine spezifischen Stämme (Populationen) eingesetzt.

Die Mikrosatelliten-PCR wurde mit 7 Primerpaaren, d.h. für 7 Genorte durchgeführt. Alle Genorte ergaben polymorphe Bandenmuster, d.h. mehrere Amplicons unterschiedlicher Länge. Spezifische DNA-Muster (Allele) für Farm-, Öko- oder Wildlachs wurden nicht festgestellt, aber bei dieser Methode erlaubt erst die aufwendige statistische Auswertung der Daten die Zuordnung von einzelnen Fischen zu Populationen (Primmer et al., 2000); diese Auswertung ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

### 3.1.3 Grundzusammensetzung

Einen Überblick über die mittlere chemische Zusammensetzung der Lachsfilets, angegeben als prozentuale Anteile der Hauptbestandteile des Muskelfleisches, gibt Tabelle 3. Vor der Analyse wurde der Fettrand der Bauchlappen weggeschnitten, die Werte beziehen sich daher auf getrimmte Filets.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von Lachsfilets

		<b>FL1</b>	<b>FL2</b>	<b>FL 3</b>	<b>FL4</b>	<b>WL 2</b>	<b>OL2</b>	<b>OL1</b>
Fett %	X	<b>13,8</b>	<b>12,2</b>	<b>15,9</b>	<b>12,0</b>	<b>10,2</b>	<b>12,5</b>	<b>16,4</b>
	STD	1,7	1,3	1,5	1,6	1,0	2,2	2,1
	min-max	10,6 – 16,9	10,7- 14,2	14,1- 18,7	9,8- 15,8	8,9- 12,6	9,3- 15,9	11,0 – 20,8
Wasser %	X	<b>65,7</b>	<b>68,0</b>	<b>64,1</b>	<b>66,7</b>	<b>67,0</b>	<b>66,2</b>	<b>63,7</b>
	STD	1,7	0,9	1,3	2,0	0,7	1,9	1,7
	min-max	62,0 – 67,9	66,9- 69,5	62,7- 66,6	62,2- 69,7	65,9- 68,1	64,6- 69,7	60,6 – 67,2
Mineralstoffe %	X	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	<b>1,1</b>
	STD	0,1		0,05	0,1	0,1		0,1
	min-max	0,8 – 1,3	1,1- 1,3	1,0- 1,1	0,6- 1,2	0,9- 1,3	1,2- 1,3	1,0 – 1,4
Rohprotein %	X	<b>19,3</b>	<b>19,6</b>	<b>18,8</b>	<b>20,5</b>	<b>21,6</b>	<b>20,4</b>	<b>19,5</b>
	STD	0,3	0,5	0,3	0,6	0,4	0,4	0,5
	min-max	18,5 – 19,9	18,9- 20,4	18,3- 19,1	19,6- 21,4	21,1- 22,2	19,7- 20,9	18,4 – 20,5

Die Fettgehalte der Wildlachse sind deutlich niedriger als die Fettgehalte der gefarmten Fische. Auffallend sind die hohen Schwankungen in den Fettgehalten der Ökolachse OL1 von 11 % bis 20,8 %. Derartige Variationen können sich nachteilig auf eine mögliche Verarbeitung zu kaltgeräucherten Waren auswirken, da der Räucherprozess inzwischen meist automatisiert und auf bestimmte Fettgehalte eingestellt ist. Bei OL 2 sind die Schwankungen nicht so hoch. Farmlachse aus Norwegen zeigen geringere Schwankungen in den Fettgehalten als Farmlachse aus Irland.

Die Mineralstoff- und Rohproteingehalte unterscheiden sich nicht merklich voneinander.

### 3.1.4 Gehalte an TMA-N, DMA-N, TVB-N und TMAO-N

Flüchtige Amine wie Trimethylamin (TMA), Dimethylamin (DMA) werden häufig zur Charakterisierung der Frische bzw. des Verderbs von Seefischen herangezogen, geben aber auch Auskunft über das eingesetzte Futter. Sie entstehen aus Trimethylaminoxid (TMAO), das von Seefischen mit der Nahrung aufgenommen wird, aber auch selber synthetisiert werden kann.

Der TVB-N-Wert (flüchtiger Basenstickstoff) ist die Summe der wasserdampf-flüchtigen basischen Amine MMA, DMA, TMA und Ammoniak im Untersuchungsmaterial und wird im allgemeinen als Verderbniskriterium eingesetzt. Der Grenzwert für Lachse liegt bei 35 mg TVB-N / 100g Fischfleisch.

In Tabelle 4 sind die mittleren Gehalte der untersuchten Proben zusammengestellt, Tabelle 5 enthält die entsprechenden Angaben für Lachsfutter.

Tabelle 4: Mittlere TMA-N, DMA-N, TVB-N und TMAO-N Gehalte im Lachsfleisch

	<b>TVB-N mg/100g</b>	<b>TMA-N mg/100g</b>	<b>DMA-N mg/100g</b>	<b>TMAO-N mg/100g</b>
Farmlachs (FL1)	14,8	< NWG (0,3)	< NWG (0,3)	<b>16,4</b>
Farmlachs (FL2)	13,0	< NWG (0,3)	< NWG (0,3)	<b>13,8</b>
Farmlachs (FL3)	18,7	< NWG (0,3)	< NWG (0,3)	<b>18,7</b>
Farmlachs (FL4)	16,5	< NWG (0,3)	< NWG (0,3)	<b>9,8</b>
Wildlachs(WL 2)	18,2	< NWG (0,3)	< NWG (0,3)	<b>9,6</b>
Ökolachs (OL1)	14,5	<NWG (0,3)	< NWG (0,3)	<b>6,4</b>
Ökolachs (OL2)	16,9	< NWG (0,3)	< NWG (0,3)	<b>8,3</b>

Tabelle 5: TMA-N, DMA-N und TMAO-N Gehalte im Lachsfutter

	<b>TMA-N (mg/100g)</b>	<b>DMA-N (mg/100g)</b>	<b>TMAO-N (mg/100g)</b>
konv. Futter(FF1) Herkunft: Irland	0,8	3,3	< NWG (3,0mg)
konv. Futter (FF2) Herkunft: Norwegen	8,6	15,1	6,2
Biofutter (BF1) Herkunft: Irland	1,8	2,8	< NWG (3,0mg)

Die TMA-N- und DMA-N-Werte liegen unter der Nachweisgrenze und können somit nicht für eine Unterscheidung herangezogen werden. Die TVB-N-Werte schwanken zwischen 13 und 15 mg/100g und liegen damit deutlich unter dem Grenzwert, dies bestätigt die ausgezeichnete Frische der Ware.

Unterschiede wurden in den TMAO-Gehalten festgestellt. Eine Unterscheidung zwischen Öko- und Farmlachs ist jedoch aufgrund der TMAO-Gehalte nicht möglich.

Die Unterschiede in den Gehalten lassen sich nicht allein über das Futter erklären, da in den Futtern aus Irland kein TMAO nachzuweisen war (Tabelle 5), die untersuchten Lachse jedoch deutliche Mengen an TMAO im Muskelfleisch enthielten.

### 3.1.5 Fettsäurespektrum

Futtermittel: Es wurden ein konventionelles und ein „Bio-Futter“, beide aus Irland, untersucht. Beide Futter zeigten bis auf kleine Abweichungen nahezu eine identische Fettsäureverteilung (Tabelle 6).

Tabelle 6: Fettsäurezusammensetzung der Lachsfutter (FF1 und BF1); Prozentuale Angaben in Bezug auf Gesamtfettgehalt.

Fettsäuremethyllester	konv. Futter	Biofutter
Myristic acid	9,14%	8,69%
Pentadecanoic acid	0,71%	0,69%
Palmitic acid	16,47%	16,89%
Palmitoleic acid	10,06%	9,66%
Heptadecanoic acid	0,40%	0,40%
Stearic acid	2,17%	2,22%
cis-7-Octadecenoic acid	11,96%	12,60%
Oleic acid	4,11%	4,14%
Linoleic acid	5,04%	8,24%
Gamma-Linolenic acid	0,24%	0,22%
Linolenic acid	2,41%	2,83%
cis-11-Eicosenoic acid	10,18%	9,21%
Arachidonic acid	0,75%	0,67%
cis-5,8,11,14,17-Eicosa Pentaenoic acid	11,24%	10,34%
Behenic acid	0,12%	0,12%
cis-4,7,10,13,16,19-Docosa Hexaenoic acid	15,01%	13,08%

Lachse: Die Unterschiede der Fettsäureverteilung innerhalb einer Charge konventionell erzeugter Farmlachs (FL) sowie ökologisch erzeugter Lachse (OL) waren gering, wie es zu erwarten war, da die Tiere unter gleichen Bedingungen aufgezogen und gefüttert wurden.

In Tabelle 7 ist deshalb ein Vergleich der Mittelwerte aus den Einzeluntersuchungen dargestellt. Die Fettsäureverteilung bewegt sich in den Grenzen, die für derartige Lachse nach Literaturangaben und gemäß eigener Untersuchungsergebnisse zu erwarten waren.

Innerhalb der Gruppen der Farmlachse und der Ökolachse ergaben sich für einige Fettsäuren unterschiedliche Gehalte, aber es wurden keine generellen Unterschiede im Fettsäuremuster zwischen den Gruppen der Farm- sowie der Ökolachse gefunden. Es gab auch keine Übereinstimmungen der Fettsäurezusammensetzungen innerhalb der Herkunftsländer der Lachse.

Fettsäuremuster von Wildlachsen im Vergleich zu Farm- und Öko-Lachsen: Die Unterschiede der Fettsäureverteilung zwischen den Fischen innerhalb einer Charge gefangener Wildlachse (WL) waren größer als bei den gezüchteten Lachsen, wie es auch zu erwarten war. Wildlachse wachsen nicht unter den kontrolliert gleichen Bedingungen auf wie Zuchtlachse.

Es gibt Hinweise auf eine etwas unterschiedliche Zusammensetzung der Fettsäuren zwischen den gezüchteten Lachsen und den Wildlachsen (Tabelle 7). So sind die Gehalte der Fettsäuren Linolen- und Linolsäure in den Wildlachsen deutlich niedriger als in den gezüchteten Lachsen, unabhängig von deren Aufzuchtweise. Diese Fettsäuren finden sich in pflanzlichen Ölen, z.B. in Soja- und Rapsöl, die im Lachsfutter zu finden sein können, aber anscheinend in der Natur von den Lachsen weniger aufgenommen werden. Diese Fettsäuren könnten eventuell ein Unterscheidungsmerkmal zwischen wilden und gezüchteten Lachsen sein, solange das eingesetzte Lachsfutter pflanzliche Fette enthält.

Tabelle 7: Vergleich der Fettsäureverteilung in Farm-, Öko- und Wildlachs (Mittelwerte):

Fettsäuremethylester	Farml. 1	Farml. 2	Farml. 3	Farml. 4	Ökol. 1	Ökol. 2	Wildl. 1	Wildl. 2
Myristic acid	7,77%	6,95%	5,53%	5,66%	8,74%	4,16%	4,51%	3,99%
Pentadecanoic acid	0,59%	0,56%	0,40%	0,59%	0,79%	0,47%	0,41%	0,34%
Palmitic acid	14,29%	14,57%	13,06%	13,09%	16,09%	10,65%	17,61%	12,72%
Palmitoleic acid	10,81%	11,02%	9,41%	7,42%	9,92%	5,58%	10,51%	7,92%
Heptadecanoic acid	0,39%	0,69%	0,30%	0,51%	0,55%	0,46%	0,39%	0,35%
Stearic acid	2,12%	2,52%	1,66%	2,61%	3,05%	2,51%	3,91%	3,76%
cis-7-Octadecenoic a.	13,76%	13,52%	10,24%	14,73%	14,35%	13,48%	18,06%	16,04%
Oleic acid	6,25%	6,10%	7,02%	5,82%	6,34%	5,62%	7,01%	6,82%
Linoleic acid	5,22%	7,48%	10,08%	4,34%	6,10%	7,40%	<b>2,00%</b>	<b>1,77%</b>
Gamma-Linolenic acid	0,02%	0,00%	0,00%	0,03%	0,03%	0,04%	0,01%	0,04%
Linolenic acid	1,78%	2,09%	3,60%	1,80%	2,48%	2,39%	<b>0,72%</b>	<b>0,67%</b>
cis-11-Eicosenoic acid	13,74%	8,27%	11,00%	12,44%	8,58%	13,21%	9,39%	10,35%
Arachidonic acid	0,70%	0,96%	0,50%	1,00%	0,88%	1,06%	0,99%	1,19%
EPA	8,57%	9,43%	6,65%	7,89%	7,64%	7,97%	7,84%	9,64%
Behenic acid	0,06%	0,00%	0,00%	0,06%	0,08%	0,07%	0,00%	0,09%
DHA	13,95%	14,63%	10,34%	18,49%	14,40%	20,14%	14,31%	20,18%
Lignoceric acid	0,14%	0,41%	0,09%	0,41%	0,18%	0,64%	0,16%	0,57%
Nervonic acid	1,26%	1,06%	1,11%	3,12%	1,38%	4,21%	2,22%	3,57%

### 3.1.6 Stressindikatoren

In der Aquakultur können Fische in verschiedenen Situationen gestresst werden. So kann beispielsweise eine zu geringe oder zu hohe Besatzdichte das Befinden der Fische negativ beeinflussen. Eine extrem stressreiche Situation stellen auch die Ernte und das Schlachten der Fische dar (Skervold et al., 2001).

In diesem Projekt wurde untersucht, ob die potentiellen Stressindikatoren Gesamt-Kohlenhydrat (Glycogen), L-Lactat und Ammoniumionen eine Differenzierung zwischen Filets aus Öko- und Farmlachs gestatten.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Unterschiede zwischen den einzelnen Probenchargen sind zwar vorhanden, aber die Konzentrationsbereiche der Metaboliten im Filet von Öko-, Farm- und Wildlachs überlappen sich. Eine Differenzierung dieser 3 Lachsgruppen anhand von Stressindikatoren ist daher nicht möglich. Wahrscheinlich werden die Konzentrationen der Indikatorsubstanzen wesentlich durch die Vorgänge beim Sammeln, Betäuben, Töten und Lagern der Fische bestimmt, und weniger durch ihre Lebensweise.

Tabelle 8: Metabolitenkonzentrationen im Lachsfilet; Angaben in mg/100 g Filet, Mittelwerte

Gehalt	FL 1	FL 2	FL 3	FL 4	OL 1	OL 2	WL 2
L-Lactat	550	550	530	680	530	600	640
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20	15	15	16	15	17	17
Kohlenhydrate	160	380	360	290	210	370	180

Einen & Thomassen (1998) fanden ähnliche Glycogen- und L-Lactatgehalte: 110-220 bzw. 440-560 mg/100 g helle Muskulatur des Atlantischen Zuchtlachses.

### 3.1.7 Vitamin D

Die Vitamin D-Gehalte der untersuchten Lachse lagen zwischen 4 und 11 µg/100 g Filet. Dem Fischfutter für konventionell gezüchtete Lachse (FL-1) und für Ökolachse (OL-1) sind nach den Angaben der Hersteller gleiche Mengen an Vitamin D<sub>3</sub> zugesetzt worden. Da die Fische das Vitamin D mit der Nahrung aufnehmen, sind ähnliche Vitamingehalte zu erwarten gewesen. Dies wird durch die Analysenergebnisse bestätigt.

Alle untersuchten Lachse enthielten deutlich mehr Provitamin D<sub>3</sub> als Vitamin D<sub>3</sub>. Bei den Wildlachsen fällt der besonders hohe Provitamin D-Gehalt auf. Ob diese hohen Gehalte, aufgrund der anderen Ernährung, typisch sind für wild lebende Lachse, müsste an weiteren Proben untersucht werden.

Eine sichere Unterscheidung der Tiere nach ihrer Aufzuchtform erscheint an Hand dieser Werte jedoch nicht möglich.



Tabelle 9: Vit. D-Gehalt in konventionell gefärbten Lachsen

Fisch	Vitamin D <sub>3</sub> [ µg / 100 g]	Provitamin D <sub>3</sub> [µg / 100 g]
FL-1		
Pool A	8,4	423
Pool B	8,5	413
Mittelwert (FL 1.1- 1.20)	8,4	418
FL-2		
Pool A	9,1	220
Pool B	9,0	194
Mittelwert (FL 2.1- 2.10)	9,1	207
FL-3		
Pool A	8,8	280
Pool B	8,4	224
Mittelwert (FL 3.1- 3.10)	8,6	252
FL-4		
Pool A	3,7	437
Pool B	4,6	454
Mittelwert (FL 4.1- 4.10)	4,2	446

Tabelle 10: Vit. D-Gehalt in Ökolachsen

Fisch	Vitamin D <sub>3</sub> [ µg / 100 g]	Provitamin D <sub>3</sub> [µg / 100 g]
OL-1		
Pool A	4,3	478
Pool B	4,2	470
Mittelwert (OL 1.1 - 1.20)	4,2	474
OL-2		
Pool A	-	431
Pool B	-	487
Mittelwert (OL 2.1 - 2.10)	-	459

Tabelle 11: Vit. D-Gehalt in Wildlachsen

Fisch	Vitamin D <sub>3</sub> [ µg / 100 g]	Provitamin D <sub>3</sub> [µg / 100 g]
WL-1		
Pool A	8,3	1004
Pool B	13,1	1219
Mittelwert (WL 1.1 - 1.10)	10,7	1112
WL-2		
Pool A	10,0	823
Pool B	6,7	778
Mittelwert (WL 2.1. - 2.10)	8,4	801

### 3.1.8 Carotinoide

Während in Wild- und Ökolachsen höchstens Spuren von Canthaxanthin enthalten waren, konnten in den konventionell gefarmten Lachsen höhere Canthaxanthinwerte ermittelt werden. Die beiden irischen Lachse (FL-1 und FL-4) enthielten deutlich mehr Canthaxanthin als Astaxanthin. In den Lachsen aus Norwegen (FL-2 und FL-3) war deutlich weniger oder maximal so viel Canthaxanthin wie Astaxanthin enthalten (Tabelle 12-14).

Ökologisch aufgezogene, konventionell gefarmte und wild lebende Lachse waren an Hand ihres Astaxanthin-Isomerenmusters deutlich zu unterscheiden. In den **Ökolachsen** war nahezu ausschließlich das (**3R, 3`R**)-Isomere nachzuweisen. Das Futter dieser Tiere enthielt offensichtlich die Hefe *Phaffia rhodozyma* als Pigmentquelle.

In den **konventionell** aufgezogenen Lachsen hingegen überwog stets die **meso**-Form, was auf die Verwendung von synthetischem Astaxanthin im Futter hindeutet.

Bei den **Wildlachsen** war überwiegend das (**3S, 3`S**)-Isomere nachzuweisen. Dies entspricht den Angaben für atlantische und pazifische Lachse in der Literatur.

Tabelle 12: Carotinoidgehalte konventionell gefarmter Lachse

Lachs	Canthaxanthin-Gehalt [µg/g Filet]	Astaxanthin-Gehalt [µg/g Filet]	Astaxanthin- Isomerenmuster
FL-1			
Pool A	5,1	2,4	Synthetisch
Pool B	5,2	2,4	Synthetisch
Mittelwert	5,1	2,4	Synthetisch
FL-2			
Pool A	0,4	4,3	Synthetisch
Pool B	0,5	5,8	Synthetisch
Mittelwert	0,4	5,1	Synthetisch
FL-3			
Pool A	2,2	2,9	Synthetisch
Pool B	2,1	3,0	Synthetisch
Mittelwert	2,1	3,0	Synthetisch
FL-4			
Pool A	6,7	2,8	Synthetisch
Pool B	6,2	2,9	Synthetisch
Mittelwert	6,5	2,9	Synthetisch

Tabelle 13: Carotinoidgehalte ökologisch gefarmter Lachse

Lachs	Canthaxanthin-Gehalt [µg/g Filet]	Astaxanthin-Gehalt [µg/g Filet]	Astaxanthin- Isomerenmuster
OL-1			
Pool A	Spur	6,0	Hefe
Pool B	Spur	6,0	Hefe
Mittelwert	Spur	6,0	Hefe
OL-2			
Pool A	Spur	7,1	Hefe
Pool B	Spur	5,5	Hefe
Mittelwert	Spur	6,3	Hefe

Tabelle 14: Carotinoidgehalte von Wildlachsen

Lachs	Canthaxanthin-Gehalt [µg/g Filet]	Astaxanthin-Gehalt [µg/g Filet]	Astaxanthin- Isomerenmuster
WL-1			
Pool A	-	3,7	Überwiegend das SS- Isomere
Pool B	-	3,7	Überwiegend das SS- Isomere
Mittelwert	-	3,7	Überwiegend das SS- Isomere
WL-2			
Pool A	-	4,7	Überwiegend das SS- Isomere
Pool B	-	4,2	Überwiegend das SS- Isomere
Mittelwert	-	4,4	Überwiegend das SS- Isomere

### 3.1.9 Organische Rückstände

Zur besseren Einschätzung der Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen sind Angaben zur Herkunft und zum Fettgehalt der Lachse nochmals in Tabelle 15 und Abbildung 4 aufgeführt.

Tabelle 15: Mittlere Größen und Fettgehalte der untersuchten Lachsfilets

		Lage der Farmen	Länge [cm]	Gewicht [g]	Fettgehalt %
Farmlachs I	<b>FL1</b>	Südirland	73	3642	13,8
Farmlachs II	<b>FL2</b>	Bergen/Norwegen	74	3641	12,2
Farmlachs III	<b>FL3</b>	Nordnorwegen	76	4473	15,9
Farmlachs IV	<b>FL4</b>	Nördliches Irland	72	3727	12,0
Wildlachs 2	<b>WL2</b>	Irland	69	3186	10,2
Ökolachs 2	<b>OL2</b>	Westirland	72	4430	12,5
Ökolachs 1	<b>OL1</b>	Westirland	70	3712	16,4

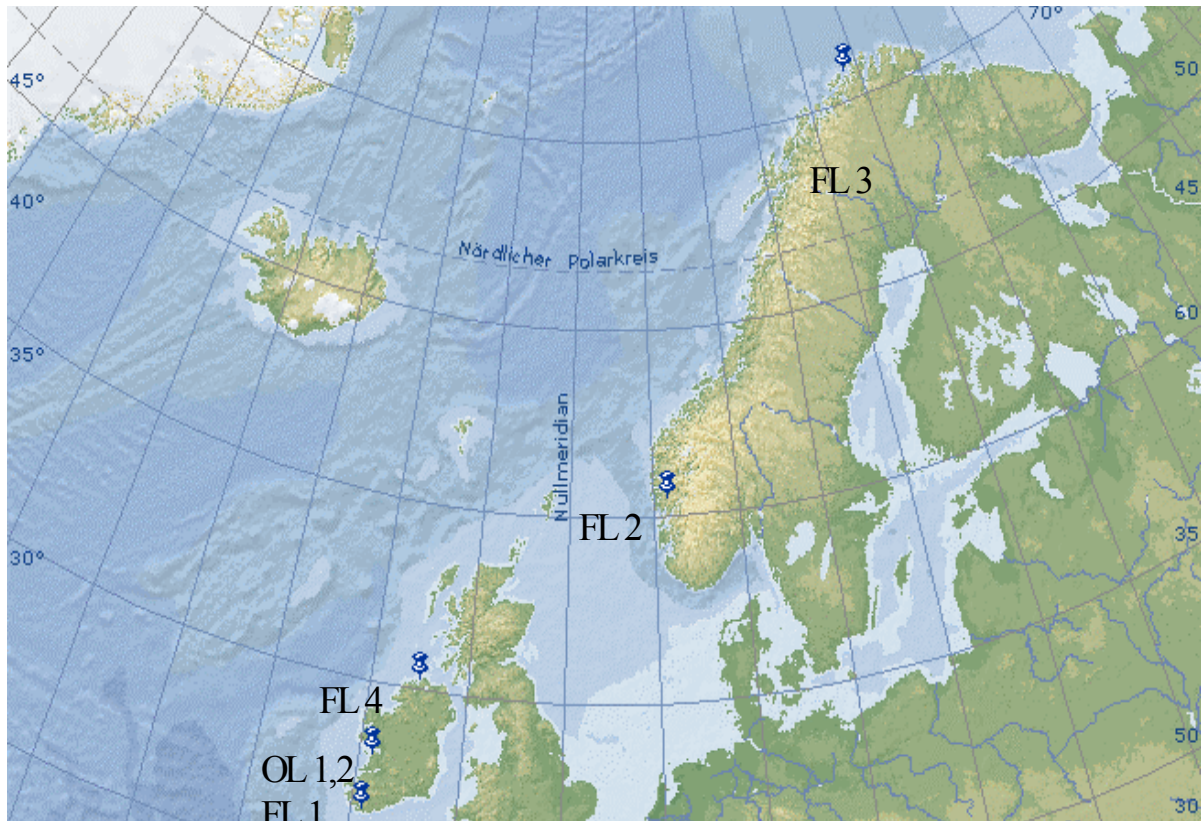


Abbildung 4: Lage der Lachsfarmen

### Dioxingehalte

Die mittleren Dioxingehalte und die 90 % und 10 % Perzentile sind in Abbildung 5 zusammengestellt. Die höchsten Dioxingehalte wurden in den Ökolachsen vom September 2002 (OL1) gefunden. Die nochmalige Beprobung der gleichen Farm im Sommer 2003 (OL2) ergab deutlich niedrigere Gehalte. Hier wird der Einfluss des Futters auf die Höhe der Dioxingehalte sehr deutlich. Die niedrigsten Gehalte wurden in den Wildlachsen gemessen. Auch die Gehalte der Farmlachse schwankten je nach Herkunft. Insgesamt lagen die mittleren Gehalte mit 0,2 bis 0,48 ng WHO-PCDD/F-TEQ/ kg Feuchtsubstanz (FS) weit unter dem EU-Grenzwert von 4 ng / kg FS.

Betrachtet man die Toxizitätsmuster der Lachse (Abbildung 6), fällt auf, dass der Wildlachs ein deutlich anderes Toxizitätsmuster als die gefarmten Lachse aufweist. Beim Wildlachs dominiert das 23478-Pentachlordibenzofuran, während bei allen anderen Lachsen 2378-Tetrachlordibenzofuran den höchsten Anteil an der Gesamtoxizität liefert.

Eine Unterscheidung zwischen Öko- und Farmlachsen ist jedoch weder anhand der Dioxingehalte noch anhand der Dioxinmuster möglich.

Abbildung 5:

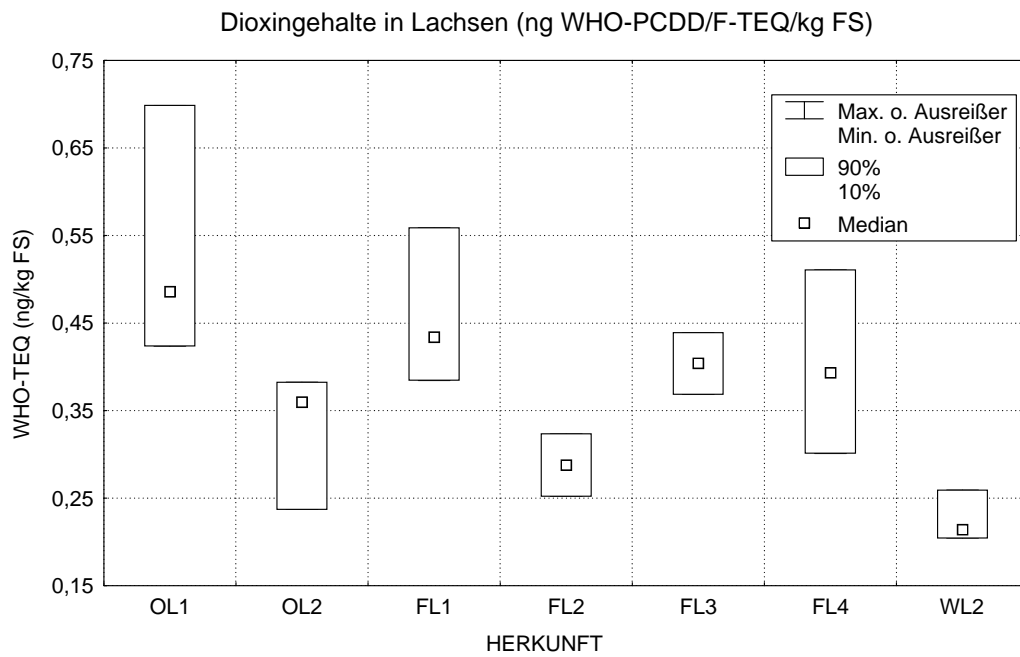
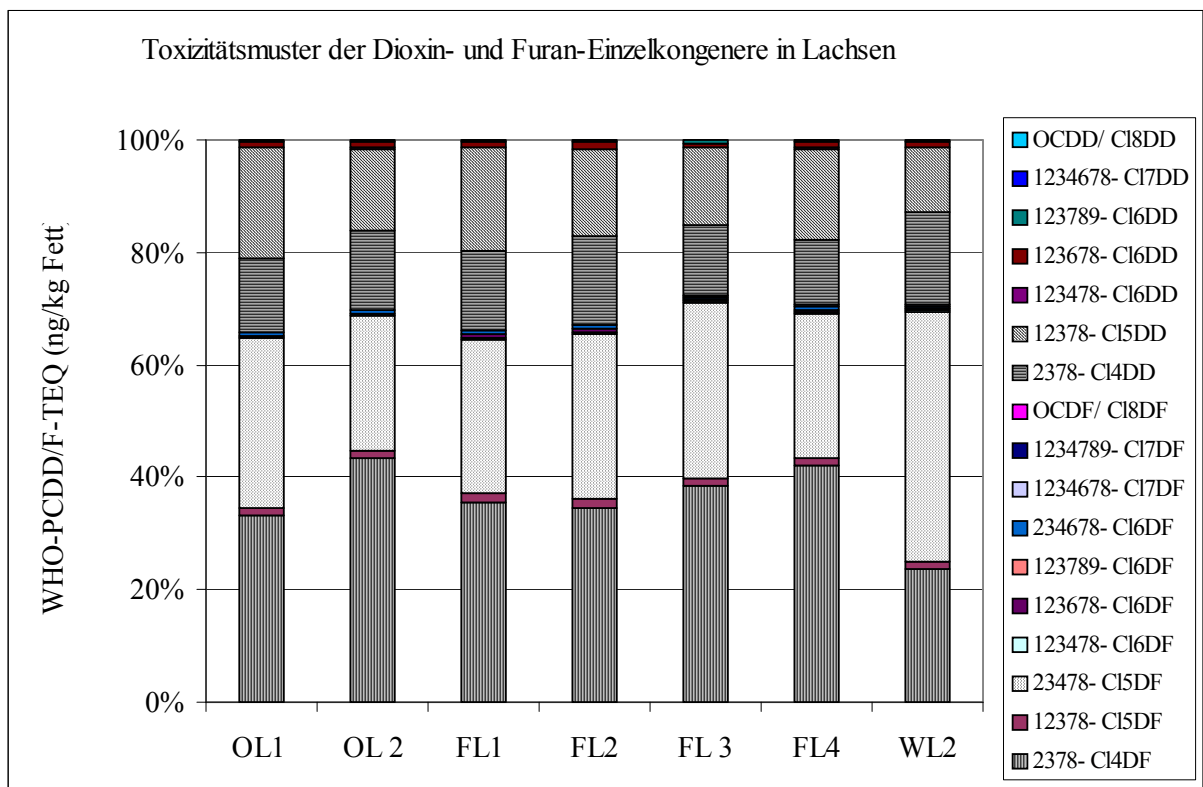


Abbildung 6:



### Dioxinähnliche PCBs

Die mittleren Gehalte an dioxinähnlichen PCB (DioxPCB), angegeben in WHO-TEQ, sind in Abbildung 7 zusammengestellt. Im Vergleich zu den Dioxingehalten ergibt sich für die Belastung der Proben mit dioxinähnlichen Verbindungen ein komplett anderes Bild. Die höchsten Belastungen wurden in den konventionell gezüchteten Farmlachsen gefunden, während beide Ökolachsproben im Mittel etwas geringer kontaminiert waren. Die niedrigsten Gehalte wurden wiederum in den Wildlachsen gemessen. Mit Gehalten zwischen 1,4 – 2,7 ng WHO-DioxPCB-TEQ / kg FS sind gefarmte Lachse deutlich höher belastet als vergleichbare fette Wildfische aus der Nordsee oder dem Atlantik. Die z.B. bei Heringen oder Makrelen gefundenen Werte von < 1 ng WHO-DioxPCB-TEQ / kg FS entsprechen den in Wildlachsen gemessenen mittleren Gehalten von 0,98 ng/kg FS.

Die Toxizitätsmuster der dioxinähnlichen PCBs (Abbildung 8) unterscheiden sich im Gegensatz zu den Dioxinen kaum. In allen Lachsen dominiert das PCB 126 mit einem Anteil von 65 % - 78 % an der Gesamttoxizität. Generell entsprechen die Muster denen anderer Seefische und deuten darauf hin, dass die Aufnahme an dioxinähnlichen PCBs überwiegend durch das Futter erfolgt.

Abbildung 7:

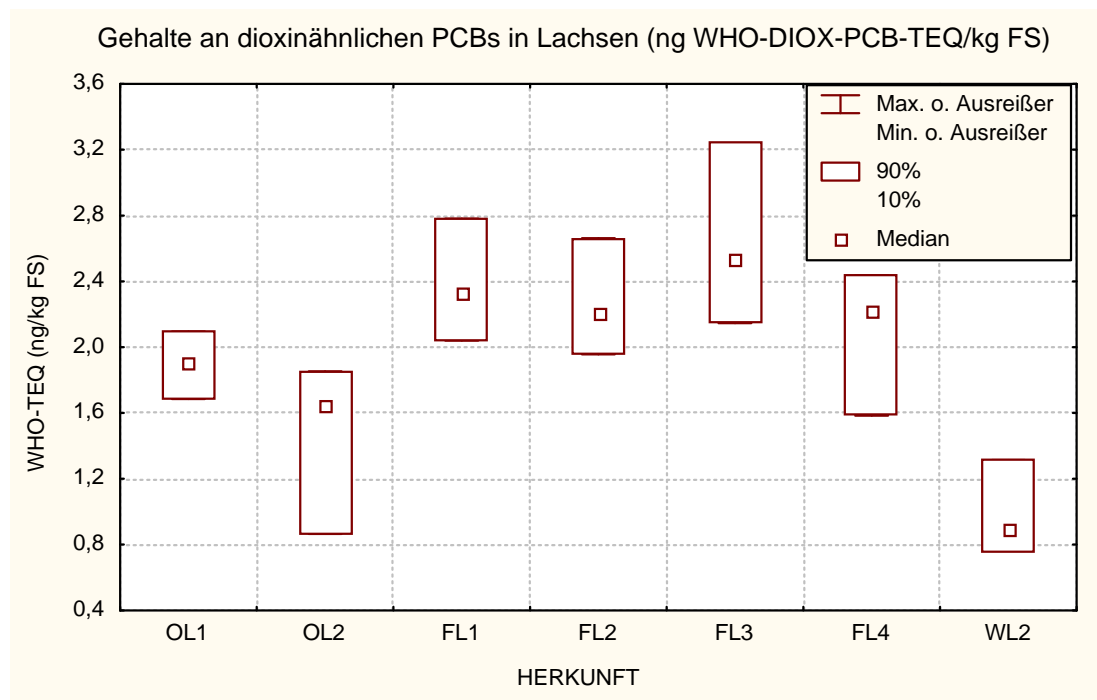
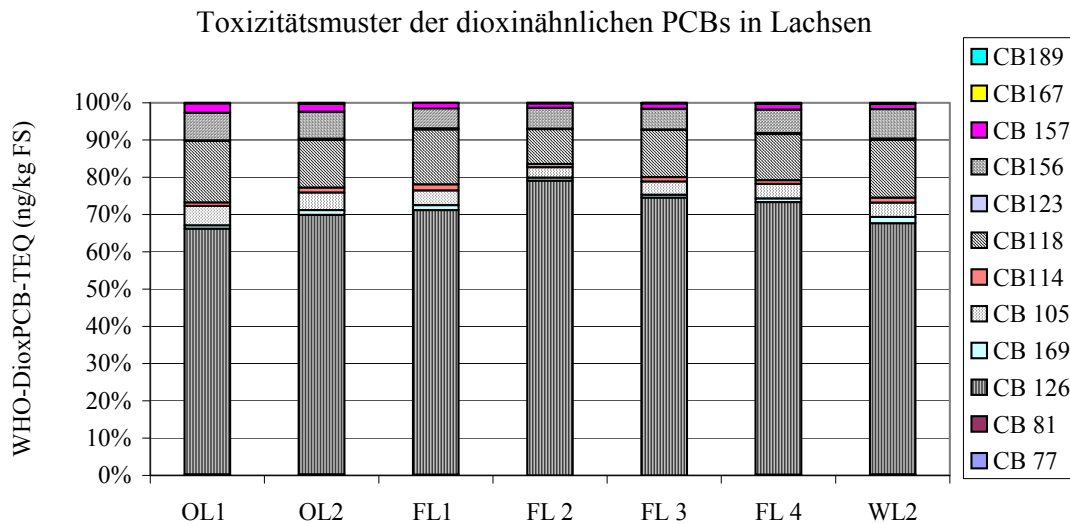


Abbildung 8:



#### Gesamtbelastung mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCBs

Mit der Verordnung EG Nr. 466/2001 hat die Kommission der Europäischen Gemeinschaften Grenzwerte für Dioxine in verschiedenen Lebensmitteln festgelegt.

Die Höchstgehalte sollen spätestens bis zum 31. Dezember 2004 anhand neuer Daten erstmals überprüft werden, insbesondere im Hinblick auf die Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB (DioxPCB) in die zukünftigen Grenzwerte.

Diese ggf. neu festgesetzten Werte werden spätestens bis zum 31. Dezember 2006 erneut überprüft, mit dem Ziel, die Höchstmengen deutlich zu senken (Fußnote 2 zu Anhang 1, Abschnitt 5 der Kontaminanten-VO).

Vor diesem Hintergrund ist die Betrachtung der Gesamtbelastung von Lachsen mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCBs von besonderem Interesse.

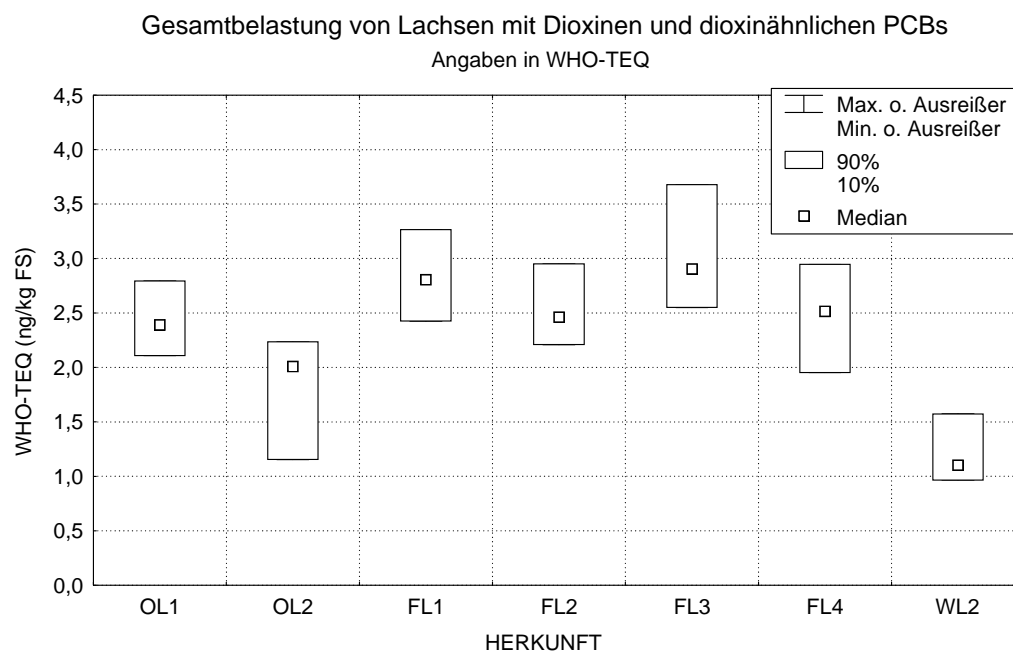
In Tabelle 16 sind die mittleren Gesamtgehalte, angegeben in WHO-TEQ und das Verhältnis Dioxin : DioxPCB zusammengestellt. Die Schwankungsbreite und die Medianwerte sind aus Abbildung 20 ersichtlich. Auffallend ist bei allen Lachsenproben die Dominanz der dioxinähnlichen PCBs. Das Verhältnis der dioxinähnlichen PCBs zu Dioxinen beträgt im Mittel 5,3 :1. Damit wird die Gesamtbelastung vor allem durch die dioxinähnlichen PCBs verursacht.



Tabelle 16: Mittlere Dioxin- und PCB - Belastung von Lachsen

Probe	Fettgehalt [%]	Dioxingehalte	PCB-Gehalte	Dioxine und PCBs	Verhältnis
		Sum WHO-TEQ [ng/kg FS]	SumWHO-TEQ [ng/kg FS]	SumWHO-TEQ [ng/kg FS]	PCB/Dioxin Dioxin=1
OL 1	16,9	0,5236	1,897	2,421	3,6
OL 2	12,52	0,3268	1,464	1,791	4,5
FL 1	15,5	0,4528	2,398	2,851	5,3
FL 2	10,79	0,2855	2,25	2,536	7,9
FL 3	15,6	0,4007	2,684	3,085	6,7
FL 4	10,42	0,4040	2,077	2,481	5,1
WL 2	10,56	0,2267	0,98	1,207	4,3

Abbildung 9:



### Indikator - PCBs

In Deutschland sind für die 6 Indikator- PCB - Verbindungen PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 Höchstmengen im essbaren Anteil von Fischen festgelegt worden. In Tabelle 17 sind die gefundenen mittleren Gehalte der unterschiedlichen Lachsproben aufgeführt. Alle Gehalte liegen deutlich unter den Grenzwerten. Unterschiede zwischen Öko- und Farmlachsen bzw. Wildlachsen sind nicht festzustellen.

Tabelle 17: Mittlere Gehalte an gesetzlich geregelten Indikator- PCBs in Lachsen.  
Angaben in µg/kg Feuchtsubstanz, jeweils n = 5 Fische.

Art	Probe	Fett %	PCB 52	PCB 101	PCB138	PCB 153	PCB 180
<b>Grenzwert</b>	<b>[µg/kg FS]</b>		<b>80</b>	<b>80</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>80</b>
Ökolachs	OL1	15,9	1,25	3,22	8,52	9,63	2,23
Ökolachs	OL2	12,5	1,18	2,74	6,32	7,19	1,58
Farmlachs	FL1	15,5	1,21	3,35	7,57	8,10	1,76
Farmlachs	FL2	10,8	1,10	2,77	5,40	5,97	1,66
Farmlachs	FL3	15,6	1,98	4,04	6,39	6,96	1,89
Farmlachs	FL4	10,4	1,52	3,25	7,04	8,26	1,80
Wildlachs	WL2	10,6	1,25	2,19	4,75	5,55	1,18
<b>Lachse</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>14,1</b>	<b>1,35</b>	<b>3,23</b>	<b>6,84</b>	<b>7,57</b>	<b>1,83</b>

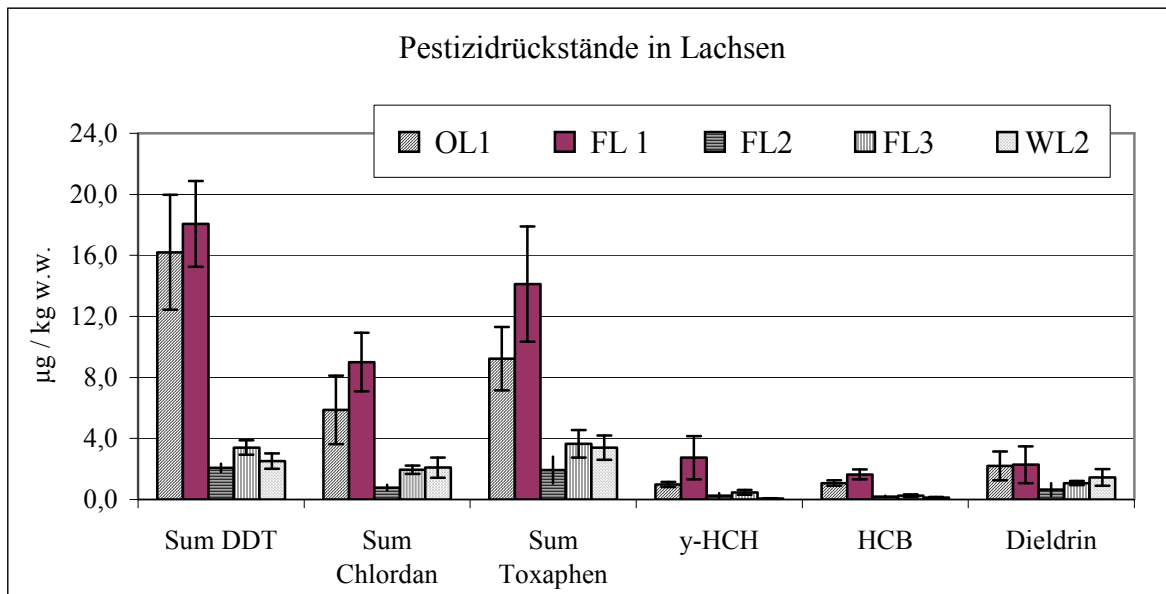
### Chlororganische Pestizide

Es ist bekannt, dass Fische neben den Dioxinen und PCBs noch eine Reihe von persistenten chlororganischen Pestiziden enthalten können. Abbildung 10 zeigt die aktuelle Belastungssituation des essbaren Anteils von Lachsen. Für viele der bestimmten Pestizide sind Höchstmengen in der Rückstandshöchstmengen-Verordnung festgelegt. Im Ergebnis zeigt sich, dass die untersuchten Lachse nur gering belastet waren. Die gefundenen Gehalte an  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, HCB, Summe DDT+Metabolite und Summe der Chlordane schöpfen die erlaubten Höchstmengen nur zu maximal 6 % aus. Die Dieldrin- und Toxaphengehalte liegen bei ca. 1/10 der Grenzwerte.

Die in Abbildung 10 angegebene Summe DDT setzt sich zusammen aus:  $\sum$  p,p'-DDT + o,p'-DDT + p,p'-DDE + o,p'-DDE + p,p'-DDD. Die Summe Chlordan besteht aus:  $\sum$  oxy- + cis- + trans-Chlordan + cis- + trans- Nonachlor und die Summe Toxaphen aus  $\sum$  Parlar 26 + Parlar 52 + Parlar 60.

Abbildung 10 zeigt deutliche Unterschiede in der Höhe der Gehalte zwischen Farmlachsen aus Irland und Norwegen, jedoch keine Unterschiede zwischen ökologisch und konventionell aufgezogenen Fischen. Die Pestizidrückstände in Wildlachsen sind mit den norwegischen Zuchtlachsen vergleichbar.

Abbildung 10:



### 3.1.10 Anorganische Rückstände, Elemente

Die Tabelle 18 zeigt die durchschnittlichen Elementgehalte (mg/kg FS) in den untersuchten Lachsfilets aus Irland und Norwegen der Jahre 2002/03. Es sind die durchschnittlichen Elementgehalte der pro Farm gezogenen Fischproben und die des jeweiligen Futters für Farm- und Biolachse sowie die berechneten Übergangsfaktoren (Verhältnis Konzentration im Futter / Konzentration im Fischfilet) angegeben.

Die in der EG-VO 221/2002 definierten Schwermetallhöchstwerte sind in der letzten Zeile der Tabelle 18 angegeben. Höchstwertüberschreitungen wurden bei den durchschnittlichen Gehalten nicht festgestellt. Eine Einzelprobe der 20 Farmlachse aus Irland (Jahr 2002) überschritt den Höchstwert für Pb mit einem Wert von 0,25 mg/kg FS. Für die Elemente Cd und Hg wurden keine Höchstwertüberschreitungen festgestellt.

#### Bildliche Darstellung der Elementgehalte in Lachsen

In den Abbildungen 11 bis 12 sind die Elementgehalte im Lachsfilet vergleichend dargestellt. Abbildungen 11 und 12 vermitteln einen Eindruck über die Höhe der gemessenen durchschnittlichen Elementgehalte in linearer und logarithmischer Darstellungsweise. Ca gehört auch in den Fischen zu den Mengenelementen und liegt in Übereinstimmung mit Literaturangaben im Bereich von 35 bis 75 mg/kg FS in den Lachskollektiven vor. Die großen Unterschiede (Faktor 2) in den durchschnittlichen Gehalten werden auf Größenbruchstücke zurückgeführt, die inhomogen (d.h. sichtbar) in den einzelnen Fischproben verteilt waren. Bei den Dreifachbestimmungen wurden teilweise Schwankungen von mehr als  $\pm 50\%$  festgestellt. In bezug auf das Element Ca waren die Einzelproben aller Lachskollektive nicht homogen.

Elemente wie As, Fe und Zn wurden im Bereich von 1 bis 5 mg/kg FS in den Fischkollektiven gefunden. Sie sind in der linearen Darstellungsweise gerade noch wahrnehmbar (Abb. 11). Diese Elemente werden auch gut bis befriedigend aus dem Futter aufgenommen (Übergangsfaktoren < 100).

Abb. 12 vergleicht die durchschnittlichen Elementgehalte der verschiedenen Lachskollektive in logarithmischer Darstellung. Jeweils die ersten beiden Säulen repräsentieren die Biolachskollektive aus Irland der Jahre 2002 und 2003. Die beiden folgenden Säulen repräsentieren die beiden Farmlachskollektive aus Irland (2002/2003). Die nächsten beiden Säulen geben die Gehalte in den Wildlachsen aus Irland (2002/2003) wieder, und die beiden Säulen zeigen die durchschnittlichen Gehalte in den Farmlachskollektiven aus Norwegen (Bergen und Tromsø aus 2003).

Die Elemente Hg und Se wurden im Bereich zwischen 10 bis einigen 100 µg /kg FS gemessen. Die durchschnittlichen Hg-Gehalte lagen alle unter 100 µg/kg und die Se-Gehalte alle oberhalb 100 µg/kg. – Von den beiden Elementen ist das Hg das toxikologisch bedeutungsvollere, weil es in Fischen überwiegend in der giftigen organischen Bindungsform (Methyl-Hg) vorliegt. Kürzlich wurde in acht europäischen Ländern und Israel in einer Fall-Kontrollstudie gezeigt, dass der Hg-Gehalt in Fingernägeln direkt mit dem Herzinfarkt Risiko korrelierte. Anhand des Docosahexaensäuregehaltes (C22:6n-3 oder DHA) im Fettgewebe der untersuchten Patienten wurde geschlossen, dass der erhöhte Hg-Gehalt auf einen erhöhten Fischkonsum zurückgeführt werden konnte. Die in diesem Teilprojekt gemessenen durchschnittlichen Hg-Gehalte liegen jedoch meist um einen Faktor 10 bis 50 niedriger als der EG-Höchstwert. Der tägliche Verzehr von 100 g Lachs würde von allen hier erfassten Lachsen im ungünstigsten Fall nur zu einer etwa 3 %igen Auslastung des WHO-Wertes führen (WHO für Hg: 5 µg/kg KG und Woche, davon dürfen 3,3 µg/kg Methyl-Hg sein). Der WHO-Wert gibt an, welche Menge eines Elementes ein Leben lang mit der Nahrung ohne gesundheitliche Folgen aufgenommen werden darf.

Umgekehrt stehen die hohen Se-Gehalte für einen ernährungsphysiologisch hohen Gesundheitswert der Lachse, da bereits der Verzehr von 100g Lachs den minimalen täglichen Selenbedarf des Menschen decken würde (40 bis 70 µg/Tag). In kürzlich durchgeführten Studien wurde beschrieben, dass entgegen früherer Behauptungen, die Se-Gehalte in Fischen (darunter auch Lachs) eine gute Bioverfügbarkeit auch im küchentechnisch verarbeiteten Zustand aufweisen.

Die Elemente Cd, Cr, Ni und Pb wurden überwiegend in Konzentrationsbereichen von unter 10 bis weit unter 1 µg/kg FS gemessen. Aus toxikologischer Sicht sind diese geringen Konzentrationen beim Verzehr von Lachs nicht relevant. Wie oben bereits erwähnt wurden nur in den ersten beiden Bio- und Farmlachskollektiven aus Irland (Jahr 2002) höhere Pb-Gehalte gemessen (Bereich 0,010 bis 0,250 mg). Die Ursache für diese höheren Pb-Gehalte bleibt zunächst unklar. Dagegen wurden im Vergleich zu den Zuchtlachsen höhere Cd-Gehalte (um 1 µg/kg FS) in allen Fischen der beiden Wildlachskollektive aus Irland der Jahre 2002 und 2003 gemessen. Es wird vermutet, dass Wildlachse aufgrund ihres höheren Alters mehr Cd aus dem natürlichen Futter anreichern als Zuchtlachse aus dem künstlichen Futter.

Tabelle 18: Durchschnittliche Elementgehalte im verzehrbaren Anteil von Lachsen unterschiedlicher Provenienz, im Futter sowie berechnete Übergangsfaktoren. Angaben in mg/kg Frischsubstanz.

Probenart / Jahr	Proben-Nr.	Anzahl N	As mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg
Bio-Lachs Irland 02	OL 1.1-20	20	0,98	69,65	0,00013
Bio-Futter Irland 02	BF 1	1	3,24	5152,7	0,09792
Biofutter/BiolachsFS 02	BF1/OL1.1-10		3,32	73,98	753,23
Farmlachs Irland 02	FL 1.1-20	20	0,73	72,66	0,00014
Farm-Futter Irland 02	FF 1	1	4,85	5275,0	0,14990
Farmfutter/FarmlachsFS 02	FF1/FL1.1-20		6,65	72,60	1036,43
Farmlachs Irland 03	FL 4.1-10	10	1,29	53,6	0,00004
Farmlachs NW Bergen 03	FL 2.1-10	10	1,48	40,53	0,000066
Farmlachs NW Tromsö 03	FL 3.1-10	10	1,62	41,02	0,000034
Wildlachs Irland 02	WL 2.1-10	10	0,95	59,96	0,00143
Wildlachs Irland 03	WL 1.1-10	10	0,95	43,46	0,00074
Biolachs Irland 03	OL 2.1-10	10	1,25	38,10	0,000055
Höchst-Wert EG 221/2002					0,05

Probenart / Jahr	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	TS %	Wasser- gehalt %
Bio-Lachs Irland 02	0,0094	1,63	0,0629	0,0060	0,0604	0,242	3,26	31,2	68,8
Bio-Futter Irland 02	1,115	86,9	0,0770	1,0377	0,1542	1,420	143,97		nb
Biofutter/BiolachsFS 02	167,26	53,29	1,22	173,66	2,55	5,87	44,14		
Farmlachs Irland 02	0,0047	1,22	0,0339	0,0050	0,1196	0,188	2,89	30,8	69,2
Farm-Futter Irland 02	1,490	89,0	0,0830	0,6356	0,1381	1,560	198,93		nb
Farmfutter/FarmlachsFS 02	320,02	72,81	2,45	126,76	1,15	8,30	68,83		
Farmlachs Irland 03	0,004	1,43	0,049	0,0033	0,0013	0,271	3,28	29,9	70,1
Farmlachs NW Bergen 03	0,0038	1,23	0,0263	0,0019	0,0031	0,197	3,16	29,6	70,4
Farmlachs NW Tromsö 03	0,0057	1,15	0,0239	0,0110	0,0036	0,165	3,03	32,1	67,9
Wildlachs Irland 02	0,0023	1,73	0,0793	0,0032	0,0058	0,332	3,68	30,6	69,4
Wildlachs Irland 03	0,0038	1,68	0,061	0,0025	0,0031	0,320	3,40	30,2	69,4
Biolachs Irland 03	0,00444	1,12	0,0460	0,0038	0,0016	0,277	3,25	31,1	68,9
Höchst-Wert EG 221/2002			0,5		0,2				

Abbildung 11: Durchschnittliche Elementgehalte im Filet von Lachsen aus Nordeuropa, lineare Skalierung

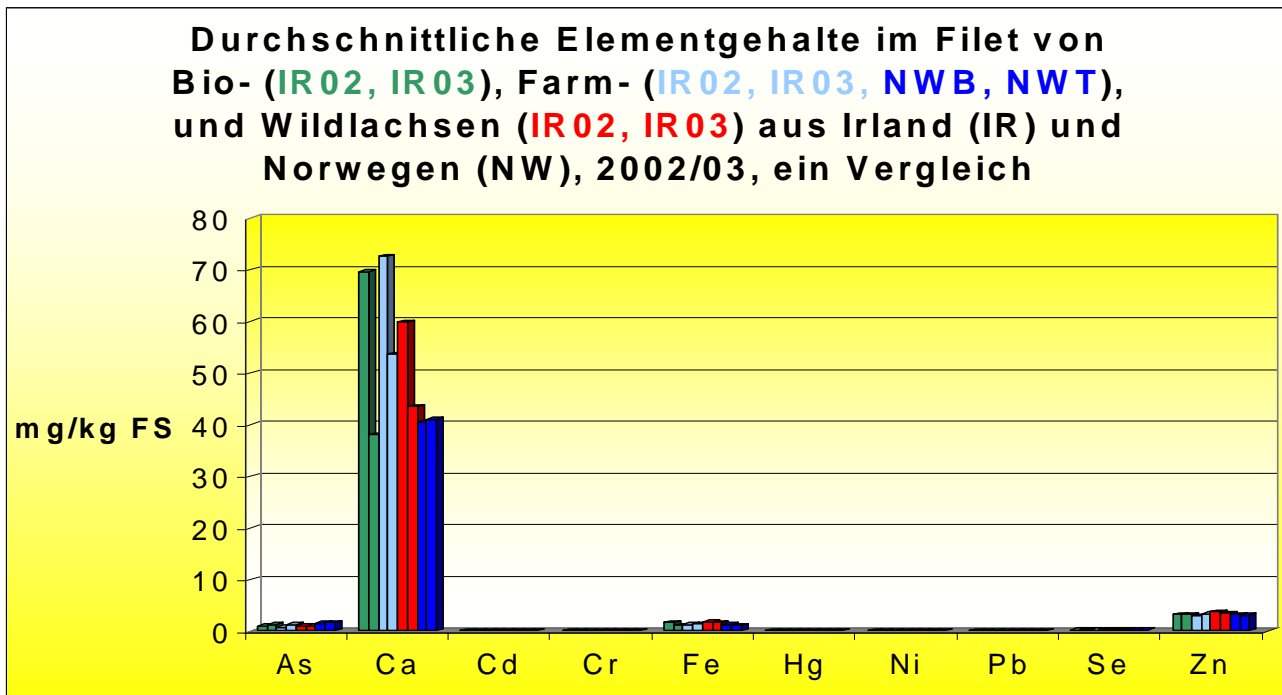
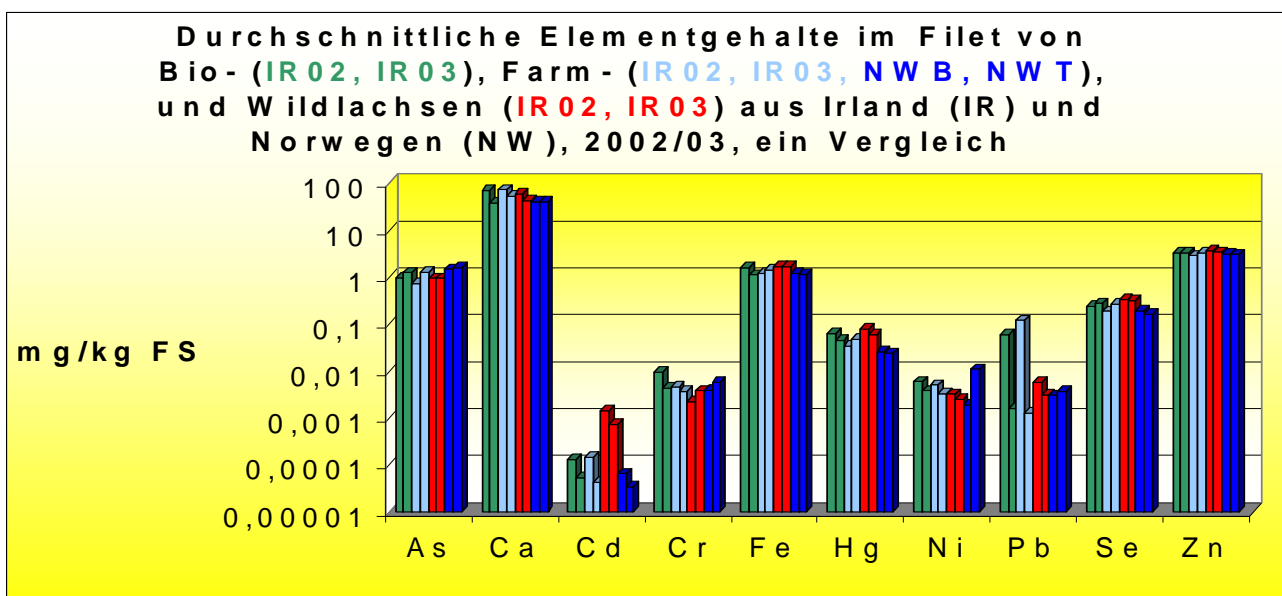
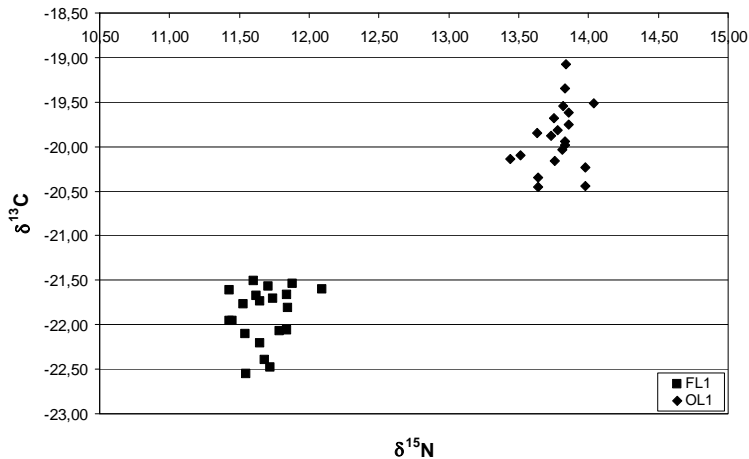


Abbildung 12: Durchschnittliche Elementgehalte im Filet von Lachsen aus Nordeuropa, logarithmische Skalierung



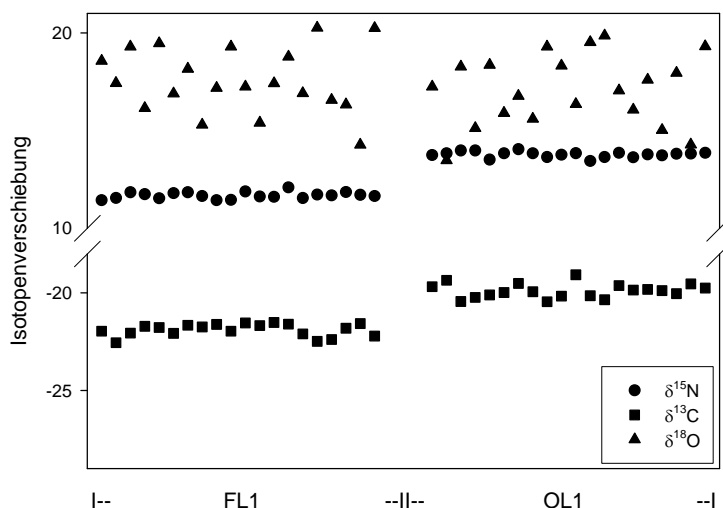
### 3.1.11 Stabile Isotope

Der in der ersten Projektphase (2002) untersuchte Lachs irischer Herkunft umfasste 20 Proben aus ökologischer (OL1) und 20 Proben aus konventioneller Zucht (FL1). Sowohl die Analyse der Stickstoff-Isotope als auch der Kohlenstoff-Isotope ergab einen deutlichen Abstand der Streubereiche beider Gruppen von jeweils über 1 ‰, so dass eine eindeutige Unterscheidung zwischen ökologisch und konventionell erzeugtem Lachs möglich war (Abb. 13-14, Tab. 19).



**Abb. 13:**  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Lachs aus ökologischer (OL1) und konventioneller (FL1) Haltung, Irland 2002

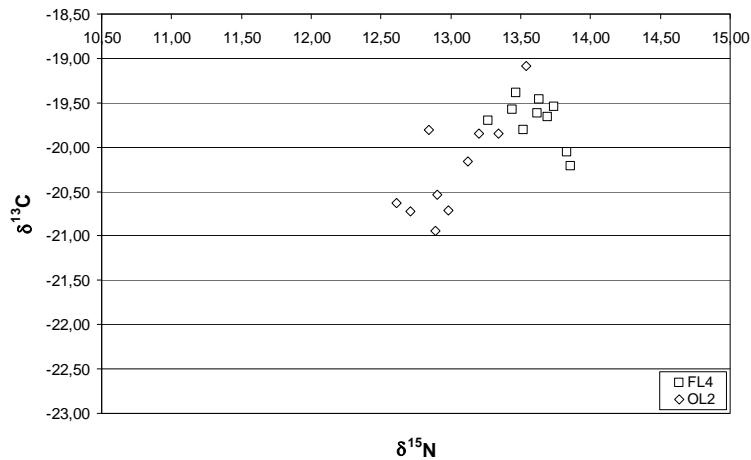
Die Analyse der Sauerstoff-Isotope zeigte innerhalb der Gruppen eine wesentlich größere Streuung, während sich zwischen den Gruppen kein signifikanter Unterschied ergab (Abb. 14). Der Parameter  $\delta^{18}\text{O}$  erwies sich somit als nicht zur Differenzierung geeignet. Die Fraktionierung von Sauerstoff-Isotopen beruht im wesentlichen auf Verdunstungs- und Kondensationsvorgängen des Wassers. Da hiervon in ähnlicher Weise auch die Wasserstoff-Isotope beeinflusst werden, d.h. etwaige Verschiebungen parallel zum Sauerstoff verlaufen, wurde eine Analyse der Wasserstoff-Isotope als nicht sinnvoll erachtet.



**Abb. 14:**  $\delta$ -Werte von Lachs aus ökologischer (OL1) und konventioneller (FL1) Haltung, Irland 2002

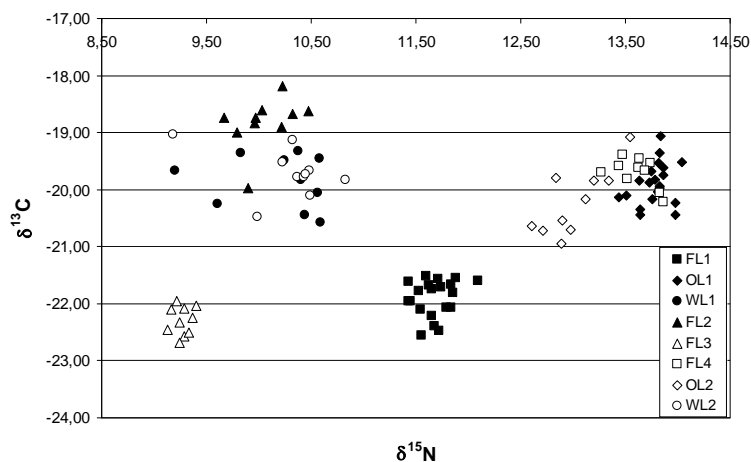
Die weiteren Proben wurden folglich nur auf das Isotopenmuster von Stickstoff und Kohlenstoff untersucht. Der Einsatz statistischer Verfahren oder eines neuronalen Netzwerkes zur Auswertung der Daten war deshalb nicht angezeigt. Im Gegensatz zu 2002 war bei den irischen Proben OL2 (ökologisch) und FL4 (konventionell) aus 2003 nur eine unscharfe Differenzierung zwischen ökologischer und konventioneller Aufzucht möglich (Abb. 15). Noch stärker war allerdings die Überlappung der FL4-Proben mit den OL1-Proben aus 2002, da die konventionellen Proben aus beiden Jahren sich stark unterschieden (Abb. 16).

Aufgrund dieser Variation erlaubt die Analyse der stabilen Isotope also keine Differenzierung zwischen ökologisch und konventionell erzeugtem Lachs.



**Abb. 15:**  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Lachs aus ökologischer (OL2) und konventioneller (FL4) Haltung, Irland 2003

Des weiteren wurden konventionell erzeugte Lachse aus zwei norwegischen Betrieben (FL2, FL3) untersucht. Diese waren sowohl von den irischen Proben, als auch untereinander unterscheidbar (Abb. 16). Allerdings ist das angesichts der Anzahl der beprobten Betriebe nur als Momentaufnahme zu werten, die das seinerzeit verwendete Futter widerspiegelt. Ein Wechsel des Futterlieferanten bzw. der Quelle der Futterbestandteile kann hier unmittelbare Veränderungen bewirken.



**Abb. 16:**  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Lachs, Gesamtüberblick

Dagegen demonstrieren die Ergebnisse der irischen Wildlachse (WL1, WL2) eindrucksvoll, dass bei identischer Nahrungsquelle keine Unterschiede in verschiedenen Lachsbeständen auftreten. Obwohl die Aufwuchsbedingungen in der Freiheit eine größere Variation von Körpergröße bzw. Gewicht mit sich bringen, die sich in einer größeren Streuung der Messwerte innerhalb der Gruppen widerspiegelt, liegen die Ergebnisse aus beiden Jahren im gleichen Messbereich (Abb. 16).

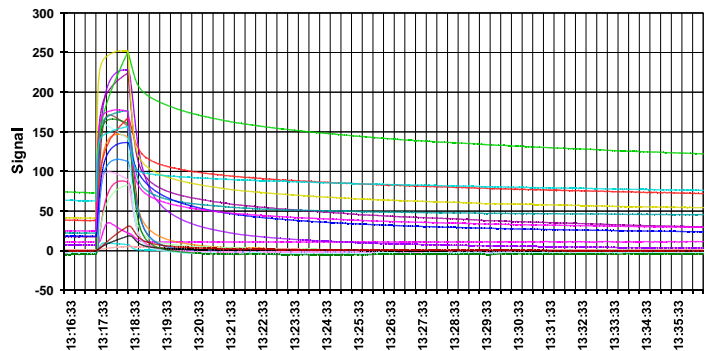


### 3.1.13 Aromaprofil

#### Vorversuche zur Ermittlung der geeigneten Messbedingungen

Als interner Standard wurde eine wässrige Ethanolösung gewählt, die bei jedem Probendurchlauf am Anfang und Ende gemessen wurde. Damit wird es möglich, eine Drift des Sensorsignals in die Berechnungen einzubeziehen. Auch Langzeitverschiebungen können erkannt und berücksichtigt werden.

Abb. 17: Sensorsignale während der Messung einer Lachsprobe



Als qualitatives Auswerteverfahren wurde die Hauptkomponentenanalyse (PCA) gewählt, da möglichst viele Eigenschaften der Proben erfasst werden sollten. In Tabellenform wären die Datensätze kaum überschaubar. Die Hauptkomponentenanalyse ermöglicht es jedoch, die komplexen Daten in einem zweidimensionalen Diagramm darzustellen und dabei möglichst wenig Information zu verlieren.

Verschiedene Temperaturen und Zeiten beeinflussen erwartungsgemäß den Übergang flüchtiger Substanzen in den Luftraum des Probengefäßes und damit auch die Höhe der Signale. Getestet wurden daher neben den oben genannten 30 °C/20 min außerdem 40 °C mit 10minütiger Inkubationszeit. Trennungen von Probengruppen wurden durch diese unterschiedliche Behandlung der Proben weder erreicht noch deutlicher, auch die Streuung der Werte blieb vergleichbar.

Aus diesem Grunde werden nur die Ergebnisse für die Untersuchungen bei 30 °C/20 min dargestellt.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse für die konventionellen Zuchtlachse (FL 1 bis FL 4)

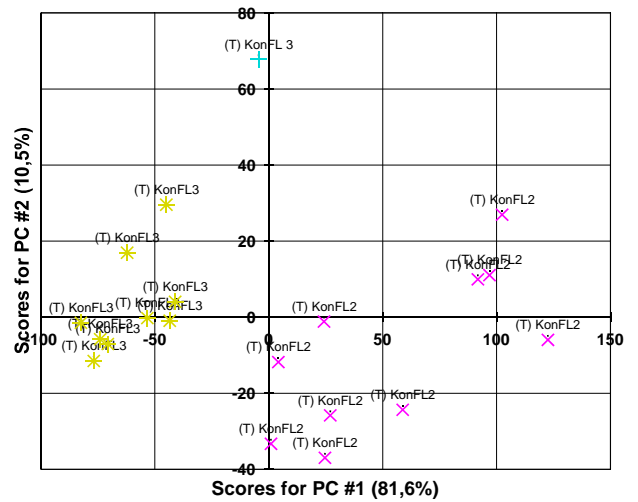
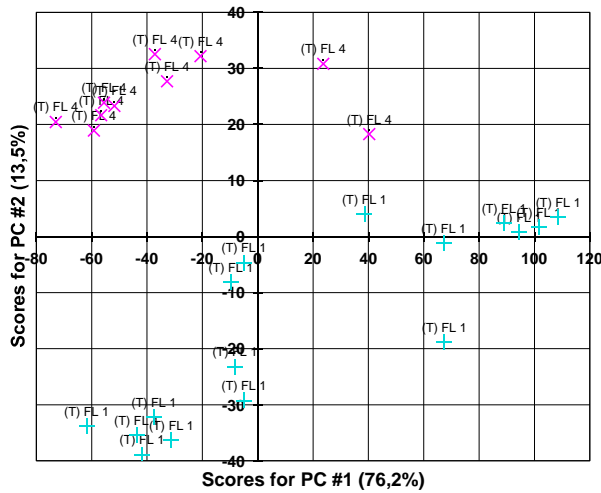
An den Probennahmeterminen wurde von jedem Lachs Muskelfleisch für die elektronische Nase entnommen und feinst zerkleinert. Die Proben wurden am selben bzw. folgenden Tag analysiert (Lagerung im Kühlschrank bei ca. 4 °C).

Die individuellen Aromaprofile der Lachsgruppen FL 1 bis FL 4 zeigen, dass die Lachse innerhalb ihrer Gruppe sehr ähnlich waren (ohne Abb.). In den nachfolgenden Abbildungen sind die Ergebnisse für die Zuchtlachse aus Irland (Abb. 18) und aus Norwegen (Abb. 19) dargestellt.

Abb. 18: Hauptkomponentenanalyse FL 1 (X) und FL 4 (+); Lachse aus Irland

Abb. 19: Hauptkomponentenanalyse FL 2 (X) und FL3 (\*); Lachse aus Norwegen

Inkubationszeit und – temperatur 30°C/ 20 min

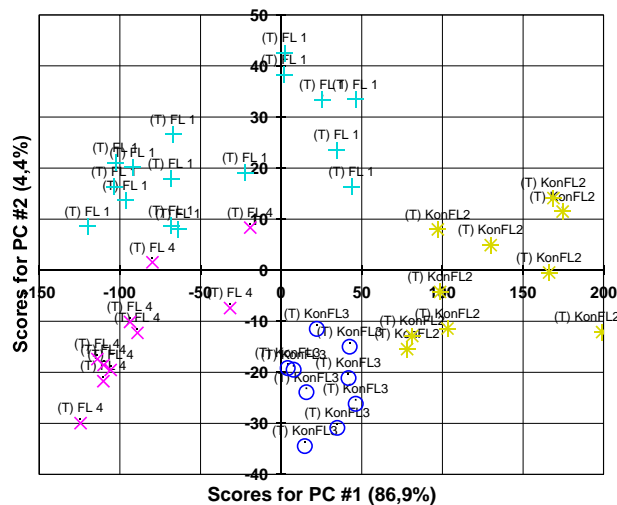


Es besteht eine Gruppierung in den Aromaprofilen der Lachse, die jedoch nicht sehr deutlich ausfällt.

Abb. 20 bestätigt diese Tatsache. Die gemeinsame Auswertung aller Messungen zeigt, dass zwar Unterschiede auch zwischen den Zuchtlachsen FL 1 bis FL 4 bestehen, diese aber wenig ausgeprägt sind. Zusätzlich muss außerdem die Streuung der Werte innerhalb der Gruppen berücksichtigt werden. Insgesamt gibt es keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Aromaprofilen der einzelnen Zuchtlachsgruppen.

Abb. 20: Hauptkomponentenanalyse aller Zuchtlachse, PCA- Plot FL 1 bis FL 4  
Inkubationszeit und – temperatur 30°C/ 20 min

+ : FL 1; \* : FL 2; ○ : FL 3; X : FL 4;



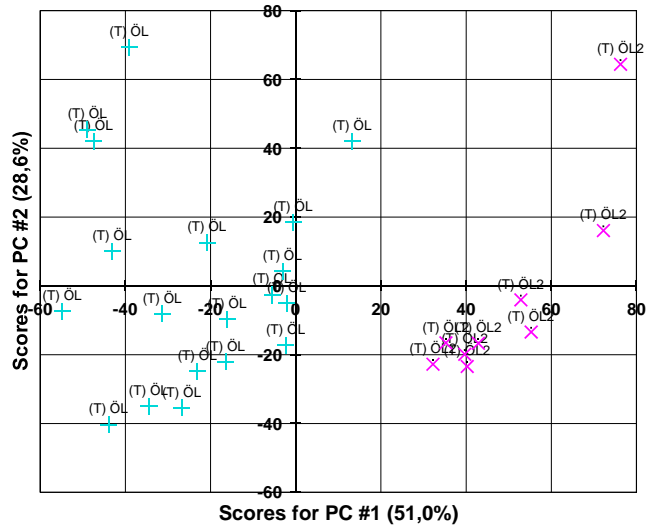
Zusammenfassung der Ergebnisse für die Ökolachse (OL 1 und OL 2)

Die Proben wurden wie die konventionellen Lachse verarbeitet und analysiert. Die Ergebnisse waren vergleichbar. Es wurde auch hier eine Verteilung festgestellt, die zeigt, dass die Lachse

einer Gruppe vergleichbare Aromaprofile hatten. Die Varianzen der Sensoren lagen ebenfalls im Mittel bei rund 10%.

In Abb. 21 sind die Messwerte von OL 1 und OL 2 als PCA-Plot graphisch dargestellt. Die Aromaprofile sind ähnlich, es besteht keine sichere Unterscheidungsmöglichkeit.

Abb. 21: Hauptkomponentenanalyse, PCA-Plot von OL 1 (+) und OL 2 (X)  
Inkubationszeit und – temperatur 30°C/ 20 min

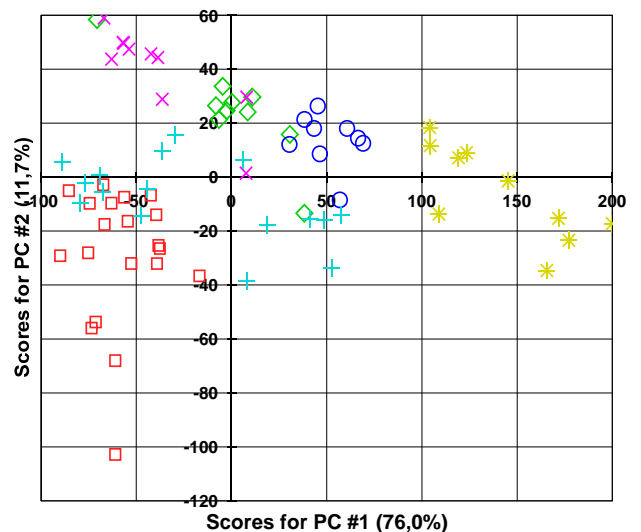
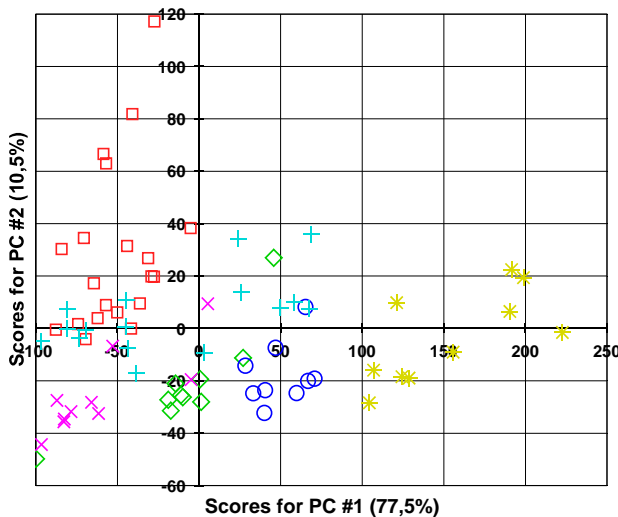


Wie oben dargestellt, sind keine erheblichen Unterschiede innerhalb der Gruppe der Farmlachse einerseits und der Gruppe der Ökolachse andererseits festzustellen. Dies eröffnet die Möglichkeit einer generellen Trennung in „Öko“ und „Nicht-Öko“. Bedingung dafür ist, dass sich die Aromaprofile dieser beiden Gruppen eindeutig unterscheiden.

In den folgenden Abbildungen sind alle Probengruppen zusammengefasst. Die Voraussetzungen für eine Trennung werden nicht erfüllt. Auch unterschiedliche Datenverarbeitungsverfahren bestätigen dieses Ergebnis. Sowohl der PCA-Plot (Abb. 22) als auch die Methode der kleinsten Quadrate (PLS-Plot, Abb. 23) zeigen kaum Unterschiede.

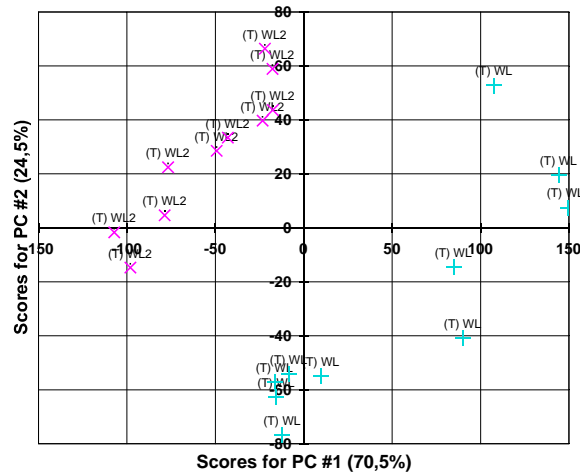
Abb. 22: PCA- Hauptkomponentenanalyse  
OL 1 & 2 und FL 1 bis 4  
Inkubationszeit und – temperatur 30°C/ 20 min; +: FL 1; \*: FL 2; ○: FL 3; X: FL 4; □: OL 1; ◇: OL 2

Abb. 23: PLS- Partial Least Square  
OL 1 & 2 und FL 1 bis 4



Bei WL 1 handelte es sich um tiefgefroren gelieferten Wildlachs. Im Vergleich zu WL 2 streuten die Werte wesentlich stärker (Abb. 24).

Abb. 24: Hauptkomponentenanalyse, PCA-Plot von WL 1 (+) und WL 2 (×); Inkubationszeit und – temperatur 40°C/ 10 min



Auf Grund der besseren Vergleichbarkeit des Ausgangsmaterials wurde WL 2 für den Vergleich mit den anderen Lachsproben herangezogen. In Abb. 25 sind die Ergebnisse für die irischen Farmlachse und den Wildlachs 2 dargestellt, während Abb. 26 den Gesamtplot für alle untersuchten Proben zeigt.

Abb. 25: Hauptkomponentenanalyse, PCA-Plot Plot der irischen Lachse

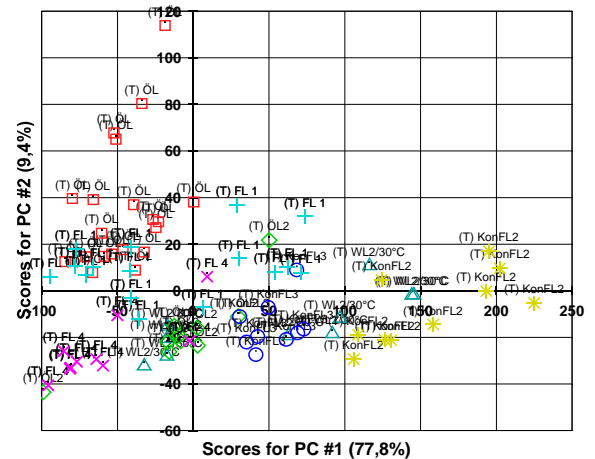
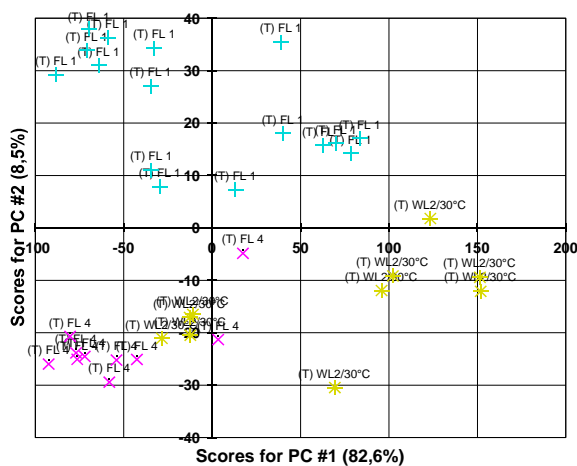
Abb. 26: Hauptkomponentenanalyse, PCA-Plot aller Lachsanalysen

Inkubationszeit und – temperatur 30°C/ 20 min

+: FL 1; × : FL 4; \* : WL 2

+: FL 1; \* : FL 2; ○ : FL 3; × : FL 4;

□ : OL 1; ◇ : OL 2; △ : WL 2



Auch wenn Abb. 25 durchaus eine Gruppierung der irischen Lachse zeigt, hat diese keinerlei richtungsweisenden Charakter. Das Gesamtbild von Abb. 26 bestätigt dies. Eine Ausweitung

des Probenumfangs ergibt, dass die gefundenen Unterschiede zu gering sind, um eine Zuordnung unbekannter Proben zuzulassen.

#### Zusammenfassung:

Die Lachsproben wurden mit der elektronischen Nase mit Analysenparametern untersucht, die sich in Vorversuchen als geeignet erwiesen hatten.

Es konnte jedoch weder mit variierten Inkubationszeiten und -temperaturen noch mit einer Selektion der relevantesten Sensoren auch nur annähernd eine verwertbare Trennung erreicht werden.

Es muss festgestellt werden, dass das Ziel einer objektiven Differenzierung von „Öko“ und „Nichtöko“ nicht erreicht wurde. Die für die Analysen eingesetzte elektronische Nase mit einer Kombination aus MOS und MOSFET Sensoren erwies sich als nicht geeignet, zuverlässige Unterschiede zwischen Farm- und Ökolachs zu erkennen.

Auch Wildlachse konnten mit der elektronischen Nase nicht als eigenständige Produktgruppe erkannt werden.

#### **3.1.14 Bildverarbeitung**

Für die Unterscheidung von Farmlachs, Ökolachs und Wildlachs wurden die Proben wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben miteinander verglichen. Sämtliche Graustufenbilder aller Kanäle wurden zunächst in „Strukturbilder“ auf verschiedenen Skalen transformiert. Die folgenden Abbildungen (27-29) zeigen an jeweils einer Probe Farmlachs (FL), Ökolachs (OL) und Wildlachs (WL) die Strukturbilder für Muskelfleisch bei einer Bestrahlung mit 660 [nm] und 3 Auflösungsstufen. In den Strukturbildern zeigen sich zwar in den Graustufen kaum erkennbare, jedoch messbare Unterschiede in den Ausprägungen der linearen Mikrostrukturen.

Ein Vergleich der Verteilungen von je 10 Proben Farmlachs (Abbildung 30), Ökolachs (Abbildung 31) und Wildlachs (Abbildung 32) zeigen in ihren Mittelwerten und ihren Varianzen große Unterschiede. Während der Wildlachs die ausgeprägtesten Mikrostrukturen zeigt (erkennbar an der Höhe des Maximums mit geringen Varianzen im Vergleich zu FL und OL), zeigen Farmlachs und Ökolachs vergleichsweise eine wenig ausgeprägte und von Einzeltier zu Einzeltier stark variierender Struktur. Eine Trennung von Ökolachs und Farmlachs ist bei 660 [nm] nicht zu erwarten, wohl aber eine Trennung von Wildlachs und Ökolachs und Wildlachs und Farmlachs. Abbildung 33 zeigt die unterschiedlichen Verteilungen (Mittelwerte) für 660 [nm], Abbildung 34 zeigt die unterschiedlichen Verteilungen für 595 [nm].

Für eine bessere Trennung von Lachsen nach Aufzuchtart (FL, OL, WL) wurden die Flächen unter den Verteilungskurven auf 1 normiert. Abbildung 35 zeigt die normierte Verteilung der Mittelwerte für 400 [nm] und 525 [nm] für je 10 Proben. Insgesamt müssen mindestens 4 Wellenlängen und 2 Auflösungsstufen in die Auswertung eingehen, um eine über 80% korrekte Zuordnung eines Spektralbildes zum Lachstyp FL, OL oder WL vornehmen zu können. In Abbildung 10 sind die Verteilungen für 400 [nm] für eine gröberen Auflösungsstufe und damit gröberen Mustern berechnet und zeigen eine leichte Trennung von Farmlachs und Ökolachs und Farmlachs und Wildlachs. Unterschiede zwischen Ökolachs und Wildlachs sind nicht zu sehen

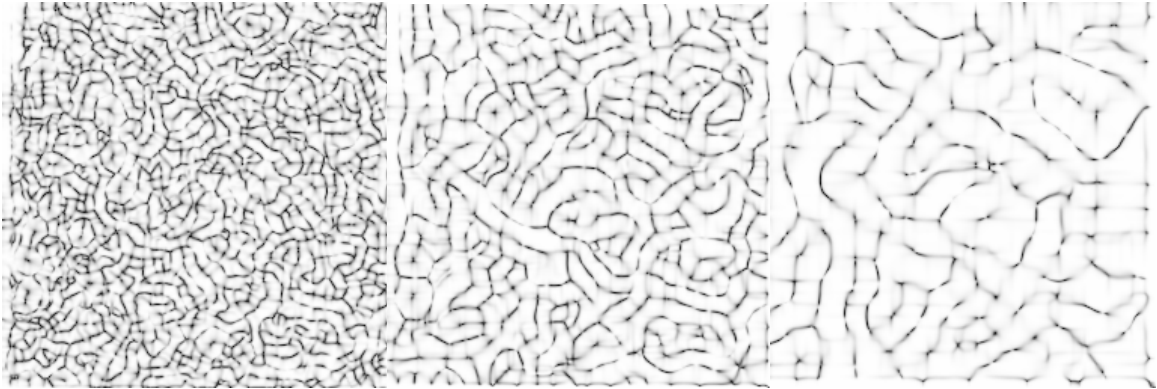


Abbildung 27: Strukturbild von Mikromustern FL 660 [nm]

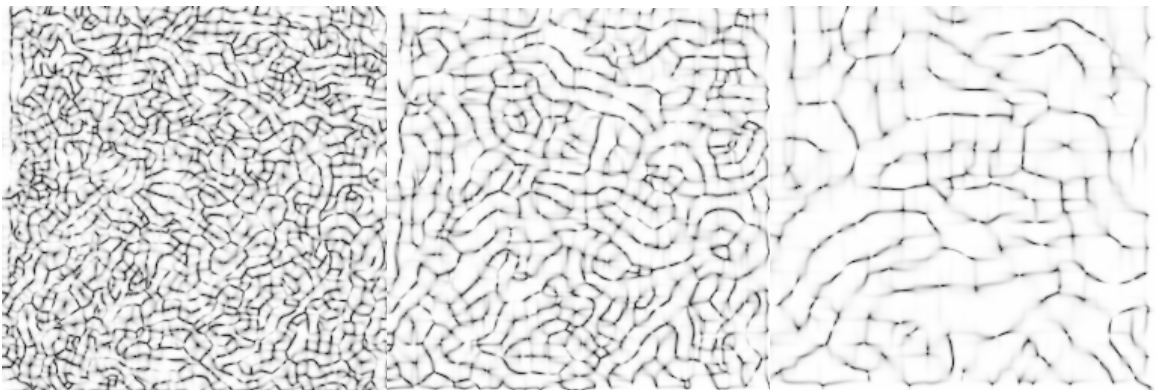


Abbildung 28: Strukturbild von Mikromustern OL 660 [nm]

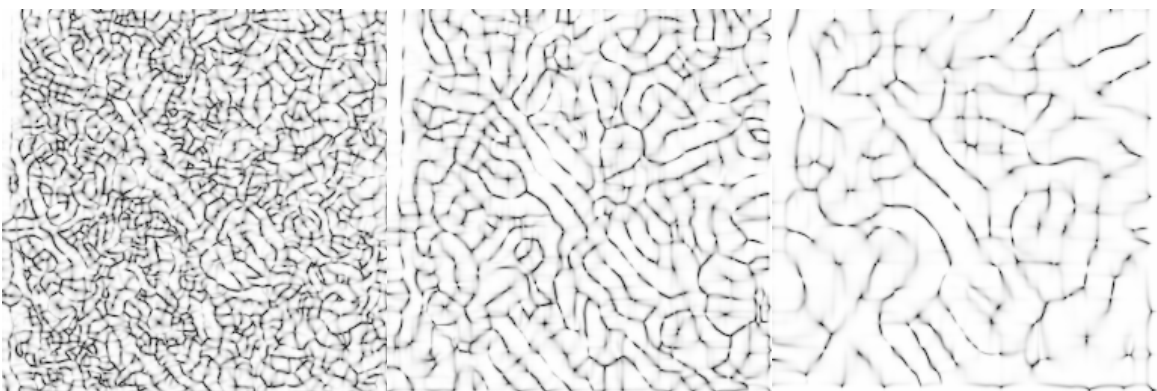


Abbildung 29: Strukturbild von Mikromustern WL 660 [nm]

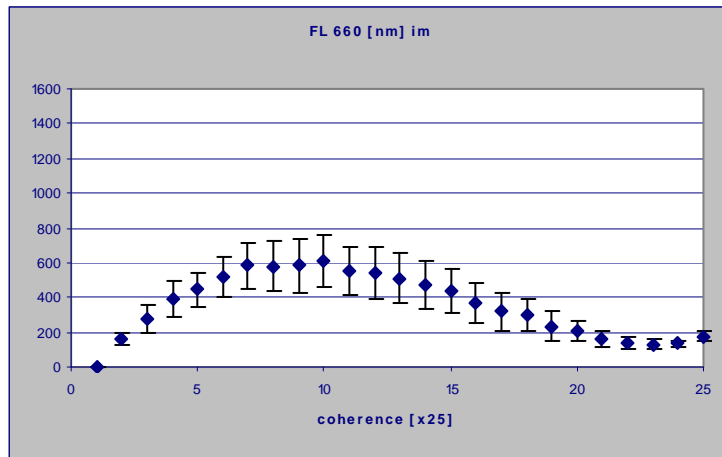


Abbildung 30: Kohärenzverteilung für Farmlachs 660 [nm]

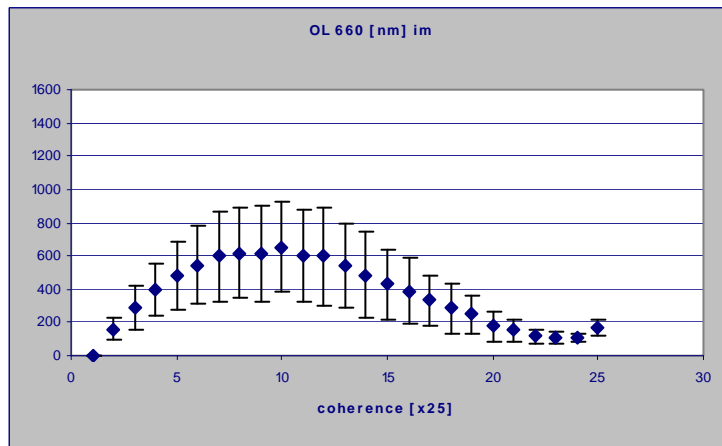


Abbildung 31: Kohärenzverteilung für Ökolachs 660 [nm]

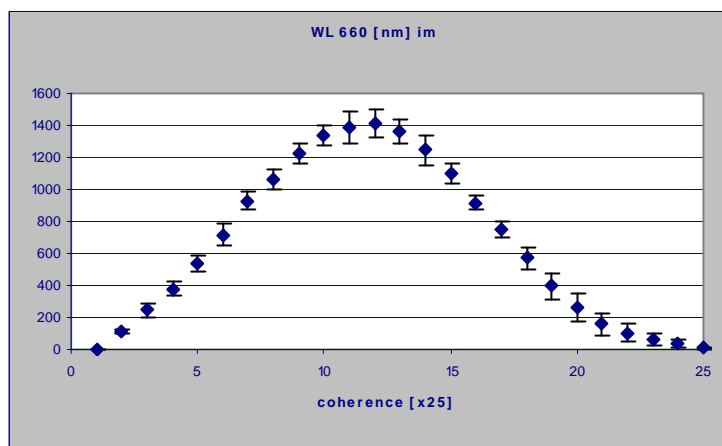


Abbildung 32: Kohärenzverteilung für Wildlachs 660 [nm]

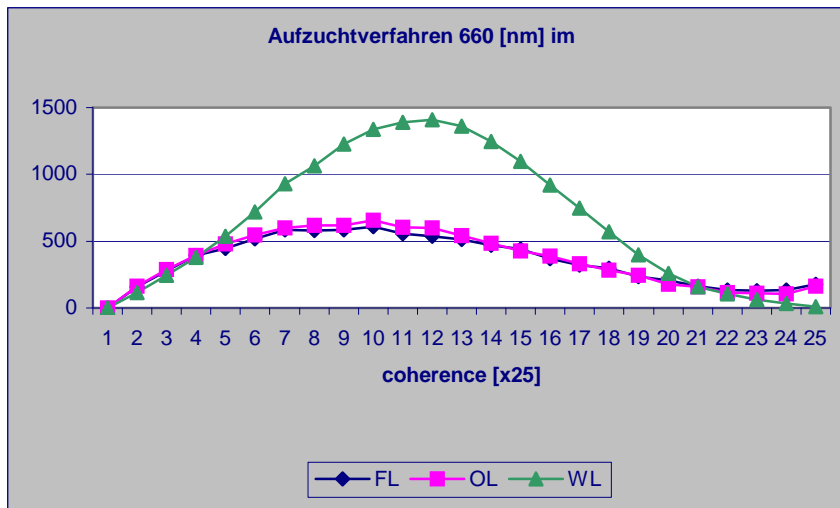


Abbildung 33: Vergleich der Unterschiede zwischen den Kohärenzverteilungen FL, OL, WL 660 [nm]

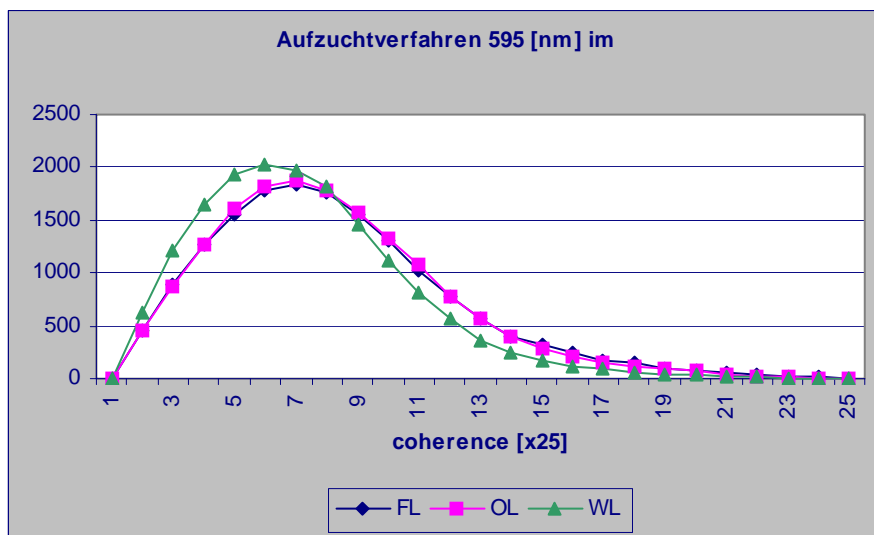


Abbildung 34: Vergleich der Unterschiede zwischen den Kohärenzverteilungen FL, OL, WL 595 [nm]



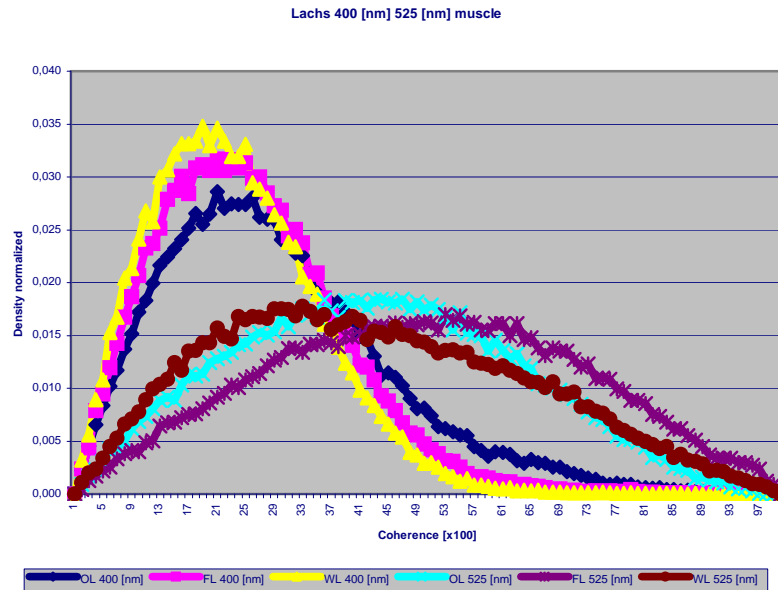


Abbildung 35: Kohärenzverteilungen FL, OL, WL 400 [nm], 525 [nm]

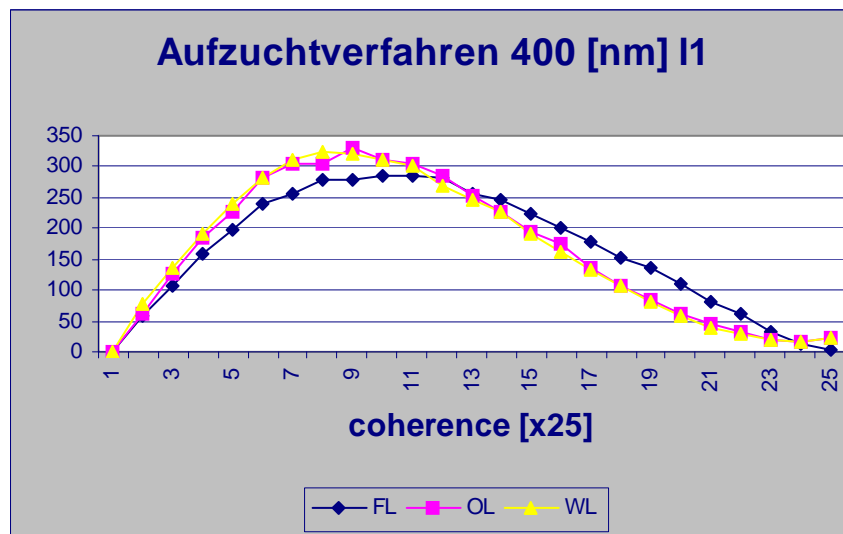


Abbildung 36: Kohärenzverteilungen FL, OL, WL 400 [nm], Auflösung Laplace1

### Zusammenfassung

Die Aufzeichnung von Multispektralbildern vom Muskelfleisch und ihre Auswertung mit Mustererkennungsmethoden lässt eine Trennung von Wildlachs und Nicht-Widlachs zu. Eine zufriedenstellende Trennung von Farmlachs und Ökolachs konnte dagegen nicht erreicht werden. Der Vorteil einer Analyse von Oberflächenmustern liegt in der berührungsfreien und zerstörungsfreien Prüfung des Muskelgewebes in einer vergleichsweise kurzen Zeit.

### 3.2 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Zur Differenzierung von ökologisch- und konventionell gezüchtetem Lachs (kurz als Ökolachs und Farmlachs bezeichnet), wurde eine Vielzahl physikalischer und chemischer Analysen durchgeführt. Die meisten dieser Untersuchungen zeigen zwar, dass Ökolachs aus Irland und Farmlachs aus Irland und Norwegen keine gruppenspezifischen Unterschiede aufwiesen, aber sie lieferten wertvolle Informationen zur Zusammensetzung der Lachsfilets, ihren Gehalten an ungesättigten Fettsäuren und an Vitamin D.

Die erhobenen Daten zu organischen und anorganischen Rückständen, u.a. zu Dioxin und dioxin-ähnlichen PCBs, aktualisieren und erweitern die Kenntnisse auf diesem Gebiet und unterstützen die Arbeiten und Forschungsprogramme des BMVEL und anderer Ministerien (Karl et al., 2002).

Im Rahmen des Projektes wurde mit der Bestimmung der Isomere des Farbstoffes Astaxanthin eine Methode entwickelt, die eine objektive, eindeutige Differenzierung des irischen Ökolachses von Clare-Inland und des Farmlachses aus Irland und anderer Herkunft erlaubt. Das Verfahren beruht letztlich auf der Verwendung der Hefe *Phaffia rhodozyma* als Pigmentquelle bei dem von Naturland zertifizierten Ökolachs.

Es wird vorgeschlagen, diese Methode durch Ringversuche zu validieren, und als amtliche Methode zur Bestimmung der Astaxanthin-Isomere in Lachsen und anderen Salmoniden einzuführen.

Da nicht auszuschließen ist, dass einerseits zukünftig auch Farmlachs mit hefehaltigem Futter gezüchtet wird, und andererseits neue Pigmentquellen, wie die Alge *Haematococcus pluvialis* oder Garnelenmehl, als Farbstofflieferant dienen können, müsste zur Differenzierung von Ökolachs und Farmlachs die Astaxanthin-Bestimmung durch weitere Analysen, beispielsweise durch Ermittlung der Fettsäuremuster und SNIF-NMR (Aursand et al., 2000), ergänzt werden.

Die in dieser Studie gewonnenen Ergebnisse sind auf einem Workshop bereits Vertretern von Behörden, Verbänden, des Handels und der Fischindustrie vorgestellt worden. Sie werden auf weiteren nationalen und internationalen Tagungen präsentiert und in Fachzeitschriften publiziert.

### 4. Zusammenfassung

#### Zielsetzung des Projektes:

Die ökologisch Fischproduktion umfasst z. Zt. die Arten Karpfen, Lachse, Forellen, sowie Meerbrassen und –barsche. Auf dem deutschen Markt werden jährlich mehrere Hundert Tonnen Ökolachs-Erzeugnisse umgesetzt. Den Institutionen der Lebensmittelüberwachung stehen gegenwärtig keine Methoden zur Verfügung, mit denen die Deklaration dieser Ware als Ökolachsprodukt überprüft werden könnte.

**Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung von Analyseverfahren zum Nachweis ökologisch erzeugten Lachses. Das Projekt soll Ergebnisse liefern, die der Verbesserung des Schutzes der Verbraucher vor Täuschung, des redlichen Handels vor Wettbewerbsverzerrungen und der Fische vor nicht-artgerechter Züchtung dienen.**

### Eingesetzte Untersuchungsmethoden:

In einem weitgefassten Untersuchungsprogramm wurden biologische und chemische Methoden, sowie ganzheitliche Verfahren in ihrer Eignung zur Differenzierung ökologisch und konventionell gezüchteter Lachse erprobt. Zum Vergleich wurden auch Wildlachse und einige Lachsfutter analysiert. Probenziehungen fanden in 2002 und 2003 statt; der Ökolachs und Wildlachs stammte aus Irland, Farmlachse sehr guter Qualität wurden aus Irland und Norwegen bezogen. Insgesamt wurden 100 Lachsproben analysiert.

Folgende Methoden kamen zum Einsatz:

- Beurteilung des Ausgangsmaterial (Aussehen, Länge, Gewicht, Kondition)
- DNA-Analyse (Speziesidentifizierung, Populationstrennung)
- Bildverarbeitung (Muskelstruktur)
- Elektronische Nase (Aromaprofil)
- Grundzusammensetzung (Eiweiß, Fett, Mineralien)
- Bestimmung von Metaboliten (Amine, L-Milchsäure, Kohlenhydrat)
- Gaschromatographische Analyse des Fettsäurespektrums
- Stabil-Isotopen-Analyse (15-N, 13-C)
- Carotinoid-Analyse (Gehalte an Canthaxanthin, Astaxanthin-Isomere)
- Bestimmung von ca. 50 organischen Rückständen
- Bestimmung von Elementen und anorganischen Rückständen

### Die wichtigsten Ergebnisse in Kürze:

- Die Farmlachse waren insgesamt etwas schlanker als die Ökolachse
- Alle Lachsproben gehörten zur Spezies *Salmo salar*, Hybride wurden nicht gefunden
- Es gab keine Hinweise darauf, dass Ökolachs aus bestimmten Populationen stammte
- Der Fettgehalt der Filets (ohne Bauchlappen) von Ökolachs und Farmlachs lag im gleichen Bereich (12-16 %), auffallend waren die teilweise hohen Schwankungen in den fettgehalten der Ökolachse (9-21 %)
- Die Bestimmung des Aromaprofils, der Fettsäuremuster sowie der Metaboliten und Stressparameter erlaubte keine Differenzierung von Farm- und Ökolachs
- Mit Hilfe der Bildverarbeitung konnte zwar Wildlachs von Öko- und Farmlachs unterschieden werden, aber eine Differenzierung der beiden Aufzuchtformen war nicht möglich
- Die Stabil-Isotopen-Analyse (15-N und 13-C) ergab Verteilungsmuster für Wild-, Farm- und Ökolachs, sich überlappten. Eine anfänglich vermutete Differenzierungsmöglichkeit ließ sich mit zunehmender Probenzahl nicht aufrechterhalten
- Während in Wild- und Ökolachsen höchstens Spuren von Canthaxanthin enthalten waren, konnten in den konventionell gefarmten Lachsen deutlich höhere Canthaxanthinwerte ermittelt werden.
- Ökologisch aufgezogene, konventionell gefarmte und wild lebende Lachse waren an Hand ihres Astaxanthin-Isomerenmusters deutlich zu unterscheiden. In den **Ökolachsen** war nahezu ausschließlich das **(3R, 3'R)**-Isomere nachzuweisen. Das Futter dieser Tiere enthielt offensichtlich die Hefe *Phaffia rhodozyma* als Pigmentquelle. In den **konventionell** aufgezogenen Lachsen hingegen überwog stets die **meso**-Form, was auf die Verwendung von synthetischem Astaxanthin im Futter hindeutet. Bei den **Wildlachsen** war überwiegend das **(3S, 3'S)**-Isomere nachzuweisen.
- Es wurden eine Reihe chlororganischer Pestizide, 6 Indikator PCB-Verbindungen, 12 dioxinähnliche PCB und 17 Dibenzodioxin- bzw. Dibenzofuran-Kongenere gemessen.

- Auch die Messung von 10 Elementen ergab keine Hinweise auf Differenzierungsmöglichkeiten von Öko-, Farm- und Wildlachs. Die Gehalte an Arsen, Cadmium, Blei und Quecksilber schöpften die gesetzlichen Höchstmengen nur zu einem geringen Prozentsatz aus

## 5. Geplante und erreichte Ziele sowie zukünftiger Forschungsbedarf

Das wesentliche Ziel dieses Projektes bestand in der Entwicklung von Analysenverfahren zum Nachweis ökologisch erzeugten Lachses. Das Projekt sollte Ergebnisse liefern, die der Verbesserung des Schutzes der Verbraucher vor Täuschung, des redlichen Handels vor Wettbewerbsverzerrungen und der Fische vor nicht-artgerechter Züchtung dienen.

Das Hauptziel des Projektes wurde durch die Entwicklung und erfolgreiche Anwendung der Analytik zur Bestimmung der Astaxanthin-Isomere erreicht. Mit dieser Methode ist es möglich, Ökolachs, der mit Pigmenten aus der *Phaffia*-Hefe gefüttert wurde, zu identifizieren. Der Nutzen dieses Verfahrens wird allerdings dadurch eingeschränkt, dass es die zur Zeit einzige Methode zur Differenzierung von Öko- und Farmlachs darstellt. Farmlachs, der wie Ökolachs gefüttert wird, würde auch fälschlicherweise als Ökolachs identifiziert.

Die im Projektantrag geplante Verknüpfung aller Analysendaten durch ein neuronales Netz konnte aus Zeitgründen noch nicht durchgeführt werden. Die erforderlichen Arbeiten werden aber nach Abschluß des Projektes durchgeführt, wenn auch, aufgrund fehlender Projektmittel, mit geringerer Intensität. Möglicherweise liefern die Ergebnisse dieser statistischen Auswertung zusätzliche Informationen für die Unterscheidungsmöglichkeiten von Farm- und Ökolachs.

Bedingt durch die relativ kurze Laufzeit des Projektes konnten viele Fragestellungen nicht im gebotenen Umfang bearbeitet werden. Die Studie musste aus Zeit- und Kostengründen auf Ökolachs einer Herkunft (Clare Island, Irland) beschränkt werden. Inzwischen sind jedoch auch Ökolachserzeugnisse aus Schottland auf dem Markt, die nach anderen Richtlinien (Soil Association) als der irische Lachs (Naturland) gezüchtet werden.

Neue, hier erstmals zur Untersuchung von Lachserzeugnissen eingesetzte Methoden, wie die Carotinoid-Analyse, die Erfassung des Aromaprofils mit der elektronischen Nase, die Stabil-Isotopen-Analyse und die Bildverarbeitung, sollten noch eingehender auf ihre Verwendungsfähigkeit geprüft und ggf. optimiert werden. Auch die Bestimmung des Redoxpotentials sollte zur Differenzierung von Öko- und Farmlachs erprobt werden.

Zwei wichtige Aspekte der Ökolachserzeugung konnten in diesem Projekt nicht näher betrachtet werden: der sicherlich sehr stressreiche Ernte- und Schlachtvorgang, sowie die Qualität der Produkte. Zur Verbesserung der Akzeptanz von Ökofisch sollten man diesen Problembereichen verstärkte Aufmerksamkeit widmen.

## 6. Literatur:

- Ackman, R.G., Takeuchi, T.: Comparison of fatty acids and lipids of smolting hatchery-fed and wild Atlantic salmon *Salmo salar*. *Lipids* **21**, 117-120 (1986).
- Alder, L., Beck, H., Khandker, S., Karl, H., Lehmann, I.: Levels of toxaphene indicator compounds in fish. *Chemosphere* **34**, 1389-1400 (1997).
- Anonym: Fettsäuremethylierung. DGF-Einheitsmethode C-VI 11d (1998).
- Anonym: Gaschromatographische Bestimmung der Fettsäuremethylester. DGF-Einheitsmethode C-VI 10a (2000).
- Aursand, M., Mabon, F., and Martin, G.J.: Characterization of farmed and wild salmon (*Salmo salar*) by a combined use of compositional and isotopic analyses. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77**, 659-666 (2000).
- Berglund, O., Larsson, P., Broman, D.: Organochlorine accumulation and stable isotope ratios in an Atlantic salmon (*Salmo salar*) population from the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.* **281**, 141-151 (2001).
- Bligh, E.G., Dyer, W.J.: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **37**, 911-917 (1959).
- Bossier, P.: Authentication of seafood products by DNA patterns. *J. Food Sci.* **64**, 189-193 (1999).
- Brim, M.S., Alam, S.K., Jenkins, L.G.: Organochlorine pesticides and heavy metals in muscle and ovaries in gulf coast striped bass (*Morone saxatilis*) from the Apalachicola river, Florida, USA. *J. Environ. Sci. Health* **36**, 15-27.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F.: Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* **28**, 350-356.
- Einen, O., Thomassen, M.S.: Starvation prior to slaughter in Atlantic salmon (*Salmo salar*)-II. White muscle composition and evaluation of freshness, texture and colour characteristics in raw and cooked fillets. *Aquaculture* **169**, 37-53 (1998).
- Edwards, J.W., Edyvane, K.S., Boxall, V.A., Hamann, M., Soole, K.L.: Metal levels in saxon and marine fish flesh near industrial and metropolitan centres in South Australia. *Marine Pollution Bull.* **42**, 389-396.
- Gardner, J.W., Bartlett, P.N.: *Electronic Noses Principles and Applications*. Oxford University Press, New York (1999).
- George, R., Bhopal, R.: Fat composition of free living and farmed sea species: implications for human diet and sea-farming techniques. *Brit. Food J.* **97**, 19-22.
- Graham, D., Barrett, A.: *Knowledge-Based Image Processing Systems*, Springer, London, 133-138 (1997).
- Gunasekaran, S., Irudayaraj, J.: *Optical Methods: Visible, NIR and FTIR Spectroscopy*; in: *Nondestructive Food Evaluation*, Marcel Dekker, New York, 1-37 (2001).
- Hansen, M.M. et al. : Assigning individual fish to populations using microsatellite DNA markers. *Fish and Fisheries* **2**, 93-112 (2001).
- Hold, G.L. et al.: Validation of a PCR-RFLPbased method for the identification of salmon species in food products. *Eur. Food Res. Technol.* **212**, 385-389 (2001).
- Jähne, B.: *Handbook of Digital Image Processing for Scientific Applications*, CRC Press, Boca Raton (1997).
- Karl, H., Kuhlmann, H., Oetjen, K.: Transfer of toxaphene and chlordane into farmed rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*, via feed. *Aquaculture Research* **33**, 925-932 (2002a).

- Karl, H., Ruoff, U., Blüthgen, A.: Levels of dioxin in fish and fishery products on the German market. *Chemosphere* **49**, 765-773 (2002b).
- Kroeger, M.: Qualitätskontrolle von Fischfilets durch Klassifikation von Oberflächenmustern. In: *Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft*, Bornimer Agrartechnische Berichte, Gartenbautechnische Informationen, ITG-Heft 53, Universität Hannover, 2670-2680 (2001).
- Kroeger, M., Schubring, R.: Recognition of fish species by surface pattern classification of skinned fillets. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **97**, 216-221.
- Kroeger, M.: Image Analysis for Monitoring the Quality of Fish. *Quality of Fish from Catch to Consumer*, Lutén, J.B., Oehlenschläger, J., Olafsdóttir, G., eds. Wageningen Academic Publishers, Wageningen (2003), 211-223
- Knox, D. et al.: Genotyping of archival Atlantic salmon scales from northern Quebec and West Greenland using novel PCR primers for degraded mt DNA. *J. Fish Biol.* **60**, 266-270 (2002).
- Lura, H., Saegrov, H.: A method of separating farmed and wild Atlantic salmon (*Salmo salar*) based on different ratios of optical isomers of astaxanthin. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **48**, 429-433 (1991).
- Mackie, I.M.: Methods of identifying species of raw and processed fish; In: *Fish Processing Technology*, 2<sup>nd</sup> ed., Hall, G.M. (ed), Blackie Academic & Professional, London, 160-199 (1997).
- Massen, R.: The multisensor camera for industrial vision application; In: *Handbook of Computer Vision and Applications*, Academic Press, San Diego, 425-437 (1999).
- McConnell, S., Hamilton, L., Morris, D., Cook, D., Paquet, D., Bentzen, P., Wright, J.: Isolation of salmonid microsatellite loci and their application to the population genetics of Canadian east coast stocks of Atlantic salmon. *Aquaculture* **137**, 19-30 (1995).
- Meisel, H., Lorenzen, P.Chr., Martin, D., and Schlimme, E.: Chemometric identification of butter type by analysis of compositional parameters with neural networks. *Nahrung/Food* **41**, 75-80 (1997)
- Oehlenschläger, J.: WEFTA interlaboratory comparison on nitrogen determination by Kjeldahl digestion in fishery products and standard substances. *Inf. Fischwirt.* **44**, 31-37 (1997).
- Oetjen, K., Karl, H.: Improvement of gas chromatographic determination methods of volatile amines in fish and fishery products. *Deutsche Lebensmittelrundschau* **95**, 403- 407 (1999).
- Oetjen, K., Karl, H.: Levels of toxaphene indicator compounds in fish meal, fish oil and fish feed. *Chemosphere* **37**, 1-11 (1998).
- Olafsdóttir, G., Högnadóttir, A., Martinsdóttir, E.: Application of gas sensors to evaluate freshness and spoilage of various seafoods. In: *Methods to Determine the Freshness of Fish in Research and Industry*, Proceedings of the final meeting of the Concerted Action "Evaluation of Fish Freshness" AIR3 CT94 2283. Nantes (1997).
- O'Reilly, P.T., Hamilton, L.C., Mc Connell, S.K., Wright, J.M.: Rapid analysis of genetic variation in Atlantic salmon (*Salmo salar*) by PCR multiplexing of dinucleotide and tetranucleotide microsatellites. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **53**, 2292-2298 (1996).
- Primmer, C.R., Koskinen, M.T., Piironen, J.: The one that did not get away: individual assignment using microsatellite data detects a case of fishing competition fraud. *Proc. R. Soc. Lond. B* **267**, 1699-1704 (2000)
- Rehbein, H.: Identification of the fish species processed to cold-smoked salmon and salmon caviar. 32<sup>nd</sup> Annual Meeting of WEFTA, Galway, Ireland, 12.-15.05.2002.
- Rehbein, H., Kress, G., Schmidt, T.: Application of PCR-SSCP to species identification of fishery products. *J. Sci. Food Agric.* **74**, 35-41 (1997).
- Roose et al.: PCB in cod (*Gadus morhua*), flounder (*Platichthys flesus*), blue mussel (*Mytilus edulis*) and brown shrimp (*Crangon crangon*) from the Belgian continental shelf: relation to biological parameters and trend analysis. *Chemosphere* **37**, 2199-2210.

Siegmund, B., Pfannhauser, W.: Die elektronische Nase-eine neue Technik in der Lebensmittelsensorik. Ernährung **22**, 154-157 (1998).

Skjervold, P.O., Fjaera, S.O., Ostby, P.B., Einen, O.: Live-chilling and crowding stress before slaughter of Atlantic salmon (*Salmo salar*). Aquaculture **192**, 265-280 (2001).

Slettan, A., Olsaker, I., Lie, O.: Atlantic salmon, *Salmo salar*, microsatellites at the SSOSL25, SSOSL85, SSOSL 311, SSOSL417 loci. Animal Genetics **26**, 281-282 (1995).

Smedes, F.: Determination of total lipid using non-chlorinated solvents. Analyst **124**, 1711-1718 (1999).

Turujman, S.A., Wamer, W.G., Wei, R.R., Albrecht, R.H.: Rapid liquid chromatographic method to distinguish wild salmon from aquacultured salmon fed synthetic astaxanthin. J. AOAC Intern. **80**, 622-632 (1997).

Van Vliet, T., Katan, M.B.: Lower ratio of n-3 to n-6 fatty acids in cultured than in wildfish. Am. J. Clin. Nutr. **51**, 1-2 (1990).

# Inhaltsverzeichnis

1. Ziele und Aufgaben des Projektes	2
2. Material und Methoden	10
3. Ergebnisse	16
4. Zusammenfassung	49
5. Geplante und erreichte Ziele sowie zukünftiger Forschungsbedarf	51
6. Literatur	52

Anlage 1: Reisebericht Irland

Anlage 2: Reisebericht Norwegen

Anlage 3: Schlussbericht der BAfM, Kiel

Anlage 4: Schlussbericht der BAGKF, Detmold

Anlage 5: Schlussbericht der BAFF, Kulmbach



# Anlage 1

**Bundforschungsanstalt für Fischerei**  
**Institut für Fischereitechnik und Fischqualität**  
Palmaille 9, D-22767 Hamburg

## **Besichtigung der irischen Lachsindustrie**

Teilnehmer: Dr. H. Karl, Prof. Dr. J. Oehlenschläger

Zeitpunkt der Reise: 11.08.02 – 17.08.02

### Überblick

Im Rahmen des Projektes ÖKOFINA wurde die Lachsindustrie (Futter, Biologie, Hatcheries, Sea farming, Verarbeitung) an der Westküste Irlands besichtigt.

Das Programm wurde ausgearbeitet mit Hilfe der Irish Seafood Producers Group (ISPG), der Fa. Aran Salmon Feinkost GmbH und dem Irish Sea Fisheries Board (BIM). Ein Repräsentant des BIM (BIM Deutschland, Düsseldorf) begleitete die Reise.

Das ISPG ist Irlands führender Lieferant von Zuchtlachsen. Die Organisation ist eine Kooperative verschiedener Hatcheries, Lachsfarmen und Verarbeitungsbetriebe und vertreibt ca. 70 % der irischen Lachsproduktion. Abbildung 1 zeigt die unter ISPG organisierten Betriebe. Die sechzehn Erzeuger, die sich zur ISPG-Gruppe zusammengeschlossen haben, vertreten Meeresfarmen an der irischen Atlantikküste von Donegal im Norden bis nach Cork im Süden.

Die Fa. Aran Salmon GmbH ist die deutsche Vertriebsgesellschaft des irischen Biolachses und das BIM ist eine staatliche Einrichtung zur Beratung und Unterstützung der irischen Fischwirtschaft.

Der einwöchige Aufenthalt ermöglichte einen detaillierten Einblick in die verschiedenen Bereiche der irischen Lachsproduktion.

Es wurde die vollständige Produktionskette besichtigt:

- die Aufzucht der Smolts (kleine Lachse < 40 g) in den Aufzuchtstationen (Hatcheries),
- die Aufwuchsbedingungen von Bio- und anderen Farmlachsen in den Netzkäfigen an der irischen Westküste
- die Salmon Research Agency (Informationen über die Biologie der irischen Wildlachspopulation)
- die Herstellung der jeweils eingesetzten Lachsfutter im Futtermittelwerk Trouw
- die Ernte und Schlachtung der Lachse vor Ort

und die Weiterverarbeitung bis zur Verpackung für den Export in einem der zugelassenen Betriebe.

Zusätzlich konnten zahlreiche Informationen zur Situation des Wildlachsbestandes in Irland erhalten werden.

### Die irische Farmlachsproduktion in Zahlen:

Die irische Lachsproduktion beträgt ca. 25000 t/a, davon werden ca. 2000t/a nach Deutschland exportiert.

Die irische Biolachsproduktion beträgt ca. 1500 t/a, davon gehen ca. 500 – 600 t/a nach Deutschland, der Rest nach Frankreich.

Der Gesamtexport an Lachsen nach Deutschland betrug 2001 ca. 108 000 t, d.h. der irische Anteil liegt bei 2 % und der Anteil des Biolachses bei 0,6 %.

Abbildung 1:

**ISPG HATCHERIES, FARMS AND PACKING STATIONS**

<b>PROCESSING REF</b> <i>(EU Approval as indicated on the box label and invoices)</i>	<b>FARM REF</b> <i>*(Code) as indicated on the box label</i>	<b>HATCHERY</b>
<b>Marine Harvest Ireland</b> <i>EU Approval: IRL3DL0011</i>	Swilly (SWI) Millstone (MIL) Moross (MOR) Cranford (CRA) Kindrum (KND) Milford (MLF) Clare Island Seafarm (CLA)	Kindrum Pettigoe Atlan, Kilcarra
<b>Curraun Fisheries</b> <i>EU Approval: IRL3M00006</i>	Curraun Fisheries (CUR) Seastream TROUT (CUR)	Cloonee
<b>Kilkerrin Salmon</b> <i>EU Approval: IRL3GY0010</i>	Mannin Bay Salmon (MAN) Emerald Fisheries (EME) Cuigeal Seafarm (CUI) TBAT (ATL) Golam (GOL) Eisc Ui Fhlahartha (EUF) Inisbarra (INI) Muiracmhaini (MGT) Muirgheal (MUR) Killary Salmon (KIL)	Lough Beaghcauneen Derrylee Holdings Poulaphoucca Lough Fee Lough Allen Poulmounty Lough Fadda Derryclare Marine Harvest Ireland
<b>Gaelic Ard</b> <i>EU Approval: IRL3GY0002</i>	Gaelic Leitimullen (GAL) Gaelic LeitirArd (LET) Gaelic Sealax (SEA) Gaelic Tully (TUL) Gaelic Saltpoint (SAL)	Derryclare Lough Allen Lough Fee
<b>Castletownbere</b> <i>EU Approval: IRL3CK0008</i>	Beara Salmon Deenish (DEE) Beara Salmon Roancarrig (ROA) Beara Salmon Kealincha (KEA)	Carrigadrohid Lough Allen

### Aufzucht der Smolts für Farm- und Biolachse:

Die Aufzucht der Lachse bis zum Aussetzen in die Netzkäfige erfolgt in verschiedenen Hatcheries in Küstennähe. Bis zur Aufnahme des ersten Pelletfutters (0,9 mm) erhalten alle Jungfische das gleiche Futter, danach wird für Biolachse ein Extrafutter eingesetzt. Kurz vor der Überführung in die Netzkäfige werden alle Smolts gegen Vibrio und Furunkulose geimpft. Nach 2 Jahren haben die Lachse ein Gewicht von 80 g erreicht und werden zu den Netzkäfigen gebracht. Die Umsetzung erfolgt meist im März/April. Alle in Irland produzierten Farmlachse stammen ursprünglich vom Fanah-Movi-Stock ab. Die Smolts werden an viele Länder und auch nach Chile verkauft.

### Aufzucht von Wildlachsen:

Zur Erhöhung der Wildlachspopulation in den Flüssen wird in Irland ein Stock-enhancement Programm durchgeführt. Hierzu werden die Wildlachse kurz vor dem Ablaichen gefangen, abgestreift und die Brut in Hatcheries aufgezogen. Vor dem Aussetzen der Smolts in die Flüsse werden alle Tiere markiert. In einigen Flüssen hat man Lachsfallen installiert, die es ermöglichen, alle zum Laichen aufsteigenden Tiere zu vermessen und zu identifizieren. Dadurch erhält man Aufschlüsse über die Sterblichkeit und über das Verhältnis von Wildlachs zu Zuchtlachs. Auch Vermischungen mit aus Farmen entwichenen Zuchtlachsen können erfasst werden.

### Aufzuchtbedingungen von Farm- und Biolachsen an der Westküste Irlands.

In der Clew-Bay in der Nähe der Clare Island-Insel wurde die Clare Island Seafarm besichtigt, in der sowohl Bio- als auch konventionell gefarmte Lachse in Netzkäfigen aufgezogen werden. Die Käfige liegen nur wenige 100 m auseinander. Die Lage der Farm ist gekennzeichnet durch sehr rauhe Seebedingungen (high energy site). Die mittlere Wellenhöhe liegt bei 7 m, die Strömung beträgt ca.  $100 \text{ m}^3/\text{sec}$ , d.h. in den Käfigen findet alle 3-5 min ein kompletter Wasseraustausch statt. Die Wassertemperatur schwankt zwischen  $7^\circ \text{C}$  und  $15^\circ \text{C}$ , und der Tidenhub liegt bei 5 m. Die Wetterbedingungen bei der Inaugenscheinnahme der Käfige waren im übrigen so schlecht, dass keine Wasserproben genommen werden konnten. Die Lachse werden zunächst in Netzkäfigen mit einem Volumen von  $10000 \text{ m}^3$ , später von  $20000 \text{ m}^3$  gehalten. Die Käfige haben eine Tiefe von 18 m (Wassertiefe 25-30 m) und die Maschengröße variiert von 15 – 40 mm. Die Hälterungsbedingungen von Bio- und anderen Farmlachs unterscheiden sich in der Besatzdichte, dem Futter und der Aufzuchtdauer. Die Besatzdichte für Biolachse beträgt  $10 \text{ kg}/\text{m}^3$ , für konventionelle Zuchtlachse  $25 \text{ kg}/\text{m}^3$ , wobei in Irland über eine Reduzierung der Besatzdichte bei konventionell gefarmeten Lachsen auf  $15 \text{ kg}/\text{m}^3$  nachgedacht wird. Pro Tag und Käfig werden 2 t Futter gegeben. Die Fütterung erfolgt manuell von einem Boot über eine Futterkanone, die das Futter gleichmäßig über die Wasseroberfläche des Käfigs verteilt. Gefüttert wird zweimal pro Tag. Entgegen der Werbung ist auch bei Biolachsen aufgrund der geringen Maschengröße der Futteranteil an natürlichen Ressourcen (eindringende Fische) minimal.

Die Dauer der Aufzucht, um von 80 g Gewicht auf ca. 4500 g zu kommen, beträgt bei Biolachsen 18-24 Monate, bei normalen Farmlachsen 15-18 Monate. Die Fische werden auch als „one sea winter“ und „two sea winter salmon“ bezeichnet.

Die erreichte Größe und damit der Fettgehalt können innerhalb eines Käfigs erheblich schwanken. Genannt wurden Fettgehalte von 12 – 18 %. Vor der Ernte werden die Lachse 60

Gradtage genüchert. 60 Gradtage entsprechen bei einer Wassertemperatur von 15 °C 4 Tagen.

### Zusammensetzung von Bio- und konventionellem Futter

Genauere Angaben über die Zusammensetzung des in Irland eingesetzten herkömmlichen und Bio-Lachsfutters konnte bei dem Futtermittelhersteller Trouw in Westport erhalten werden. Die Firma Trouw gehört zur Nutreco-Gruppe und ist der alleinige Hersteller von Biofutter in Irland. Die Produktionsmenge beträgt 25000 t pro Jahr, davon ca. 15 % Biofutter. 67 % der irischen Lachsfarmen werden mit Trouw-Futter versorgt.

Während der 15-20 monatigen Aufzucht wird Pelletfutter unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung verfüttert. Die Größe in Abhängigkeit vom Fischgewicht ist in Tabelle 2 und die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Pelletgröße in Tabelle 3 zusammengestellt, Angaben laut Hersteller:

Tabelle 2: Eingesetzte Pelletgrößen

Pelletgröße (mm)	Fischgewicht (g)
2,3	30-75
3	60-200
4	180-400
5	350-600
6,5	500-1200
8,5	950-2200
11	2200 +

Tabelle 3: Zusammensetzung des Pelletfutters

Pelletgröße (mm)	Protein %	Fett %	N.F.E+Fibre %	Asche %	Wasser %
2,3 ; 3	48	24	13,5	8,5	6
4,3	46	26	13,5	8,5	6
6,5 ; 8	44	28	13,5	8,5	6
6,5; 8,5; 11	40	30	15	8	7
6,5 ; 8,5; 11	40	33	12	8	7
6,5 ; 8,5; 11	40	35	10	8	7

Die angegebene Grundzusammensetzung ist für Bio- und normales Lachsfutter identisch. Beiden Futtern werden Vitamine A, D3, und E, als Spurenelemente Kupfer, Zink, Selen und Mangan und als Antioxidant Ethoxyquin (150 ppm im Endprodukt) in gleichen Mengen zugesetzt. Auch die Fischöl- und Fischmehlquellen sind laut Hersteller identisch, obwohl die Deklaration unterschiedlich ist. Meist werden Fischmehle und -öle aus Südamerika eingesetzt. Unterschiede können in der Zusammensetzung der Farbstoffe und in der Herkunft des pflanzlichen Protein- und Ballaststoffanteils bestehen. Beim Biofutter wird als Farbstoff ausschließlich Astaxanthin aus Hefen (Phaffiahefe) und Getreide aus zertifiziertem ökologischen Anbau eingesetzt. Normales Futter enthält in der Regel ein synthetisches Farbstoffgemisch aus Astaxanthin und Canthaxanthin. Allerdings wird auch Futter für konventionell gefarmte Lachse mit ausschließlichem Zusatz von Astaxanthin produziert, sofern der Abnehmer dies wünscht.

Teilen des Ökofutters werden als natürliche Stärkung der Abwehrkraft vor dem Befall mit der Lachslaus Rosmarin- und Knoblauchextrakte zugesetzt (ca. 4 kg/ t Futter). Beide Futter werden in der gleichen Anlage produziert.

#### Ernte und Verarbeitung:

Während der Besichtigung der Clare-Island Farm konnte die Ernte von konventionellen Lachsen verfolgt werden.

Die Ernte erfolgt 1- 2x wöchentlich in der Zeit von Juli bis März nächsten Jahres.

Zur Ernte wird ein kleines Verarbeitungsschiff an den Käfigen fest vertäut. Die Lachse werden mit einem großen Netz den Käfigen entnommen und zur Betäubung direkt in einen Behälter mit CO<sub>2</sub>/Eiswasser überführt. Per Hand erfolgt ein Kiemenschnitt und die Lachse werden zum Entbluten in einen Isoliercontainer mit einer Eis/Wasser Mischung gegeben. Bis zur weiteren Verarbeitung bleiben die Fische in den Behältern. Die Temperatur darf dabei nicht über 4,5 °C ansteigen. Die Container werden in der Regel am selben Tag im nächsten Hafen auf LKWs verladen und über Nacht zum Verarbeitungsbetrieb transportiert.

Als Verarbeitungsbetrieb wurde die Fa. Marine Harvest im Norden Irlands besichtigt.

Die am Vortag auf der Clare-Island Farm geernteten Lachse befanden sich in den Containern vor dem Gebäude.

Zunächst wurde in jedem Container die Kerntemperatur per Einstichthermometer ermittelt und anschließend der Container mechanisch in einen großen Behälter entleert, wobei das Blutwasser abgetrennt wurde. Über ein Fördersystem gelangten die Lachse in den eigentlichen Verarbeitungsbetrieb. Die Fische wurden auf zwei Linien entweder per Hand oder durch eine Baader- Schlachtmaschine ausgenommen. Eingeweidereste und die Niere wurden über Vakuumsauger entfernt (Prinzip Staubsauger), die Bauchhöhle nochmals intensiv gewaschen und die Fische anschließend von erfahrenen Mitarbeitern nach Größe und Qualität sortiert. Die Qualitätseinstufungen waren: Superior, Ordinary, Production. Eingestuft wurde nach optischen Gesichtspunkten – Aussehen, mögliche Beschädigungen der Haut, Farbe und Inspektion der Bauchhöhle.

Lachse der Superior Qualität wurden in Styroporbehältern gelegt, mit viel Eis bedeckt, die Behälter verschlossen und für den weiteren Transport im Kühlraum zwischengelagert.

Die Qualität „Production“, d.h. Lachs mit kleinen Fehlern, wurde zu Filetware verarbeitet.

Die Qualität „Ordinary“ geht in den internen Verkauf.

In dem Betrieb können bis zu 45 t/d verarbeitet werden. Der weitere Transport nach Deutschland und den anderen europäischen Ländern erfolgt per Kühl-LKW.

Ware, die am Donnerstag geerntet wird, erreicht den Endabnehmer z.B. Friedrichs in Hamburg, am Montag morgen gegen 7.00.

Mit dem Vertreter von ISPG wurden die Modalitäten der Lieferung von Biolachsen und konventionell gefarmten Lachsen zur BFA Fischerei abgesprochen. Dabei wurde festgelegt, dass die Lachse beider Linien aus Käfigen der von uns besichtigten Clare Island Farm kommen sollten. Um die Kosten nicht unnötig in die Höhe zu treiben, wurde auch Übereinkunft darüber erzielt, dass die Ware für die BFA Fischerei einer regulären Lieferung an einen deutschen Verarbeiter unter eindeutiger Deklaration für den Verwendungszweck und den Empfänger beigelegt wird.

## Anlage 2

**Bundesforschungsanstalt für Fischerei**  
**Institut für Fischereitechnik und Fischqualität**  
Palmaille 9, D- 22767 Hamburg, Tel: +494038905119 Fax: +494038905262

**Besichtigung einer norwegischen Lachszucht- und Verarbeitungsanlage**  
von dem Unternehmen wurden die Zuchtlachse mit der internen Nummer FL 2 bezogen

Teilnehmer: Dr. H. Karl, Fr. M. Manthey-Karl

Datum: 11.06.03

Besichtigtes Unternehmen:  
Bremnes Seashore AS  
N-5430 Bremnes  
Norwegen  
Tel: +4753428200  
Fax: +4753428201  
www. seashore.no

Ansprechpartner: Jan Ove Morlandsto General Manager Process/Sales  
Tel: +4753428204  
e-mail: [jan-ove@seashore.no](mailto:jan-ove@seashore.no)

### **Allgemeines**

Das Unternehmen verarbeitet jährlich ca. 10 000 t Lachs, d.h. ca. 10 % der norwegischen Lachsproduktion, die in 17 Farmen in der Gegend um Bergen gezüchtet werden. Die Farmen produzieren ausschließlich für Bremnes Seashore und sind Teil des Unternehmens. Zur Firma gehört auch eine Anlage, in der jährlich 2 Mio Smolts aufgezogen werden. Die Eier werden von einem externen Fachbetrieb bezogen. Eingesetzt wird möglichst der NLA-Stock. Ins Unternehmensprogramm neu aufgenommen wurde die Aufzucht von Heilbutt, der Betrieb befindet sich zur Zeit in der Aufbauphase, geplant ist eine Jahresproduktion von 1000 t. Das Unternehmen beschäftigt 140 Mitarbeiter.

### **Informationen zur Lachsaufzucht**

Das Aussetzen der Smolts erfolgt im Mai und im Oktober bei einer Größe von 80-100 g. Durch die zeitliche Versetzung ist eine ganzjährige Lachsproduktion möglich. Alle Smolts sind gegen verschiedene Krankheiten geimpft. Die Aufzucht zu einer Größe von 3,5 – 4 kg erfolgt in 16 – 20 Monaten. Der eingesetzte Futterquotient beträgt ca. 1.04 (Futter : Gewichtszuwachs Lachs)

Das Futter wird ausschließlich von verschiedenen norwegischen Produzenten bezogen, die eine Einhaltung der EU-Grenzwerte für Dioxin garantieren. Nähere Informationen zum Futter können über [www.biomar.no](http://www.biomar.no) abgerufen werden.

Die Futtermittelhersteller garantieren , dass ihr Futter frei ist :  
von Hormonen , von Antibiotica, von genetisch modifizierten Bestandteilen und von Tiermehlen.

Die Besatzdichte beträgt max. 300 t in einem Netzkäfig der Größe  
Breite/Länge: 25 x 25m Tiefe 20m + Kegelspitze 10 m  
= 14580 m<sup>3</sup>



d.h. die Besatzdichte beträgt max. 20 kg /m<sup>3</sup>

Angegeben wurden die Besatzdichten mit 15 – 20 kg / m<sup>3</sup>

Die Wassertemperaturen schwanken über das Jahr erheblich und liegen zwischen 4-20 °C

Bei der Fa. Bremnes werden seit 1993 keine Antibiotica mehr eingesetzt. Problem ist insbesondere die Lachslaus. Bekämpft wird sie vor allem durch Lippfische, pro Käfig werden ca. 5 % Lippfische bezogen auf die Anzahl Lachse eingesetzt.

Bei starkem Befall werden die Lachse mit chemischen Mitteln behandelt.

Genannt wurde  $\alpha$ -Max.

Zur Bekämpfung wird der Käfig mit einer wasserundurchlässigen Stoffolie umschlossen, und der Wasserkörper mit der Chemikalie versetzt. Behandlungsdauer ca. 20 min., anschließend wird die Folie entfernt.

### **Verarbeitung:**

Zur Ernte werden die Lachse zunächst in ein mit Seewassertanks ausgestattetes Wellboot gepumpt und lebend zur Verarbeitungsanlage in Bremnes gebracht. (Bilder 1 u.2) Dort werden die Lachse per Netz aus dem Tankboot in Netzkäfige überführt (Bild 3), die direkt im Fjord vor der Firma verankert sind. Zum Stressabbau werden sie mindestens 24h gehältert (Bild 4). Die weitere Verarbeitung erfolgt in einem hochmodernen Betrieb.

Die Lachse werden zunächst aus den Hälterungsbecken gepumpt und in ein Becken mit gekühltem Seewasser überführt und lebend auf ca. 4 °C gekühlt. Die Abkühlzeit hängt von der Ausgangstemperatur ab und wird automatisch gesteuert. Durch die rasche Abkühlung wird eine Verlängerung der *pre-rigor* Zeit auf 10h erreicht, so dass die weitere Verarbeitung innerhalb des *pre-rigor* Zeitraumes erfolgt. Untersuchungen haben belegt, dass die Qualität der Ware damit entscheidend verbessert werden kann (Ikarimi-Qualität). Nach dem Abkühlen werden die Lachse mit gill cut getötet, für 1h ausgeblutet und anschließend maschinell ausgenommen. Niere und Eingeweidereste werden wie in Irland per Hand abgesaugt, es wird manuell nachgereinigt und die Qualität von erfahrenen Mitarbeiter durch äußere Begutachtung eingestuft.

Qualitäten: Superior gutted, ordinary gutted, production quality

Anschließend werden die entsprechend der Größensortierung automatisch in Styropor-Behälter überführt und geeist.

Ein Teil der Ware wird filetiert und für den japanischen Markt (Sashimi-Produkte) in N<sub>2</sub>-Frostern schockgefrostet.

Die Abwasserreinigung erfolgt mechanisch und das gereinigte Abwasser wird über ein 4 km langes Rohr in den Atlantik gegeben. die festen Abfälle gehen entweder direkt an einen Petfoodproduzenten oder werden zu Silage verarbeitet (Zusatz Ameisensäure)

Der Transport nach Deutschland dauert ca. 24 h.

Es wurde vereinbart, dass die Futtermittelproben zugeschickt werden.

### **Besonderheiten:**

In Norwegen wird bei den Netzkäfigen zunehmend eine neue Technologie eingesetzt, die die Imprägnierung der Netze mit Antifoulingmitteln überflüssig macht. Es wurde ein System entwickelt, das es möglich macht, die Netze alle 14 Tage aufzurollen und durch ein neues Netz zu ersetzen, so dass ein Teil immer an der Luft getrocknet wird.

Bild 1: Verarbeitungsbetrieb Bremnes Seashore



Bild 2: Wellboat





Bild 3: Entladen der Lachse aus dem Wellboat

Bild 4: Hälterungsbecken mit Pumpen



## Anlage 3

## **Schlussbericht zum Projekt 02OE73/2:**

Entwicklung von Methoden zum Nachweis von ökologisch erzeugten Produkten am Beispiel der Lachszucht

### **Teilvorhaben der BAfM Kiel**

Stabilisotopen-Analyse

#### **1. Ziele und Aufgabenstellung des Projekts, Darstellung des mit der Fragestellung verbundenen Entscheidungshilfe-/Beratungsbedarfs im BMVEL**

Eindeutige Methoden der Unterscheidung von ökologisch erzeugten Fischen und Fischen aus konventionellen Zuchtanlagen stehen zur Zeit nicht zur Verfügung. Auch bei ausführlicher Dokumentation der Rückverfolgbarkeit vom Hersteller bis zum Endverbraucher können Betrugsfälle nicht immer verhindert werden. Zur Umsetzung der Öko-Verordnungen sowie im Sinne des Verbraucherschutzes ist es daher erforderlich, Analysemethoden zu entwickeln, die für die Anwendung in den Labors der Lebensmittelüberwachung geeignet sind. Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung von Analyseverfahren zum Nachweis von ökologisch erzeugtem Zuchtlachs.

##### **1.1. Planung und Ablauf des Projekts**

Am Beispiel von Zuchtlachs sollten unterschiedliche analytische Verfahren wie u.a. Rückstandsanalytik, Lipidanalytik, biochemische Analytik und ganzheitliche Methoden evaluiert, verglichen und ggf. kombiniert werden. Das an der BAfM bearbeitete Teilprojekt befasste sich mit der massenspektrometrischen Analyse der stabilen Isotope (IRMS) der Bio-Elemente (C, H, O, N).

Um individuelle Schwankungen in der Zusammensetzung der Fische innerhalb einer Zuchtanlage auszugleichen, waren 10-20 Fische pro Lachsfarm bzw. Wildlachsherkunft zu untersuchen. Die Variation der Aufzuchtbedingungen zwischen einzelnen Anlagen wurde durch Beprobung mehrerer ökologischer und konventioneller Betriebe berücksichtigt. Insgesamt waren 100 Proben aus 2 Jahren zu untersuchen (vgl. **Tab. 1**). Nach Optimierung der Methoden und Untersuchung der ersten Probensätze waren besonders geeignete analytische Parameter auszuwählen und an den weiteren Proben zu bestimmen.

Aus den gewonnenen Daten sollten schließlich Rückschlüsse auf den Ursprung der Proben abgeleitet werden. Zur Differenzierung von Lachs unterschiedlicher Herkunft sollten die Daten der Stabilisotopen-Analyse gegebenenfalls mittels statistischer Verfahren aufbereitet werden.

##### **1.2. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Eine für den regionalen Herkunftsnachweis von Wein (Horn et al., 1998; Ogrinc et al., 2001; Rossmann et al., 1996 und 1998a), Fruchtsäften (Kornexl et al., 1996; Rossmann et al., 1990) oder Honig (Rossmann et al., 1992; White et al., 1998) bereits erfolgreich eingesetzte Methodik ist die massenspektrometrische Analyse der stabilen Isotope (IRMS) der „Bioelemente“ Wasserstoff ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H} = \text{D}$ ), Sauerstoff ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ), Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), Stickstoff ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) und Schwefel ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ) oder von Strontium ( $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ). Auch für Butter und Milch gibt es erste vielversprechende Untersuchungen zum Herkunftsnachweis mittels Analyse der stabilen Isotope (Kornexl et al., 1997; Rossmann et al., 1998b und 2000). Das Prinzip beruht auf einer Verschiebung der mittleren natürlichen Häufigkeit der stabilen Isotope der Bioelemente durch Fraktionierungseffekte. So beobachtet man eine Abnahme der

schweren Isotope von H und O mit zunehmendem Küstenabstand oder zunehmender Höhe über NN (Gebirge). Bei C erfolgt eine Anreicherung von  $^{13}\text{C}$  in C4-Pflanzen (z.B. Mais) gegenüber C3-Pflanzen. Am Beispiel der Milch wird so das Isotopenmuster über Futter und Trinkwasser regional unterschiedlich beeinflusst. Über das Futter resultieren zusätzlich Einflüsse auf die N- und S-Isotope der Milch u. a. durch Düngung und Bodenbeschaffenheit.

Für den Lachs sind ähnliche Einflüsse auf die Isotopenverhältnisse der Bioelemente zu erwarten, die hauptsächlich aus der Verwendung unterschiedlichen Futters (Art, Herkunft, Mengenverhältnis) resultieren. Erste Ergebnisse für eine regionale Zuordnung von Lachs wurden bereits publiziert, wobei zusätzlich zur Stabilisotopen-Analyse GC- und NMR-Daten mit einbezogen wurden (Aursand et al., 2000). Somit könnte im Rahmen des hier beantragten Vorhabens auch eine Unterscheidung von Lachs aus ökologischen und konventionellen Aufwuchs mit Hilfe der Stabilisotopen-Analyse sowie eventuell weiterer Analyseverfahren gelingen.

Die zwischen verschiedenen Proben auftretenden Isotopenverschiebungen einzelner Elemente sind meist nicht ausreichend, um einen Herkunftsnachweis zu führen (Rossmann et al., 1998b und 2000). Die Kombination von Stabilisotopen-Daten mehrerer Elemente ermöglicht allerdings z. T. detaillierte Aussagen, ggf. unter Einsatz statistischer Verfahren (u. a. Diskriminanzanalyse).

## 2. Material und Methoden

*Proben:*

**Tabelle 1:** Aufstellung der mit IRMS untersuchten Proben

Gruppe	Jahr	Anzahl	Herkunft
FL1	2002	20	konventioneller Farmlachs Irland (Süd)
FL2	2003	10	konventioneller Farmlachs Norwegen (Süd)
FL3	2003	10	konventioneller Farmlachs Norwegen (Nord)
FL4	2003	10	konventioneller Farmlachs Irland (Nord)
OL1	2002	20	ökologischer Farmlachs Irland (West)
OL2	2003	10	ökologischer Farmlachs Irland (West)
WL1	2002	10	Wildlachs Irland
WL2	2003	10	Wildlachs Irland

**Probenvorbereitung:**

Für die Analyse der Kohlenstoff- und Stickstoffisotope wurden jeweils ca. 800 µg lyophilisiertes Lachshomogenat in Zinnkapseln eingewogen und mit Hilfe eines Autosamplers in einen Elementaranalysator Flash EA 1112 (Thermo Electron, Bremen) eingeführt. Im Oxidationsreaktor (Chromoxid / versilbertes Kobaltoxid) erfolgte bei 1020°C unter Sauerstoffzufuhr die Verbrennung zu CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>. Letzteres wurde im Reduktionsreaktor (Kupferdraht) bei 680°C zu N<sub>2</sub> umgesetzt. Die Reaktionsgase wurden bei einem kontinuierlichen Heliumfluss von 90 ml min<sup>-1</sup> und einer Temperatur von 45°C auf einer GC-Säule getrennt und über ein ConFlo III-Interface (Thermo Electron, Bremen) in das Massenspektrometer geleitet.

Zur Analyse der Sauerstoffisotope wurden jeweils ca. 1200 µg lyophilisiertes Lachshomogenat in Silberkapseln eingewogen. Die Proben wurden mittels Autosampler in einen Elementaranalysator TC/EA (Thermo Electron, Bremen) überführt und bei 1350°C in einem Heliumstrom von 92 ml min<sup>-1</sup> pyrolysiert. Zur Verbesserung der Präzision wurde als Hilfsgas ein Gemisch von 1% Wasserstoff in Helium zugemischt. Die Reaktionsgase H<sub>2</sub> und CO wurden bei 90°C auf einer GC-Säule getrennt und über ein ConFlo III-Interface in das Massenspektrometer geleitet.

**Stabilisotopen-Analyse:**

Die Analyse des Verhältnisses der stabilen Isotope von Kohlenstoff (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C), Stickstoff (<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N) und Sauerstoff (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) erfolgte mit einem Delta<sup>plus</sup> XL Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (Thermo Electron, Bremen) unter Verwendung der Software ISODAT 1.5 (Thermo Electron, Bremen). Die Isotopenverhältnisse sind in ‰ auf der δ-Skala angegeben und beziehen sich in folgender Weise (für δ<sup>15</sup>N und δ<sup>18</sup>O entsprechend) auf die internationalen Standards VPDB, VSMOW bzw. AIR:

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \cdot 1000 \quad R = \frac{c_{13}\text{C}}{c_{12}\text{C}}$$

Die analytische Präzision (Standardabweichung von 9 Messwerten) des Massenspektrometers betrug ≤ 0,05 ‰ für Kohlenstoff und Stickstoff bzw. ≤ 0,08 ‰ für Sauerstoff. Um möglichst repräsentative Daten zu erhalten, wurden für alle Proben Mittelwerte aus 3 Einzelanalysen bestimmt und somit gewisse Inhomogenitäten der Proben berücksichtigt. Die Standardabweichung der 3 Einzelwerte lag bei < 0,15 ‰ für Kohlenstoff und Stickstoff bzw. < 0,80 ‰ für Sauerstoff.

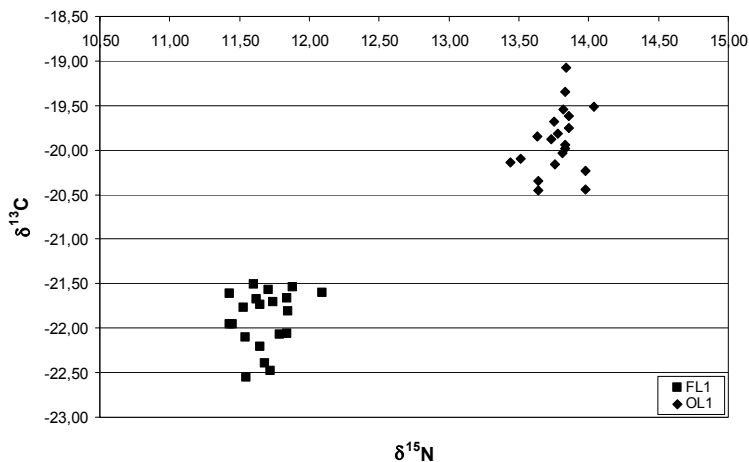
**Kalibrierung:**

Die Referenzgase (Messer Griesheim, Krefeld) wurden gegen folgende IAEA-Standards kalibriert: Stickstoff 5.0 gegen IAEA-N1 (δ<sup>15</sup>N<sub>Air</sub> = 0,4 ‰), IAEA-N2 (δ<sup>15</sup>N<sub>Air</sub> = 20,3 ‰) und IAEA-NO-3 (δ<sup>15</sup>N<sub>Air</sub> = 4,7 ‰); Kohlendioxid gegen IAEA-CH-6 (δ<sup>13</sup>C<sub>VPDB</sub> = -10,4 ‰), IAEA-CH-7 (δ<sup>13</sup>C<sub>VPDB</sub> = -31,8 ‰) und NBS 22 (δ<sup>13</sup>C<sub>VPDB</sub> = -29,7 ‰); Kohlenmonoxid gegen VSMOW (δ<sup>18</sup>VSMOW = 0 ‰) und GISP (δ<sup>18</sup>VSMOW = -24,8 ‰). Zusätzlich wurden Benzoesäure und Harnstoff (Merck, Darmstadt) als Tertiärstandards eingemessen und regelmäßig zur Überprüfung der Wiederholbarkeit und Richtigkeit der Analysen eingesetzt. Bei Abweichungen wurden die δ-Werte der Referenzgase mit Hilfe der Tertiärstandards angepasst.

### 3. Ergebnisse

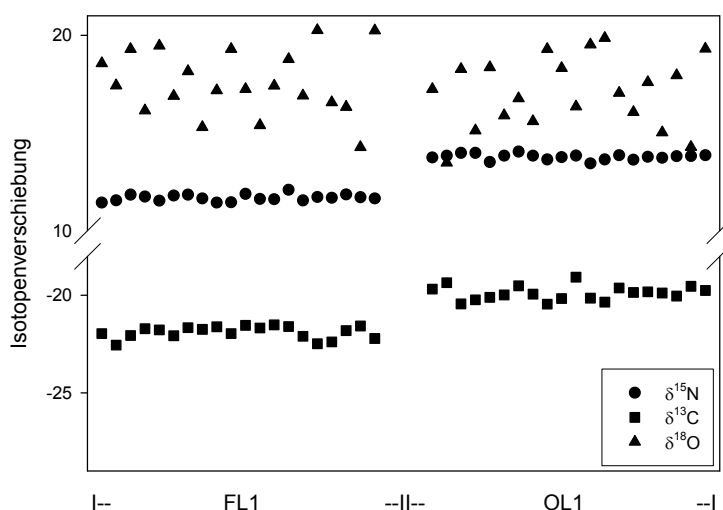
#### 3.1. Ausführliche Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Der in der ersten Projektphase (2002) untersuchte Lachs irischer Herkunft umfasste 20 Proben aus ökologischer (OL1) und 20 Proben aus konventioneller Zucht (FL1). Sowohl die Analyse der Stickstoff-Isotope als auch der Kohlenstoff-Isotope ergab einen deutlichen Abstand der Streubereiche beider Gruppen von jeweils über 1 ‰, so dass eine eindeutige Unterscheidung zwischen ökologisch und konventionell erzeugtem Lachs möglich war (**Abb. 1, Abb. 2, Tab. 2**).



**Abb. 1:**  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Lachs aus ökologischer (OL1) und konventioneller (FL1) Haltung, Irland 2002

Die Analyse der Sauerstoff-Isotope zeigte innerhalb der Gruppen eine wesentlich größere Streuung, während sich zwischen den Gruppen kein signifikanter Unterschied ergab (**Abb. 2**). Der Parameter  $\delta^{18}\text{O}$  erwies sich somit als nicht zur Differenzierung geeignet. Die Fraktionierung von Sauerstoff-Isotopen beruht im wesentlichen auf Verdunstungs- und Kondensationsvorgängen des Wassers. Da hiervon in ähnlicher Weise auch die Wasserstoff-Isotope beeinflusst werden, d.h. etwaige Verschiebungen parallel zum Sauerstoff verlaufen, wurde eine Analyse der Wasserstoff-Isotope als nicht sinnvoll erachtet.

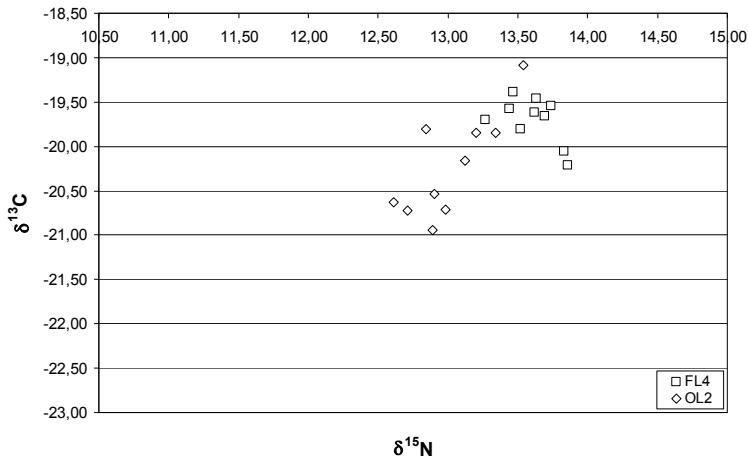


**Abb. 2:**  $\delta$ -Werte von Lachs aus ökologischer (OL1) und konventioneller (FL1) Haltung, Irland 2002

Die weiteren Proben wurden folglich nur auf das Isotopenmuster von Stickstoff und Kohlenstoff untersucht. Der Einsatz statistischer Verfahren oder eines neuronalen Netzwerkes zur Auswertung der Daten war deshalb nicht angezeigt. Im Gegensatz

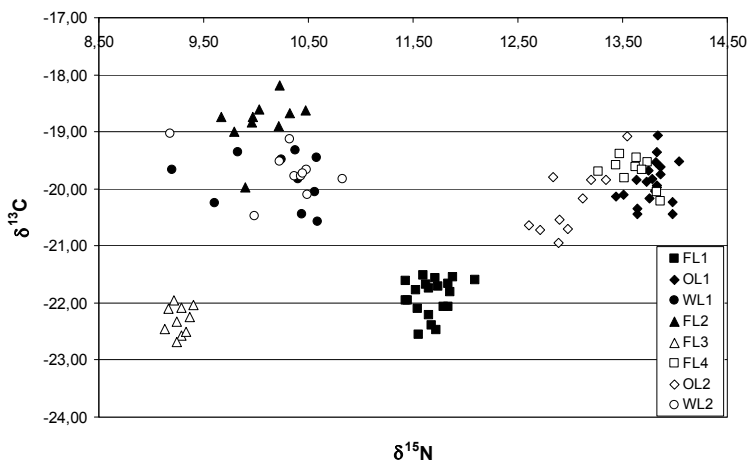


zu 2002 war bei den irischen Proben OL2 (ökologisch) und FL4 (konventionell) aus 2003 nur eine unscharfe Differenzierung zwischen ökologischer und konventioneller Aufzucht möglich (**Abb. 3**). Noch stärker war allerdings die Überlappung der FL4-Proben mit den OL1-Proben aus 2002, da die konventionellen Proben aus beiden Jahren sich stark unterschieden (**Abb. 4**). Aufgrund dieser Variation erlaubt die Analyse der stabilen Isotope also keine Differenzierung zwischen ökologisch und konventionell erzeugtem Lachs.



**Abb. 3:**  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Lachs aus ökologischer (OL2) und konventioneller (FL4) Haltung, Irland 2003

Des Weiteren wurden konventionell erzeugte Lachse aus zwei norwegischen Betrieben (FL2, FL3) untersucht. Diese waren sowohl von den irischen Proben, als auch untereinander unterscheidbar (**Abb. 4**). Allerdings ist das angesichts der Anzahl der beprobten Betriebe nur als Momentaufnahme zu werten, die das seinerzeit verwendete Futter widerspiegelt. Ein Wechsel des Futterlieferanten bzw. der Quelle der Futterbestandteile kann hier unmittelbare Veränderungen bewirken.



**Abb. 4:**  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Lachs, Gesamtüberblick (Legende siehe Tab. 1)

Dagegen demonstrieren die Ergebnisse der irischen Wildlachse (WL1, WL2) eindrucksvoll, dass bei identischer Nahrungsquelle keine Unterschiede in verschiedenen Lachsbeständen auftreten. Obwohl die Aufwuchsbedingungen in der Freiheit eine größere Variation von Körpergröße bzw. Gewicht mit sich bringen, die sich in einer größeren Streuung der Messwerte innerhalb der Gruppen widerspiegelt, liegen die Ergebnisse aus beiden Jahren im gleichen Messbereich (**Abb. 4**).

**Tabelle 2:** Verhältnis der stabilen Isotope von Stickstoff ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ), Kohlenstoff ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) und Sauerstoff ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) als  $\delta$ -Wert in ‰ (MW = Mittelwert, Min = Minimum, Max = Maximum, SAW = Standardabweichung)

Probe	Jahr	$\delta^{15}\text{N}$				$\delta^{13}\text{C}$				$\delta^{18}\text{O}$			
		MW	Min	Max	SAW	MW	Min	Max	SAW	MW	Min	Max	SAW
FL1	2002	11,68	11,43	12,09	0,17	-21,90	-22,55	-21,51	0,32	17,56	14,27	20,26	1,67
FL2	2003	10,06	9,67	10,47	0,25	-18,83	-19,97	-18,18	0,46				
FL3	2003	9,27	9,13	9,40	0,09	-22,29	-22,68	-21,96	0,25				
FL4	2003	13,61	13,27	13,86	0,18	-19,70	-20,21	-19,39	0,26				
OL1	2002	13,78	13,44	14,04	0,15	-19,90	-20,45	-19,07	0,36	17,07	13,48	19,86	1,83
OL2	2003	13,01	12,61	13,54	0,29	-20,23	-20,94	-19,08	0,58				
WL1	2002	10,18	9,20	10,59	0,48	-19,84	-20,58	-19,32	0,46				
WL2	2003	10,28	9,18	10,83	0,44	-19,70	-20,47	-19,03	0,42				

### **3.2. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse, Möglichkeiten der Umsetzung oder Anwendung, insbesondere Ableitung von Vorschlägen für Maßnahmen, die durch BMVEL weiter verwendet werden können**

#### **4. Zusammenfassung**

Die Analyse der stabilen Isotope von Kohlenstoff und Stickstoff kann Unterschiede zwischen Lachs von verschiedenen Farmen aufzeigen. Da das Isotopenmuster der Fische dabei direkt vom verwendeten Futter abhängt, beobachtet man eine erhebliche regionale und zeitliche Variation der Lachszusammensetzung. Dadurch kommt es zu Überlappungen der Datenbereiche von Lachsen aus ökologischer und konventioneller Erzeugung, so dass eine Differenzierung dieser beiden Haltungsformen anhand der stabilen Isotope nicht gelingt. Die laut Öko-Richtlinien vorgegebenen Unterschiede im Futter oder der Besatzdichte führen also nicht zu charakteristischen Veränderungen im Isotopenmuster von Ökolachs.

#### **5. Gegenüberstellung der ursprünglich geplanten zu den tatsächlich erreichten Zielen; ggf. mit Hinweisen auf weiterführende Fragestellungen**

Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung eines Analyseverfahren zur Differenzierung von ökologisch und konventionell erzeugtem Farmlachs anhand des Musters der stabilen Isotope. Bei Farmlachs wird die Differenzierung allerdings aufgrund der erheblichen Variation des Isotopenmusters verhindert. Es konnte aber gezeigt werden, dass das Isotopenmuster von Wildlachs identischer Herkunft zeitlich konstant ist. Falls das Isotopenmuster von Wildlachs aus anderen Regionen unterschiedlich ist, könnte das ein Ansatz für einen regionalen Herkunftsnachweis sein.

#### **6. Literaturverzeichnis**

- Aursand, M., Mabon, F., and Martin, G.J., 2000. Characterization of farmed and wild salmon (*Salmo salar*) by a combined use of compositional and isotopic analyses. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 659-666.
- Horn, P., Hölzl, S., Todt, W., and Matthies, D., 1998. Isotope abundance ratios of Sr in wine provenance determinations, in a tree-root activity study, and of Pb in a pollution study on tree-rings. *Isotopes Environ. Health. Stud.* 34, 31-42.
- Kornexl, B.E., Rossmann, A., and Schmidt, H.-L., 1996. Improving fruit juice origin assignment by combined carbon and nitrogen isotope ratio determination in pulps. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 202, 55-59.
- Kornexl, B., Werner, T., Rossmann, A., and Schmidt, H.-L., 1997. Measurement of stable isotope abundances in milk and milk ingredients - a possible tool for origin assignment and quality control. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* A 205, 19-24.
- Meisel, H., Lorenzen, P.Chr., Martin, D., and Schlimme, E., 1997. Chemometric identification of butter type by analysis of compositional parameters with neural networks. *Nahrung/Food* 41, 75-80.

- Ogrinc, N., Kosir, I.J., Kocjancic, M., and Kidric, J. , 2001. Determination of authenticity, regional origin, and vintage of slovenian wines using a combination of IRMS and SNIF-NMR analyses. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1432-1440.
- Rossmann, A., Rieth, W., and Schmidt, H.-L., 1990. Möglichkeiten und Ergebnisse der Kombination von Messungen der Verhältnisse stabiler Wasserstoff- und Kohlenstoff-Isotope mit Resultaten konventioneller Analysen (RSK-Werte) zum Nachweis des Zuckerzusatzes zu Fruchtsäften. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 191, 259-264.
- Rossmann, A., Lüllmann, C., and Schmidt, H.-L., 1992. Massenspektrometrische Kohlenstoff- und Wasserstoff-Isotopen-Verhältnismessung zur Authentizitätsprüfung bei Honigen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195, 307-311.
- Rossmann, A., Schmidt, H.-L., Reniero, F., Versini, G., Moussa, I., and Merle, M.H., 1996. Stable carbon isotope content in ethanol of EC data bank wines from Italy, France and Germany. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 203, 293-301.
- Rossmann, A., Schmidt, H.-L., and Hermann, A., 1998a. Multielement stable isotope ratio analysis of glycerol to determine its origin in wine. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 207, 237-243.
- Rossmann, A., Kornexl, B., Versini, G., Pichlmayer, F., and Lamprecht, G., 1998b. Origin assignment of milk from alpine regions by multielement stable isotope ratio analysis (Sira). *La Rivista di Scienza dell'Alimentazione* 27, 7-17.
- Rossmann, A., Haberhauer, G., Hölzl, S., Horn, P., Pichlmayer, F., and Voerkelius, S., 2000. The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter. *Eur. Food Res. Technol.* 211, 32-40.
- White, J.W., Winters, K., Martin, P., and Rossmann, A., 1998. Stable carbon isotope ratio analysis of honey: validation of internal standard procedure for worldwide application. *J. of AOAC International* 81, 610-619.

## Anlage 4

## Forschungsvorhaben „ÖKOFINA“

Thema: „Entwicklung von Methoden zum Nachweis von ökologisch erzeugten Produkten am Beispiel der Lachszucht“

Schlussbericht zum Projekt 02OE073/3- zum 31.12.2003

Teilantrag zu Projekt 02OE073/2, Aktenzeichen: 514-43.40/02OE073/3: Bestimmung einiger Spurenelemente, hier As, Ca, Cd, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, Zn, an der BAGKF in Detmold und an LUFA in Kassel

### **1. Ziele und Aufgabenstellung des Projekts, Darstellung des mit der Fragestellung verbundenen Entscheidungshilfe-/Beratungsbedarfs im BMVEL**

Der Teilantrag zu Projekt 02 OE 073/2 verfolgte zwei Ziele:

1. Zeigen Bio-, Farm- und Wildlachsproben unterschiedlicher Provenienz aus Europa Auffälligkeiten bei den gesetzlich geregelten Höchstgehalten für die Schwermetalle Cd, Hg und Pb (geregelt in der EG Verordnung Nr. 221/2002 der Kommission vom 6.02.2002)?
2. Lassen sich anhand der Elementkonzentrationen von As, Ca, Cd, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, Se und Zn Herkunftsunterschiede zwischen den Bio-, Farm- und Wildlachsproben nachweisen?

Aus diesen Zielen leitet sich die Aufgabenstellung ab, Elementgehalte in möglichst repräsentativ gewonnenen Lachsproben aus europäischen Zucht- und Fanggebieten zu messen, um aus den ermittelten Gehalten Rückschlüsse über die auf dem europäischen Markt gehandelten Lachse und Lachsprodukte abzuleiten. Da der europäische Markt überwiegend aus Zuchtstationen Nordeuropas beliefert wird, wurden die Lachsproben auch dort (Irland, Norwegen) gewonnen.

In der neueren Literatur wird z.B. über hohe (z.T. geogen bedingte, d.h. natürliche) Hg-Gehalte bestimmter Fische mediterranen Ursprungs berichtet, die den Höchstwert der EG-VO 221/2002 überschreiten (1). Solche Fische sollten nicht auf dem EG-Binnenmarkt verkauft werden. Küstengewässer zeigen oft standortspezifische Elementgehalte, die auch zu charakteristischen Elementgehalten in Nahrungsmitteln aus dem Meer führen können (2,4,6). Fischzuchtbetriebe liegen aus verarbeitungstechnischen Gründen oft in der Nähe von Küstengewässern. Dort aufgewachsene Zucht- und Wildfische können charakteristische, standortspezifische Elementgehalte aufweisen. Beispiele für standortspezifische Spurenelementgehalte in Meerestieren werden für Küstenregionen in der ganzen Welt beschrieben (8-20). Allerdings war es bisher nicht möglich, einen dauerhaften standortspezifischen Herkunftsnachweis durch die Analyse von Spurenelement-

gehalten in Fischen zu führen, da die Standortbedingungen in küstennahen Regionen selten stabil sind und sich fortlaufend ändern. Es ist daher sinnvoller, in einer monitoringartigen Überwachung die Einhaltung von gesetzlich festgelegten Höchstwerten fortlaufend zu überprüfen und durch die Analyse zusätzlicher Elemente standortspezifische Situationen zu erfassen. Solche Untersuchungen könnten mit Hilfe einer Multielementanalytik (ICP-MS) durchgeführt werden.

## **1.1 Planung und Ablauf des Projekts**

Eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden (siehe dazu Gesamtbericht) sollte auf die möglichst repräsentativ gewonnenen Fischkollektive angewandt werden, um zu erfahren, welche analytischen Methoden eine Unterscheidung zwischen ökologisch und konventionell gezüchteten Lachsen am besten ermöglichen. In diesem Teilprojekt wurden die Elementgehalte im Muskelfleisch der Lachse untersucht. Neben den ursprünglich vorgeschlagenen Elementgehalten As, Hg und Se wurden aus aktuellem Anlass noch die in der EG-VO 221/2002 neu geregelten Schwermetalle Cd, (Hg) und Pb dazugenommen. Darüber hinaus wurden die Gehalte der Elemente Ca, Cr, Fe, Ni und Zn bestimmt, weil über die Gehalte dieser für den Menschen z.T. essentiellen Elemente im Lachs wenig bekannt ist und sie aus arbeitstechnischen Gründen ohne größeren Aufwand (siehe Methoden) mitbestimmt werden konnten.

Dazu wurden zunächst in einem ersten Untersuchungsabschnitt (2002) die Ergebnisse in jeweils einem Fischkollektiv von 20 Bio- und 20 Farmlachsen aus nahe beieinanderliegenden Standorten in Irland untersucht. Aufgrund der in diesen beiden ersten Lachskollektiven gemessenen 9 Elementgehalte ergaben sich nur wenig überzeugende Unterschiede zwischen Farm- und Biolachsen. – Es wurden aber vereinzelt höhere Pb-Gehalte in beiden Kollektiven gefunden. Daher wurde nach dem ersten Untersuchungsabschnitt das Element Ca mitbestimmt, weil die Hypothese geprüft werden sollte, ob eventuell mit Pb belastete Gräten das Fischhomogenat kontaminiert haben könnten. Die Ca-Gehalte korrelierten jedoch nicht mit den höheren Pb-Gehalten in den Fischen, weshalb angenommen werden muß, dass die höheren Pb-Gehalte mit dem Gehalt des Homogenates an Gräten nichts zu tun hatte.

In einem zweiten Untersuchungsabschnitt wurden zur Ermittlung der Streubreiche, Standort- und Jahreseinflüsse weitere Bio- und Farmlachsbetriebe beprobt und mit den Elementgehalten von Wildlachsen verglichen. Die Wildlachse wurden vor Irland gefangen und die Biolachse kamen ebenfalls von Küstenregionen Irlands. Die Farmlachse kamen aus Irland und Norwegen. Diese Fischkollektive des Jahres 2003 bestanden aus jeweils 10 Fischproben. Durch diese Versuchsplanung konnten neben Standort- und Zucht- auch Jahreseinflüsse mit untersucht werden.

## 1.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Aufgrund verschiedener Literaturhinweise ist bekannt, dass bei pflanzlichen und tierischen Agrarrohstoffen und -produkten (Kaffee, Kartoffeln, Weizen, Reis, pflanzliche Fette, Zucker, Alkohole, Bier, Wein, Fleisch, Käse, etc.) ein standortspezifischer Herkunftsnachweis über die Stabilisotopenanalyse kombiniert mit der Elementanalytik gelingt. Einige neuere Literaturbeispiele sind ohne Anspruch auf Vollständigkeit im Literaturverzeichnis (24, 25 und 26) angegeben. Hoch spezifische und empfindliche Methoden der Elementanalytik sind die AAS (Atom-Absorptions-Spektrometrie als Elementanalytik) oder die ICP-MS (Induktiv gekoppelte Plasmaemissions-Massenspektrometrie als Multielementanalytik). Die Sicherheit des Authentizitätsnachweises wird dabei durch Bestimmung von Stabilisotopenverhältnissen der Bioelemente (H, C, N, O, S, etc.) erhöht.

Analytisch naturwissenschaftliche Methoden, die objektiv reproduzierbare Ergebnisse zur Unterscheidung von Bio- und Farmlachsen liefern, wurden bisher nicht beschrieben. Über die Gehalte der oben angegebenen 10 Elemente in den verschiedenen Zucht- und Wildachsen liegen ebenfalls wenig Ergebnisse vor. Elementgehalte in Lachsen (undifferenziert) und anderen See-, Fluß- und Teichfischen wurden 1980 von Koivistoinen angegeben (7). Sie wurden überwiegend mit der atom-absorptions-spektrometrischen Methode ermittelt. Diese Methode, die die Elementgehalte hoch empfindlich und spezifisch erfasst, wurde ausschließlich in diesem Teilprojekt angewandt.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Probenmaterial

Lachsprobenkollektive aus Irland und Norwegen sowie zwei Futterproben eines Biolachs- und Farmlachszuchtbetriebes (100 Fische, 2 Futterproben) aus Irland wurden von der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, dem Institut für Fischereitechnik und Fischqualität in Hamburg zur Verfügung gestellt. Dort wurden die fangfrischen Fische fachgerecht aufgearbeitet und als versandfähiges, gefriergetrocknetes Homogenat an die verschiedenen Untersuchungslabors geschickt. Die Futterproben wurden als solche analysiert. Die untersuchten Proben sind in Tabelle 1 angegeben.



Tabelle 1 Untersuchtes Probenmaterial aus Nord-Europa. Untersuchungsjahr 2002 / 2003

Anzahl n	Lachsart	Herkunftsland	Proben-Nr.	Jahr Gel./unt.
20	Biolachse	Irland CLA	OL 1.1 – 1.20	02/02
1	BioL-Futter	Irland Trouw	BF 1	02/02
20	Farmlachse	Irland DEE	FL 1.1 – 1.20	02/02
1	FL-Futter	Irland Trouw	FF 1	02/02
10	Wildlachse	Irland	WL 1.1 – 1.10	02/03
10	Farmlachse	NW, Bergen	FL 2.1 – 2.10	03/03
10	Farmlachse	NW, Tromsø	FL 3.1 – 3.10	03/03
10	Biolachse	Irland CLA	OL 2.1 – 2.10	03/03
10	Farmlachse	Irland CRA	FL 4.1 – 4.10	03/03
10	Wildlachse	Irland	WL 2.1 – 2.10	03/03

gel./unt. = geliefert/untersucht

## 2.2 Methoden

Aufgrund der Empfehlungen im Bewilligungsbescheid zum Teilprojekt wurde das Hessische Dienstleistungszentrum für Landwirtschaft, Gartenbau und Naturschutz (LUFA Kassel) mit der Bestimmung der Elementgehalte von As, Hg und Se beauftragt. Das akkreditierte LUFA-Labor (DAR-Nr.: DAP-PL-3157.99) führte die Bestimmung nach Hochtemperatur-hochdruckaufschluß von Arsen nach der DIN EN ISO 11969 – Methode (FI-HG-AAS), von Quecksilber nach der DIN EN 12338 – Methode (FI-CV-AAS) und Selen nach der modifizierten DIN 38405-23 – Methode durch. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Zur Validierung wurde das Referenzmaterial BCR CRM 278 R (Mussel Tissue) verwendet. Die Validierungskriterien wurden von dem LUFA-Labor erfüllt. Die Ergebnisse sind Tabelle 2 zu entnehmen. An der BAGKF in Detmold konnten die Elementgehalte von As, Hg und Se aus organisatorischen Gründen nicht bestimmt werden.

An der BAGKF wurden aliquote Teile der homogenen Futter- und Lachsproben von ca. 200 bis 500 mg in Duran-Reagenzgläser genau ( $\pm 0,01$  mg) eingewogen und mit Salpetersäure-Perchlorsäure-Mischung bis 230 °C in einem elektronisch geregelten, konventionellen Heizblock staubgeschützt aufgeschlossen. Die farblosen Aufschlußlösungen wurden mit 0,2 % Salpetersäure auf 2 ml aufgefüllt, 1 Std. lang bei 90 °C erhitzt und anschließend mit der AAS bestimmt. Die Elemente Cd, Cr, Fe, Ni und Pb wurden durch (simultane Multielement-) Zeeman-Graphitrohr-AAS (PE SIMAA 6000) [und PE ZAAS 3030] bestimmt, die Elemente Ca und Zn durch Flammen-AAS (PE Analyst 100). Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Eine Qualitätskontrolle wurde mit BCR-Standardreferenzmaterial (CRM 278 R, Mussel Tissue und BCR-422 Cod Musc-

le) durchgeführt. Die Ergebnisse zur Qualitätskontrolle sind Tabelle 2 zu entnehmen. Abgesehen von der hier angewandten Aufschlußmethode (offener Na-Baufschluß) und dem Element Ni entsprechen die an der BAGKF angewandten Methoden den DIN-Methoden EN 13804, 14083, 14084.

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden also keine neuen Elementbestimmungsmethoden für Lachse entwickelt, sondern alt bewährte und validierte Methoden auf das Untersuchungsmaterial angewandt.

Tabelle 2 Vergleich von gemessenen und zertifizierten Elementgehalten von Referenzmaterial<sup>1)</sup>

Ref. Material Element/ Gehalt	BCR CRM 278 R			Cod Muscle			CRM 422					
	Gemessen			zertifiziert			Gemessen			zertifiziert		
	$\xi$	$\pm$	SD	$\xi$	$\pm$	SD	$\xi$	$\pm$	SD	$\xi$	$\pm$	SD
As mg/kg	6,0053	$\pm$	0,135	6,070	$\pm$	0,184	--			21,1	$\pm$	0,71
Ca mg/kg	867	$\pm$	1,2	--			313	$\pm$	4,6	330	$\pm$	90 (I)
Cd mg/kg	0,349	$\pm$	0,021	0,348	$\pm$	0,008	0,017	$\pm$	0,003	0,017	$\pm$	0,003
Cr mg/kg	0,570	$\pm$	0,033	0,78	$\pm$	0,065	0,038	$\pm$	0,007	--		
Fe mg/kg	91	$\pm$	2,3	--			4,1	$\pm$	0,006	5,46	$\pm$	0,392
Hg mg/kg	0,191	$\pm$	0,003	0,196	$\pm$	0,006	--			0,559	$\pm$	0,017
Ni $\mu$ g/kg	0,756	$\pm$	,067	--			0,056	$\pm$	0,008	--		
Pb mg/kg	2,021	$\pm$	0,056	2,00	$\pm$	0,044	0,084	$\pm$	0,003	0,085	$\pm$	0,016
Se mg/kg	1,878	$\pm$	0,034	1,840	$\pm$	0,111	--			1,63	$\pm$	0,111
Zn mg/kg	75,6	$\pm$	0,5	83,1	$\pm$	2,46	19,6	$\pm$	0,3	19,6	$\pm$	0,897

-- = nicht gemessen oder nicht zertifiziert, (I) Indicative value

<sup>1)</sup> Da das Untersuchungslabor an der BAGKF noch nicht über eine Langzeiterfahrung ( $\sigma_L$ ) bei der Bestimmung von Elementgehalten in Meeresfrüchten verfügt, wurden nicht die üblichen Validierungskriterien angewandt ( $-a_2 - 2\sigma_L < \xi - \mu < a_1 + 2\sigma_L$ ). Es wurden vielmehr die laboreigenen Standardabweichungen SD mit denen des Referenzmaterials verglichen

### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Ausführliche Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Tabelle 3 und 4 zeigt die durchschnittlichen und einzelnen Elementgehalte (mg/kg FS) in den untersuchten Lachsfischkollektiven aus Irland und Norwegen der Jahre 2002/03. Während in Tabelle 4 (siehe Anhang) die Elementgehalte für die 10 Elemente für jeden einzelnen Fisch angegeben sind, sind in Tabelle 3 die durchschnittlichen Elementgehalte der Fischkollektive und die des jeweiligen Futters für Farm- und Biolachse sowie die berechneten Anreicherungsfaktoren (Verhältnis Konzentration im Futter / Konzentration im Fisch) angegeben. Die in der EG-VO 221/2002 definierten Schwermetallhöchstwerte sind in der letzten

Zeile der Tabelle 3 angegeben. Höchstwertüberschreitungen wurden bei den durchschnittlichen Gehalten nicht festgestellt. Eine Fischprobe (FL 1.7, Tab. 4) des Farmlachskollektives aus Irland (Jahr 2002) überschritt den Höchstwert für Pb mit einem Wert von 0,25 mg/kg FS.

#### Anreicherung der Elemente aus dem Futter

Die 10 untersuchten Elemente wurden aus dem Futter unterschiedlich gut resorbiert. Elemente wie As, Hg, Se und Pb wurden aus dem Futter gut verwertet (Übergangsfaktor 1 – 10), Ca, Fe und Zn wurden befriedigend aus dem Futter verwertet (Übergangsfaktor 10 – 100), Cd, Cr und Ni wurden dagegen schlecht anreichert (Übergangsfaktor 100 – >1000). Dieses Ergebnis wurde für die Farm- wie für die Biolachse aus Irland in 2002 gefunden.

Für das Element Pb muß jedoch einschränkend festgestellt werden, dass sich die gute Verwertbarkeit (niedriger Übergangsfaktor 1 – 3) aus dem Futter nur deshalb ergibt, weil in den ersten beiden Bio- und Farmlachskollektiven aus Irland generell höhere Pb-Gehalte gemessen wurden als in den später untersuchten Fischproben. Dadurch errechnet sich ein vergleichsweise hoher durchschnittlicher Bleigehalt nur für diese beiden Fischkollektive und es ergibt sich eine scheinbar eine gute Verwertung für Pb (Übergangsfaktor um 1 – 3). - Nimmt man an, dass das Futter für die anderen Fischkollektive ähnliche Pb-Gehalte aufwies, so ergäben sich aufgrund der niedrigen Pb-Gehalte in den später gemessenen Fischkollektiven eine schlechtere Verwertung aus dem Übergangsfaktor von > 100). Die unterschiedlichen Ergebnisse führen daher zu der Vermutung, dass eine artifizielle Kontamination, die z.B. bei der Aufarbeitung oder beim Transport der betroffenen Fischproben stattgefunden haben könnte, zu den höheren Pb-Gehalten geführt hat. Eine genauere Untersuchung des Übergangsfaktors für Pb wäre also empfehlenswert.

#### Bildliche Darstellung der Elementgehalte in Lachsen

In den Abbildungen 1 bis 12 (Anhang) sind die Elementgehalte im Lachsfleisch vergleichend dargestellt. Abbildungen 1 und 2 vermitteln einen Eindruck über die Höhe der gemessenen durchschnittlichen Elementgehalte in linearer und logarithmischer Darstellungsweise. Ca gehört auch in den Fischen zu den Mengenelementen und liegt in Übereinstimmung mit Literaturangaben (7) im Bereich von 35 bis 75 mg/kg FS in den Lachskollektiven vor. Die großen Unterschiede (Faktor 2) in den durchschnittlichen Gehalten werden auf Grätenbruchstücke zurückgeführt, die inhomogen (d.h. sichtbar) in den einzelnen Fischproben verteilt waren. Bei den Dreifachbestimmungen wurden teilweise Schwankungen von mehr als  $\pm 50\%$  festgestellt. In bezug auf das Element Ca waren die Einzelproben aller Lachskollektive nicht homogen.

Tabelle 3 Durchschnittliche Elementgehalte in Lachskollektiven unterschiedlicher Provenienz, im Futter sowie berechnete Anreicherungsfaktoren. Angaben in mg/kg Frischsubstanz.

Probenart / Jahr	Proben-Nr.	Anzahl N	As mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	TS %	Wasser- gehalt %
Bio-Lachs Irland 02	OL 1.1-20	20	0,98	69,65	0,00013	0,0094	1,63	0,0629	0,0060	0,0604	0,242	3,26	31,2	68,8
Bio-Futter Irland 02	BF 1	1	3,24	5152,7	0,09792	1,115	86,9	0,0770	1,0377	0,1542	1,420	143,97		nb
Biofutter/BiolachsFS 02	BF1/OL1.1-10		3,32	73,98	753,23	167,26	53,29	1,22	173,66	2,55	5,87	44,14		
Farmlachs Irland 02	FL 1.1-20	20	0,73	72,66	0,00014	0,0047	1,22	0,0339	0,0050	0,1196	0,188	2,89	30,8	69,2
Farm-Futter Irland 02	FF 1	1	4,85	5275,0	0,14990	1,490	89,0	0,0830	0,6356	0,1381	1,560	198,93		nb
Farmfutter/FarmlachsFS 02	FF1/FL1.1-20		6,65	72,60	1036,43	320,02	72,81	2,45	126,76	1,15	8,30	68,83		
Farmlachs Irland 03	FL 4.1-10	10	1,29	53,6	0,00004	0,004	1,43	0,049	0,0033	0,0013	0,271	3,28	29,9	70,1
Farmlachs NW Bergen 03	FL 2.1-10	10	1,48	40,53	0,000066	0,0038	1,23	0,0263	0,0019	0,0031	0,197	3,16	29,6	70,4
Farmlachs NW Tromsø 03	FL 3.1-10	10	1,62	41,02	0,000034	0,0057	1,15	0,0239	0,0110	0,0036	0,165	3,03	32,1	67,9
Wildlachs Irland 02	WL 2.1-10	10	0,95	59,96	0,00143	0,0023	1,73	0,0793	0,0032	0,0058	0,332	3,68	30,6	69,4
Wildlachs Irland 03	WL 1.1-10	10	0,95	43,46	0,00074	0,0038	1,68	0,061	0,0025	0,0031	0,320	3,40	30,2	69,4
Biolachs Irland 03	OL 2.1-10	10	1,25	38,10	0,000055	0,00444	1,12	0,0460	0,0038	0,0016	0,277	3,25	31,1	68,9
Höchst-Wert EG 221/2002					0,05			0,5		0,2				

Elemente wie As, Fe und Zn wurden im Bereich von 1 bis 5 mg/kg FS in den Fischkollektiven gefunden. Sie sind in der linearen Darstellungsweise gerade noch wahrnehmbar (Abb. 1). Diese Elemente werden auch gut bis befriedigend aus dem Futter aufgenommen (Übergangsfaktoren  $< 100$ ).

Abb. 2 vergleicht die durchschnittlichen Elementgehalte der verschiedenen Lachskollektive in logarithmischer Darstellung. Jeweils die ersten beiden Säulen (grün) repräsentieren die Biolachskollektive aus Irland der Jahre 2002 und 2003. Die beiden folgenden hellblauen Säulen repräsentieren die beiden Farmlachskollektive aus Irland (2002/2003). Die roten Säulen geben die Gehalte in den Wildlachsen aus Irland (2002/2003) wieder, und die beiden dunkelblauen Säulen zeigen die durchschnittlichen Gehalte in den Farmlachskollektiven aus Norwegen (Bergen und Tromsø aus 2003).

Die Elemente Hg und Se wurden im Bereich zwischen 10 bis einigen 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  FS gemessen. Die durchschnittlichen Hg-Gehalte lagen alle unter 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  und die Se-Gehalte alle oberhalb 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . – Von den beiden Elementen ist das Hg das toxikologisch bedeutungsvollere, weil es in Fischen überwiegend in der giftigen organischen Bindungsform (Methyl-Hg) vorliegt. Kürzlich wurde in acht europäischen Ländern und Israel in einer Fall-Kontrollstudie gezeigt, dass der Hg-Gehalt in Fingernägeln direkt mit dem Herzinfarkt Risiko korrelierte. Anhand des Docosahexaensäuregehaltes (C22:6n-3 oder DHA) im Fettgewebe der untersuchten Patienten wurde geschlossen, dass der erhöhte Hg-Gehalt auf einen erhöhten Fischkonsum zurückgeführt werden konnte (21). Die in diesem Teilprojekt gemessenen durchschnittlichen Hg-Gehalte liegen jedoch meist um einen Faktor 10 bis 50 niedriger als der EG-Höchstwert. Der tägliche Verzehr von 100 g Lachs würde von allen hier erfassten Lachsen im ungünstigsten Fall nur zu einer etwa 3 %igen Auslastung des WHO-Wertes führen (WHO für Hg: 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  KG und Woche, davon dürfen 3,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Methyl-Hg sein). Der WHO-Wert gibt an, welche Menge eines Elementes ein Leben lang mit der Nahrung ohne gesundheitliche Folgen aufgenommen werden darf.

Umgekehrt stehen die hohen Se-Gehalte für einen ernährungsphysiologisch hohen Gesundheitswert der Lachse, da bereits der Verzehr von 100g Lachs den minimalen täglichen Selenbedarf des Menschen decken würde (40 bis 70  $\mu\text{g}/\text{Tag}$ ). In kürzlich durchgeführten Studien wurde beschrieben, dass entgegen früherer Behauptungen, die Se-Gehalte in Fischen (darunter auch Lachs) eine gute Bioverfügbarkeit auch im küchentechnisch verarbeiteten Zustand aufweisen (22).

Die Elemente Cd, Cr, Ni und Pb wurden überwiegend in Konzentrationsbereichen von unter 10 bis weit unter 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  FS gemessen. Aus toxikologischer Sicht sind diese geringen Konzentrationen beim Verzehr von Lachs nicht rele-

vant. Wie oben bereits erwähnt wurden nur in den ersten beiden Bio- und Farm-lachskollektiven aus Irland (Jahr 2002) höhere Pb-Gehalte gemessen (Bereich 0,010 bis 0,250 mg). Die Ursache für diese höheren Pb-Gehalte bleibt zunächst unklar. Dagegen wurden im Vergleich zu den Zuchtlachsen höhere Cd-Gehalte (um 1 µg/kg FS) in allen Fischen der beiden Wildlachskollektive aus Irland der Jahre 2002 und 2003 gemessen. Es wird vermutet, das Wildlachse aufgrund ihres höheren Alters mehr Cd aus dem natürlichen Futter anreichern als Zuchtlachse aus dem künstlichen Futter.

### Vergleichende Diskussion der einzelnen Elemente

Genauere Informationen über die Elementgehalte der verschiedenen Lachskollektive gestatten die Abbildungen 3 bis 12, in denen die Elementgehalte für jedes Kollektiv durch Box-Whisker-Darstellungen gezeigt wird. Angegeben ist der Median, das 10 bis 90 % Perzentil (Box) sowie der minimale und Maximale Elementgehalt (Whisker). Die Abb. 3 (As), 5 (Cd), 7 (Fe), 8 (Hg), 11 (Se) und 12 (Zn) zeigen, dass die Wildlachse von diesen Spurenelementen teilweise mehr aufnehmen (höherer Median) als Zuchtlachse. Die Gehalte treten hier oft in einem größeren Schwankungsbereich auf (Min.-, Max.-Wert, sowie Perzentile) als bei den Zuchtlachsen.

Die As-Gehalte im Lachs sind aus toxikologischer Sicht bedeutungslos, da das Arsen im Lachs wie auch in anderen Meerestieren zu weit über 95% in der nicht giftigen organischen Bindungsform vorliegt. Auch bei der küchentechnischen Verarbeitung durch Kochen, Grillen und Braten werden diese vergleichsweise stabilen organischen Bindungsformen des Arsens nicht in toxische Bindungsformen umgewandelt (23). Die Stabilität der Arsenverbindungen in Meeresschnecken ist auch ein Grund dafür, dass bei der analytischen Erfassung des Gesamtarsens der Probenaufschluß bei Temperaturen von 320 °C durchzuführen ist.

Die höheren Cd- (Abb. 5) und Hg-Gehalte (Abb. 8) in den Wildlachsen sind wahrscheinlich auf das höhere Alter dieser Tiere und die Anreicherung dieser Elemente während eines längeren Lebens zurückzuführen. Ähnliche Beobachtungen wurden für Hg auch bei anderen wildlebenden Fischen gemacht (1,2). Ähnlich wie bereits beim Quecksilber erläutert, sind auch die Cd-Gehalte in den Wildlachsen so niedrig, dass sie für die menschliche Ernährung bedeutungslos sind. Bei einem angenommenen durchschnittlichen Cd-Gehalt von 1 µg/kg in den Wildlachsen, - in den Zuchtlachsen sind die Gehalte um einen Faktor 10 bis 100 niedriger, - würde der Verzehr von täglich 100 g Wildlachs nur zu einer maximal 0,1 %igen Auslastung des WHO-Wertes führen. Im Vergleich dazu führt der Verzehr von pflanzlichen Agrarprodukten gegenwärtig zu einer 1 – 10 %igen Auslastung des WHO-Wertes.

Fe, Se und Zn sind auch für den Menschen essentielle Spurenelemente. Aus Bioverfügbarkeitsstudien am Menschen ist bekannt, dass Fisch ähnlich wie pflanzliche Lebensmittel eine schlechte Quelle für diätetisches Eisen ist. Im Vergleich dazu wird das in terrestrischen Tieren überwiegend vorliegende Häm-Eisen besser aufgenommen. Ob Zuchtlachse durch ein an diesen Elementen optimiertes Futter (Abb. 7 Fe, Abb. 11 Se und Abb. 12 Zn) besser ernährt werden sollten, wie der Vergleich mit den Wildlachskollektiven zeigt, müssten weitere Untersuchungen zeigen.

### **3.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse, Möglichkeiten der Umsetzung oder Anwendung, insbesondere Ableitung von Vorschlägen für Maßnahmen, die durch BMVEL weiter verwendet werden können**

Erkenntnisse für Lachszuchtbetriebe aus diesem Teilprojekt wären:

- 3.2.1 Die örtlichen Bedingungen für einen Fischzuchtbetrieb sollten in bezug auf den Elementgehalt bekannt und gut untersucht sein und durch fortlaufendes Monitoring überprüft werden. Fjorde oder Buchten, in denen das Meerwasser schlechter ausgetauscht wird, sind für eine Standortwahl eines Fischzuchtbetriebes weniger gut geeignet (Beispiel (8)). In diesem Punkt genügen die in diesem Teilprojekt untersuchten Fische, abgesehen von den ersten beiden Bio- und Farmlachsbetrieben in bezug auf das Element Pb, den in der EG-VO 221/2002 definierten Höchstwerten für die Elemente Cd, Hg und Pb.
- 3.2.2 Aus ernährungsphysiologischer Sicht ist Lachs eine gute Quelle für Elemente wie Se und Jod (hier nicht gezeigt). Unerwünschte Elemente wie Cd, Hg und Pb werden in der Zuchtlachsen teilweise in niedrigerer Konzentration gemessen als in den Wildlachsen. Jedoch sind auch die gemessenen Konzentrationen in den Wildlachsen so niedrig, dass sie zu keiner Sorge Anlass geben.
- 3.2.3 Da Wildlachse für einige Elemente wie (Cd), Fe, (Hg), Se und Zn im Durchschnitt höhere Elementkonzentrationen aufweisen, sollte hinterfragt werden, ob die Zuchtbetriebe ihre Tiere optimal mit Spurenelementen versorgen. Eine optimale Spurenelementversorgung über das Futter könnte einen positiven Gesundheitseffekt auf die Tiere ausüben.
- 3.2.4 Es wird empfohlen, Lachszuchtbetriebe monitoringartig auf die Elementzusammensetzung zu überprüfen, da der Lachs eine zunehmende wirtschaftliche Bedeutung für den europäischen Binnenmarkt hat und die Mengen-, Spuren- und Ultrapurenelementzusammensetzung der Fische einen wichtigen Betrag für eine gesunde Ernährung der Bevölkerung liefert.
- 3.2.5 Für einige Zuchtbetriebe in Europa würde sich auch die Überwachung von radioaktiven Isotopen in den Zuchtfischen empfehlen.

## 4 Zusammenfassung

In Bio-, Farm- und Wildlachsen aus Nordeuropa wurden die Gehalte von 10 Mengen-, Spuren- und Ultraspurenelementen gemessen. Die Gehalte von As, Ca, Cd, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, Se und Zn zeigten nur geringe Unterschiede in der verschiedenen gezüchteten Fischen unterschiedlicher Herkunft.

Die in der EG-Verordnung Nr. 221/2002 vom 6. Februar 2002 .... „zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln“ festgelegten Höchstwerte für die unerwünschten Elemente Cd, Hg und Pb wurden jedoch - von einer Ausnahme abgesehen - nicht überschritten und lagen meist weit darunter. - In den ersten beiden Bio- und Farmlachskollektiven (je 20 Fische aus Irland im Jahr 2002) fielen einige Fische mit erhöhten Pb-Gehalten auf, von denen ein Farmlachs den Pb-Höchstwert mit 0,25 mg/kg deutlich überschritt. Da von diesen beiden Fischkollektiven jedoch nur einige Fische erhöhte Pb-Gehalte aufwiesen, wird vermutet, dass diese Fische nach dem Fang unwissentlich kontaminiert wurden und der erhöhte Pb-Gehalt nicht auf Zuchtbedingungen zurückgeführt werden kann.

Wildlachse wiesen dagegen oft höhere durchschnittliche Elementgehalte auf und streuten in einem weiteren Konzentrationsbereich als die Zuchtlachse. Höhere durchschnittliche Elementgehalte der Wildlachse waren für Cd, Fe, Hg, Se und Zn gemessen worden. Dabei lagen die Cd-Gehalte in einem durch die verwendete Bestimmungsmethode (AAS) gut erfassbaren Konzentrationsbereich von 0,001 mg/kg (Höchstwert 0,05 mg/kg).

Andere Schwermetallgehalte wie Cr und Ni lagen in der Nähe der Nachweisgrenze und hatten keine toxikologische Bedeutung, obwohl der Gehalt dieser Elemente im Fischfutter mehr als 100 mal höher lag.

Verglichen mit den durchschnittlichen Gehalten der essentiellen Spurenelemente Fe, Se und Zn in Wildlachsen muß hinterfragt werden, ob die Zuchtlachse durch das Futter in bezug auf die Spurenelemente optimal versorgt werden und damit gesünder sein könnten.

## 5 Gegenüberstellung der ursprünglich geplanten zu den tatsächlich erreichten Zielen, ggf. mit Hinweisen auf weiterführende Fragestellungen

Aus dem Literaturstudium war dem Antragsteller bekannt, dass Elementgehalte von As, Hg und Se in Meeresfischen von großem gesundheitlichen Interesse sind und auch Unterschiede für die Herkunft der Fische erwarten lassen (siehe aufgeführte Literaturbeispiele). Da das Untersuchungslabor an der BAGKF in Detmold jedoch bisher überwiegend auf die Analyse von Spurenelementen in



pflanzlichen Proben ausgerichtet war, der Probenaufschluß von Fischen (oder Tieren) für die Bestimmung von As, Hg und Se jedoch eine möglichst universal einsetzbare Hochtemperaturveraschung zwingend benötigte, wurde im ursprünglichen Antrag auch Gelder für die Erweiterung der Aufschlußtechnik beantragt. Die im Bewilligungsbescheid bewilligten Mittel reicht jedoch dafür nicht aus.

Daher wurde, wie im Bewilligungsbescheid empfohlen, die Bestimmung der Elemente As, Hg und Se an ein dem Antragsteller bekanntes LUFA-Labor übertragen und für den Rest des bewilligten Geldes für die Bestimmung der Schwermetalle Cd und Pb durchgeführt. Diese Elemente waren in der Anfang des Jahres 2002 erlassenen EG-Verordnung 221/2002 Für Fische neu festgelegt worden. Dadurch konnte dem BMVEL für eine vorläufige Beurteilung der Lage Datenmaterial über den Konzentrationsbereich dieser Schwermetalle in Lachs erarbeitet werden.

Die übrigen 5 Elemente konnten wegen der vorhandenen Multielement-Analytik (SIMAA 6000) ohne größeren finanziellen Aufwand mitbestimmt werden. Informationen über Gehalte in Lachs von diesen Elementen sind in der Literatur spärlich. Die Bestimmung des Ca-Gehaltes wurde zusätzlich mit aufgenommen, als Irritationen zur Beurteilung erhöhter Pb-Gehalte in einigen Fischen auftauchten. Die angenommenen Vermutungen, nämlich das erhöhte Pb-Gehalte von möglicherweise in den Proben vorhandenen Grätenbruchstücken stammen könnten, bewahrheiteten sich jedoch nicht.

Das ursprünglich gesteckte Ziel, den Authentizitätsnachweis von Zuchtfischen (Bio- und Farmlachs) zu führen, wurde durch die hier verwendete Methode nicht erreicht. Dies bedeutet jedoch nicht, dass der Nachweis durch die Elementanalytik nicht erbracht werden kann. Es wird vielmehr empfohlen, mit Hilfe der Multielementanalytik ein größeres Spektrum der Elemente zu erfassen, um zu sehen, ob sich für bestimmte Elemente ein Authentizitätsnachweis ergibt. Multielementanalytik bedeutet im Falle des hier durchgeführten Teiprojektes, die gleichzeitige Messung von 4 bis maximal 6 ausgesuchten Elementen mit der AAS. Mit Hilfe einer echten Multielementanalytik (ICP-MS) wären jedoch bis zu 60 Elemente gleichzeitig bestimmbar, wodurch ein Authentizitätsnachweis wahrscheinlicher wird.

## 6. Literaturverzeichnis:

- (1) M.M. Storelli, R. Giacomini, G.O. Marcotrigiano (2002): Total and methylmercury residues in tuna-fish from the Mediterranean sea. *Food Additives and Contaminants* 19, pp 715 – 720; sowie: M.M. Storelli, G.O. Marcotrigiano (2001): Total mercury levels in muscle tissue of swordfish (*Xiphias gladius*) and bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) from the Mediterranean Sea (Italy). *Journal of Food Protection* 64, pp 1058 – 1061; sowie: M.M. Storelli, G.O. Marcotrigiano (2000): Fish for human consumption: risk of contamination by mercury. *Food Additives and Contaminants* 17, pp 1007 – 1011
- (2) E. Orban, G. Di Lena, T. Nevigato, I. Cassini, G. Santaroni, A. Marzetti, R. Caproni (2002): Quality characteristics of sea Bass intensively reared and from lagoon as affected by growth conditions and aquatic environment. *Journal of Food Science* 67, pp 542 – 546
- (3) S. Karavoltsos, A. Sakellari, M. Dimopoulos, M. Dasenakis, M. Scoullas (2002): Cadmium content in foodstuffs from the Greek market. *Food Additives and Contaminants* 19, pp 954 – 962
- (4) B.P. Cid, C. Boia, L. Pombo, E. Rebelo (2001): Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* 75, pp 93 – 100
- (5) K.M. Jonker, H.P.G. Bos, J.F.M. Petersen (2001): A survey of cadmium, lead and mercury in fresh fish, shellfish and canned fish. *De Ware(n)-Chemicus* 31, pp 201 – 206
- (6) L.O. Merivita, J. Nordlund, H.J. Korkela (2001): Cadmium, mercury and lead content of river Lamprey caught in Finnish rivers. *Archiv für Lebensmittelhygiene* 52, S. 49 – 72
- (7) P. Koivistoinen (1980): Mineral element composition of Finish foods: N, K, Ca, Mg, P, S, Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, Co, Ni, Cr, F, Se, Si, Rb, Al, B, Br, Hg, As, Cd, Pb, and Ash. *Acta Agriculturae Scandinavica, Suppl.* 22, pp 79
- (8) K. Julshamn, E.K. Trope, C. Bornes, L.J. Sæthre, A. Maage (2001): Cadmium, lead, copper and zinc in blue mussels (*Mytilus edulis*) sampled in the Hardangerfjord, Norway. *J. Environ. Monit* 3, pp 539 – 542
- (9) T.I. Moiseenko, L.P. Kudryavtseva (2001): Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Koala Region, Russia. *Environmental Pollution* 114, pp 285 – 297
- (10) V.Ya. Kavun, V.M. Shulkin, N.K. Khristoforova (2002): Metal accumulation in mussels of the Kuril Island, north-west Pacific Ocean. *Marine Environmental Research* 53, pp 219 – 226
- (11) M. Soto-Jiménez, F. Páez-Osuna, F. Morales-Hermández (2001): Selected trace metals in oysters (*Crassostrea iridescens*) and sediments from the discharge zone of the submarine sewage outfall in Mazatlán Bay (southeast Gulf of California): chemical fractions and bioaccumulation factors. *Environmental Pollution* 114, pp 357 – 370

- (12) M.S. Brim, S.K. Alam, L.G. Jenkins (2001): Organochlorine pesticides and heavy metals in muscle and ovaries of gulf coast striped bass (*Morone Saxatilis*) from the Apalachicola River, Florida, USA. *J. Environ. Sci. Health*, 36, pp 15 – 27
- (13) J.W. Edwards, K.S. Edyvane, V.A. Boxall, M. Hamann, K.L. Soole (2001): Metal levels in saxon and marine fish flesh near industrial and metropolitan centres in south Australia. *Marine Pollution Bulletin* 42, pp 389 – 396
- (14) J.L. Love, G.M. Rush, H. McGrath (2003): Total mercury and methylmercury levels in some New Zealand commercial marine fish species. *Food Additives and Contaminants*, 20, pp 37 – 43
- (15) T. Arai, M. Maeda, H. Yamakawa, A. Kamatani, N. Miyazaki (2002): Growth effect on uptake and elimination of trace metals in the abalones *Haliotis*. *Fisheries Science* 68, pp 1094 – 1098
- (16) K. Chong, W.X. Wang (2001): Comparative studies on the biokinetics of Cd, Cr and Zn in the green mussel *Perna viridis* and the Manila clam *Ruditapes philipinarum*. *Environmental Pollution* 115, pp 107 – 121
- (17) G. Blackmore (2001): Interspecific variation in heavy metal body concentrations in Hong Kong marine invertebrates. *Environmental Pollution* 114, pp 303 – 311
- (18) M. Tüzen (2003): Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* 80, pp 119 – 123
- (19) H.A. Zidan, G. Gupta, K.A. Mohamed, A.A.E. Bayoumi (2000): Monitoring and organ distribution of pesticide residues and heavy metals in Tilapia fish from Kalubia governorate, Egypt. *Annals Agric. Sci., Ain Shams Univ., Cairo* 45, pp 727 – 742
- (20) M. Cheggour, A. Chafik, W.J. Langston, G.R. Burt, S. Benbrahim, H. Texier (2001): Metals in sediments and the edible cockle *Cerastoderma edule* from two Moroccan Atlantic lagoons: Moulay Bou Slham and Sidi Moussa. *Environmental Pollution* 115, pp 149 – 160
- (21) E. Guallar, M. Inmaculada Sanz-Gallardo, P. van't Veer, P. Bode, A. Aro, J. Gomez-Aracena, J.D. Kark, R.A. Riemersma, J.M. Martín-Moreno, F.J. Kok (2002): Mercury, fish oils, and the risk of myocardial infarction. *N Engl J Med* 347, pp 1747 – 1754
- (22) Flair-Flow Europe (2003): Fish as a source of selenium. [Report] Flair-Flow Report FFE 576/03/SME66, 1P.; sowie: Flair-Flow Europe (2002): Selenium solutions from seafood. [Report] Flair-Flow Report FFE 568/02/HP61, 1P.
- (23) M.A. Súner, V. Devesa, M.J. Clemente, D. Velez, R. Montoro, I. Urieta, M. Jalón, M.L. Macho (2002): Organoarsenical species contents in fresh and processed seafood products. *J. Agric. Food Chem.* 50, pp 924 – 932; sowie: V. Devesa, A. Martínez, M.A. Súner, V. Benito, D. Vélez, R. Montoro (2001): Kinetic study of transformations of arsenic species during heat treatment. *J. Agric. Food Chem.* 49, pp 2267 – 2271; sowie: V. Devesa, A. Martínez, M.A. Súner, D. Vélez, C. Almela, R. Montoro (2001):

Effect of cooking temperatures on chemical changes in species of organic arsenic in seafood. *J. Agric. Food Chem.* 49, pp 2272 – 2276; sowie: V. Devesa, M.L. Macho, M. Jalón, I. Urieta, O. Munoz, M.A. Súner, F. López D. Vélez, R. Montoro (2001): Arsenic in cooked seafood products: Study on the effect of cooking on total and inorganic arsenic contents. *J. Agric. Food Chem.* 49, pp 4132 – 4140; etc.

- (24) A. Rossmann (2001): Determination of stable isotope Ratios in food analysis. *Food Reviews International* 17, pp 347 – 381; sowie: H. Förstel, J. Lickfett (2002): Mit isotopen Fingerabdruck den Lebensmitteln auf der Spur. *BioWorld* 1, pp 26 – 27; sowie: E. Wada, H. Mizutani, M. Minadawa (1991): The use of stable isotopes for food web analysis. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 30, pp 361 – 371, etc.
- (25) L. Hegerding, D. Seidler, H.J. Dannel, A. Gessler, B. Nowak (2002): Sauerstoffisotopen-Verhältnis-Analyse zur Herkunftsbestimmung von Rindfleisch. *Fleischwirtschaft* 4 pp 95 – 100; sowie: G. Manca, F. Camin, G.C. Coloru, A. Del Caro, D. Depentori, M.A. Franco, G. Versini (2001): Characterisation of the geographical origin of Pecorino Sardo cheese by casein stable isotope ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) Ratios and free amino acid ratios. *J. Agric. Food Chem.* 49, pp 1404 – 1409; etc.
- (26) K.A. Anderson, B.W. Smith (2002): Chemical profiling to differentiate geographic growing origins of coffee. *J. Agric. Food Chem.* 50, pp 2068 – 2075; sowie: K.A. Anderson, B.A. Magnuson, M.L. Tschirgi, B. Smith (1999): Determining the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers. *J. Agric. Food Chem.* 47, pp 1568 – 1575; sowie: M.A. Brescia, G. Di Martino, C. Fares, N. Di Fonzo, C. Platani, S. Ghelli, F. Reniero, A. Sacco (2002): Characterization of Italian durum wheat semolina by means of chemical analytical and spectroscopic determinations. *Cereal Chem.* 79, pp 238 – 242; sowie: S. Kelly, M. Baxter, S. Chapman, C. Rhodes, J. Dennis, P. Brereton (2002): The application of isotopic and elemental analysis to determine the geographical origin of premium long grain rice. *Eur Food Res Technol* 214, pp 72 – 78; sowie: J.E. Spangenberg, N. Orginc (2001): Authentication of vegetable oils by bulk and molecular carbon isotope analysis with emphasis on olive oil und pumpkin seed oil. *J. Agric. Food Chem.* 49, pp 1534 – 1540; sowie: C.M. Scrimgeour (2002): Measurement and applications of stable isotopes in fatty acids. *Eur J Lipid Sci Technol* 104, pp 57 – 59; sowie: B.O. Aguilar-Cisneros, M.G. López, E. Richling, F. Heckel, P. Schreier (2002): Tequila authenticity assessment by headspace SPME-HRGC-IRMS analysis of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of ethanol. *J. Agric. Food Chem.* 50, pp 7520 – 7523; sowie: B.L. Zhang, I. Billault, X. Li, F. Mabon, G. Remaud, M.L. Martin (2002): Hydrogen isotopic profile in the characterization of sugars. Influence of the metabolic pathway. *J. Agric. Food Chem.* 50, pp 1574 – 1580; sowie: J.R. Brooks, N. Buchmann, S. Phillips, B. Ehleringer, R.D. Evans, M. Lott, L.A. Martinelli, W.T. Pockman D. Sandquist, J.P. Sparks, L. Sperry, D. Williams, J.R. Ehleringer (2002): Heavy and light beer: A carbon isotope approach to detect  $\text{C}_4$  carbon in beers of different origins, styles and prices. *J. Agric. Food Chem.* 50, pp 6413 – 6478; sowie: S. Frias, J.E. Conde, M.A. Roriguez, V. Dohnal, J.P. Pérez-Trujillo (2002): Metallic content of wines from the Canary Islands (Spain). Application of artificial neural networks to the data analysis. *Nahrung/Food* 46 pp 370 – 375; etc.

Abbildungen und Tab 4 im Anhang.

## Anhang

Tab. 4 Elementgehalte in 100 Lachsproben aus Irland und Norwegen. Untersuchungsjahr 2002 und 2003, Angaben in mg/kg FS

Probe	Ein- gangs datum	Herkunft	Art	Elementgehalte in der Frischsubstanz										Wasser %
				As mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	
BF1	19.08.02	Trouw, Irland	Biofutter	3,24	5152,7	0,0979	1,115	86,9	0,077	1,0377	0,1542	1,42	144,0	n.b.
FF1	19.08.02	Trouw, Irland	kommerzielles Futter	4,85	5275,0	0,1499	1,490	89,0	0,083	0,6356	0,1381	1,56	198,9	n.b.
FF2	22.07.03	BioMar, Norw.	kommerzielles Futter											
FL1.1	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	1,14	85,66	0,00019	0,0111	1,34	0,032	0,0055	0,1430	0,201	2,81	68,4
FL1.2	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,82	58,34	0,00011	0,0154	1,14	0,035	0,0043	0,0438	0,186	2,61	65,7
FL1.3	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,93	56,38	0,00013	0,0018	1,11	0,035	0,0020	0,1719	0,184	2,91	68,6
FL1.4	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,77	102,38	0,00012	0,0042	1,35	0,034	0,0020	0,1040	0,189	2,76	68,4
FL1.5	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,86	143,54	0,00011	0,0002	1,43	0,025	0,0009	0,1066	0,160	2,90	68,4
FL1.6	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,74	71,01	0,00004	0,0006	1,39	0,036	0,0013	0,1184	0,194	3,12	69,7
FL1.7	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	1,13	82,09	0,00010	0,0008	1,17	0,034	0,0041	<b>0,2489</b>	0,185	3,13	70,6
FL1.8	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	1,11	37,86	0,00016	0,0032	0,99	0,037	0,0012	0,1908	0,190	2,98	70,6
FL1.9	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,55	63,66	0,00012	0,0026	1,06	0,035	0,0016	0,1064	0,204	2,73	68,9
FL1.10	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,59	63,75	0,00012	0,0055	1,50	0,037	0,0023	0,1761	0,189	2,77	68,6
FL1.11	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,63	92,14	0,00018	0,0031	1,08	0,038	0,0288	0,0718	0,196	2,72	70,1
FL1.12	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,43	86,24	0,00018	0,0044	1,44	0,034	0,0046	0,0521	0,202	2,93	71,5
FL1.13	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,78	89,85	0,00010	0,0019	1,04	0,034	0,0065	0,1302	0,184	2,69	69,8
FL1.14	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,52	67,21	0,00011	0,0123	1,20	0,034	0,0038	0,0657	0,188	2,82	69,9
FL1.15	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,57	42,35	0,00013	0,0021	1,28	0,036	0,0042	0,1240	0,184	2,86	67,7
FL1.16	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,51	61,77	0,00030	0,0093	1,52	0,038	0,0173	0,1193	0,195	3,37	67,7
FL1.17	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,56	44,04	0,00037	0,0043	1,12	0,032	0,0025	0,1247	0,192	3,46	69,0
FL1.18	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,54	66,50	0,00015	0,0048	1,41	0,032	0,0033	0,1316	0,188	2,70	69,4

Probe	Ein- gangs datum	Herkunft	Art	Elementgehalte in der Frischsubstanz										
				As mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	Wasser %
FL1.19	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,63	79,91	0,00013	0,0024	0,81	0,030	0,0030	0,0824	0,174	2,81	70,6
FL1.20	02.09.02	DEE,Irland	Ganzlachs amK,superior	0,77	58,43	0,00005	0,0031	1,06	0,028	0,0035	0,0810	0,172	2,73	69,9
OL1.1	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,66	60,05	0,00009	0,0112	1,38	0,057	0,0060	0,0254	0,237	3,53	71,9
OL1.2	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,75	91,03	0,00009	0,0067	1,24	0,058	0,0063	0,0189	0,242	3,30	69,3
OL1.3	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,82	98,86	0,00010	0,0115	1,73	0,063	0,0218	0,0330	0,233	3,22	70,2
OL1.4	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,70	50,86	0,00014	0,0041	1,62	0,067	0,0043	0,0915	0,249	3,65	69,3
OL1.5	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,75	58,46	0,00013	0,0031	1,69	0,063	0,0045	0,1660	0,238	3,45	68,1
OL1.6	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,22	50,81	0,00014	0,0306	1,67	0,074	0,0025	0,1333	0,243	3,70	67,8
OL1.7	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,29	63,90	0,00017	0,0061	1,81	0,064	0,0051	0,0738	0,234	3,94	69,5
OL1.8	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,93	65,74	0,00010	0,0023	1,46	0,069	0,0084	0,0573	0,239	3,21	68,2
OL1.9	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,97	49,80	0,00006	0,0035	2,09	0,065	0,0080	0,0329	0,250	3,28	67,4
OL1.10	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,89	60,50	0,00007	0,0000	1,70	0,065	0,0049	0,0097	0,248	3,12	66,9
OL1.11	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,86	54,56	0,00019	0,0027	1,53	0,059	0,0061	0,0721	0,232	3,36	69,6
OL1.12	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,74	64,25	0,00013	0,0007	1,43	0,062	0,0039	0,0241	0,234	3,13	68,0
OL1.13	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,05	79,84	0,00007	0,0065	1,56	0,064	0,0075	0,0605	0,245	3,07	67,2
OL1.14	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,09	74,78	0,00014	0,0224	1,71	0,060	0,0066	0,0162	0,234	3,17	69,3
OL1.15	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,18	57,19	0,00004	0,0537	1,36	0,062	0,0051	0,0419	0,244	2,93	69,6
OL1.16	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,15	92,07	0,00022	0,0076	1,53	0,064	0,0061	0,1012	0,242	2,98	67,3
OL1.17	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,21	90,30	0,00019	0,0043	1,71	0,061	0,0035	0,1536	0,264	3,03	70,1
OL1.18	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,27	93,09	0,00019	0,0042	1,95	0,062	0,0022	0,0223	0,243	3,11	68,1
OL1.19	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	0,94	70,22	0,00020	0,0033	1,83	0,058	0,0038	0,0468	0,237	3,02	70,0
OL1.20	16.09.02	CLA, Irland	Biolachs amk, superoir	1,05	66,78	0,00015	0,0026	1,59	0,061	0,0029	0,0284	0,249	3,03	68,5
WL1.1	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	0,54	42,90	1,64414	0,0029	1,65	0,092	0,0019	0,0118	0,385	3,59	69,2
WL1.2	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	0,57	175,56	1,62571	0,0048	1,78	0,099	0,0029	0,0109	0,301	4,05	70,0
WL1.3	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	0,45	48,04	2,03749	0,0052	1,56	0,069	0,0050	0,0047	0,362	3,92	69,8
WL1.4	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	0,86	51,10	1,61538	0,0008	1,83	0,100	0,0056	0,0046	0,357	3,49	65,4

Probe	Ein- gangs datum	Herkunft	Art	Elementgehalte in der Frischsubstanz										
				As mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	Wasser %
WL1.5	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	0,51	49,87	1,27959	0,0018	1,55	0,098	0,0019	0,0024	0,408	3,85	71,1
WL1.6	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	1,22	49,21	0,97440	0,0007	1,97	0,073	0,0026	0,0067	0,284	3,45	71,0
WL1.7	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	1,13	47,37	1,19279	0,0009	1,46	0,057	0,0034	0,0051	0,315	3,92	70,0
WL1.8	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	0,58	43,75	1,51049	0,0008	1,83	0,063	0,0008	0,0027	0,375	3,31	69,8
WL1.9	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	2,91	47,76	1,32441	0,0039	2,05	0,094	0,0051	0,0029	0,288	3,27	68,7
WL1.10	04.03.03	Irland	TK, ausgen, ohne Kopf	0,75	44,07	1,05948	0,0007	1,65	0,046	0,0030	0,0064	0,245	3,98	69,3
FL2 .1	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,00	35,68	0,01493	0,0026	1,07	0,031	0,0002	0,0015	0,207	4,01	72,0
FL2 .2	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,84	40,65	0,03087	0,0058	1,02	0,026	0,0014	0,0017	0,220	3,64	71,1
FL2 .3	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,70	40,97	0,07162	0,0008	1,49	0,030	0,0014	0,0043	0,230	3,05	70,2
FL2.4	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,04	36,32	0,03976	0,0090	1,17	0,033	0,0021	0,0031	0,200	3,17	70,2
FL2 .5	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,89	40,42	0,00777	0,0029	1,35	0,023	0,0016	0,0036	0,175	3,27	70,9
FL2.6	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,35	43,14	0,03278	0,0010	1,85	0,027	0,0014	0,0031	0,200	3,05	70,2
FL2 .7	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,40	38,38	0,02353	0,0006	1,16	0,021	0,0005	0,0031	0,179	2,93	70,6
FL2.8	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,38	41,17	0,17427	0,0130	1,13	0,022	0,0045	0,0036	0,184	3,38	68,9
FL2 .9	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,93	53,05	0,17130	0,0015	1,25	0,021	0,0028	0,0039	0,181	2,91	69,8
FL2.10	07.04.03	N, Bergen	frisch, amK	1,30	35,51	0,10379	0,0013	0,86	0,030	0,0027	0,0025	0,192	3,35	70,1
FL3.1	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,82	35,52	0,04926	0,0033	0,88	0,031	0,0072	0,0050	0,204	3,07	68,6
FL3.2	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,75	35,84	0,06910	0,0091	0,86	0,019	0,0082	0,0065	0,156	3,06	68,1
FL3.3	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,98	42,91	0,02589	0,0059	1,02	0,019	0,0058	0,0053	0,165	3,30	67,6
FL3.4	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,51	37,45	0,03435	0,0004	0,85	0,035	0,0716	0,0044	0,206	3,17	67,8
FL3.5	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,45	40,54	0,03414	0,0077	1,03	0,029	0,0059	0,0022	0,166	2,99	68,0
FL3.6	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,20	40,89	0,05807	0,0121	1,53	0,016	0,0050	0,0029	0,134	2,88	68,9
FL3.7	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,63	60,05	0,05953	0,0076	0,95	0,032	0,0025	0,0031	0,189	3,13	65,0
FL3.8	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,74	38,76	0,01657	0,0018	1,68	0,012	0,0001	0,0027	0,118	2,91	68,9
FL3.9	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,51	37,73	0,02602	0,0029	1,48	0,020	0,0011	0,0019	0,150	3,07	67,5
FL3.10	07.04.03	N, Tromsö	frisch, amK	1,62	40,47	0,01685	0,0066	1,19	0,025	0,0026	0,0024	0,158	2,70	68,4

Probe	Ein- gangs datum	Herkunft	Art	Elementgehalte in der Frischsubstanz										
				As mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	Wasser %
FL4.1	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,26	129,03	0,08726	0,0026	1,42	0,041	0,0031	0,0029	0,207	4,01	72,7
FL4.2	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,53	66,41	0,03285	0,0025	1,41	0,049	0,0021	0,0025	0,259	3,64	69,2
FL4.3	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,21	59,67	0,02483	0,0021	1,35	0,050	0,0032	0,0021	0,255	3,05	69,0
FL4.4	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,17	43,68	0,17326	0,0023	1,90	0,046	0,0013	0,0015	0,246	3,17	71,4
FL4.5	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,11	39,41	0,02286	0,0111	1,67	0,046	0,0059	0,0001	0,271	3,27	71,4
FL4.6	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,37	38,21	0,00788	0,0067	1,48	0,053	0,0032	0,0010	0,293	3,05	70,4
FL4.7	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,31	41,51	0,00196	0,0011	1,18	0,044	0,0032	0,0007	0,276	2,93	70,6
FL4.8	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,26	37,52	0,03479	0,0050	1,68	0,045	0,0038	0,0014	0,262	3,38	70,2
FL4.9	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,35	43,83	0,02216	0,0017	1,29	0,051	0,0034	0,0001	0,301	2,91	68,3
FL4.10	30.06.03	Irland, CRA	frisch, amK	1,30	36,85	0,01384	0,0025	0,95	0,067	0,0036	0,0009	0,342	3,35	68,1
OL2.1	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	0,95	36,31	0,15956	0,0053	1,43	0,046	0,0056	0,0018	0,293	3,47	71,0
OL2.2	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,07	35,21	0,03440	0,0023	0,90	0,042	0,0038	0,0009	0,273	3,48	72,1
OL2.3	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,13	36,76	0,02988	0,0048	1,19	0,050	0,0039	0,0024	0,309	3,10	66,8
OL2.4	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,61	40,85	0,02899	0,0034	1,21	0,045	0,0056	0,0034	0,312	3,30	70,0
OL2.5	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,24	37,06	0,03707	0,0047	1,00	0,044	0,0031	0,0008	0,245	3,06	68,2
OL2.6	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,56	40,16	0,00892	0,0033	1,11	0,043	0,0026	0,0001	0,261	3,15	66,6
OL2.7	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,02	35,76	0,08608	0,0052	1,09	0,054	0,0014	0,0011	0,277	3,46	68,1
OL2.8	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,42	42,39	0,06108	0,0094	1,11	0,046	0,0030	0,0017	0,262	3,43	67,3
OL2.9	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,31	35,58	0,09072	0,0039	1,03	0,052	0,0076	0,0027	0,284	3,18	69,4
OL2.10	30.06.03	Irland,CLA	frisch, amK	1,18	40,91	0,00802	0,0020	1,07	0,039	0,0015	0,0011	0,253	2,85	69,9
WL2.1	09.06.03	Irland	frisch, amk	0,62	51,17	1,35333	0,0084	1,38	0,053	0,0031	0,0019	0,350	4,07	70,3
WL2.2	09.06.03	Irland	frisch, amk	0,68	38,31	0,42712	0,0025	1,44	0,038	0,0108	0,0044	0,284	3,57	71,0
WL2.3	09.06.03	Irland	frisch, amk	0,73	36,16	1,70374	0,0016	2,24	0,062	0,0020	0,0041	0,318	3,44	71,9
WL2.4	09.06.03	Irland	frisch, amk	0,86	40,19	0,48655	0,0033	1,63	0,053	0,0008	0,0028	0,323	3,05	68,6
WL2.5	09.06.03	Irland	frisch, amk	0,96	41,32	0,92464	0,0059	1,52	0,064	0,0023	0,0032	0,312	3,05	69,8
WL2.6	09.06.03	Irland	frisch, amk	1,82	35,57	0,79424	0,0054	1,47	0,098	0,0020	0,0036	0,366	3,69	67,4



Probe	Ein- gangs datum	Herkunft	Art	Elementgehalte in der Frischsubstanz										
				As mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	Wasser %
WL2.7	09.06.03	Irland	frisch, amk	1,08	42,69	0,57677	0,0036	1,65	0,060	0,0006	0,0031	0,300	3,40	70,0
WL2.8	09.06.03	Irland	frisch, amk	0,75	68,58	0,42347	0,0012	1,47	0,042	0,0009	0,0036	0,273	3,26	69,7
WL2.9	09.06.03	Irland	frisch, amk	0,70	40,42	0,45489	0,0048	1,63	0,085	0,0022	0,0015	0,382	3,19	68,7
WL2.10	09.06.03	Irland	frisch, amk	1,25	40,24	0,30039	0,0016	2,36	0,059	0,0002	0,0030	0,292	3,31	70,6

	Elementgehalte in der Frischsubstanz										
	As mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	Wasser %
Anzahl	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mittelwert	1,09	56,13	0,23741	0,0052	1,40	0,048	0,0048	0,0379	0,242	3,22	69,2
Median	1,09	47,56	0,02251	0,0033	1,42	0,045	0,0032	0,0045	0,241	3,17	69,3
Min	0,43	35,21	0,00004	0,0000	0,81	0,012	0,0001	0,0001	0,118	2,61	65,0
Max	2,91	175,56	2,03749	0,0537	2,36	0,100	0,0716	0,2489	0,408	4,07	72,7
SD	0,42	24,18	0,48245	0,0067	0,33	0,020	0,0078	0,0553	0,061	0,34	1,5
VK%	38,8	43,1	203,2	128,3	23,2	41,2	162,7	146,0	25,0	10,7	2,1

OL = Ökolachs, FL = Farmlachs, WL = Wildlachs, FF=normales Futter, BF= Biofutter

Abbildungen:

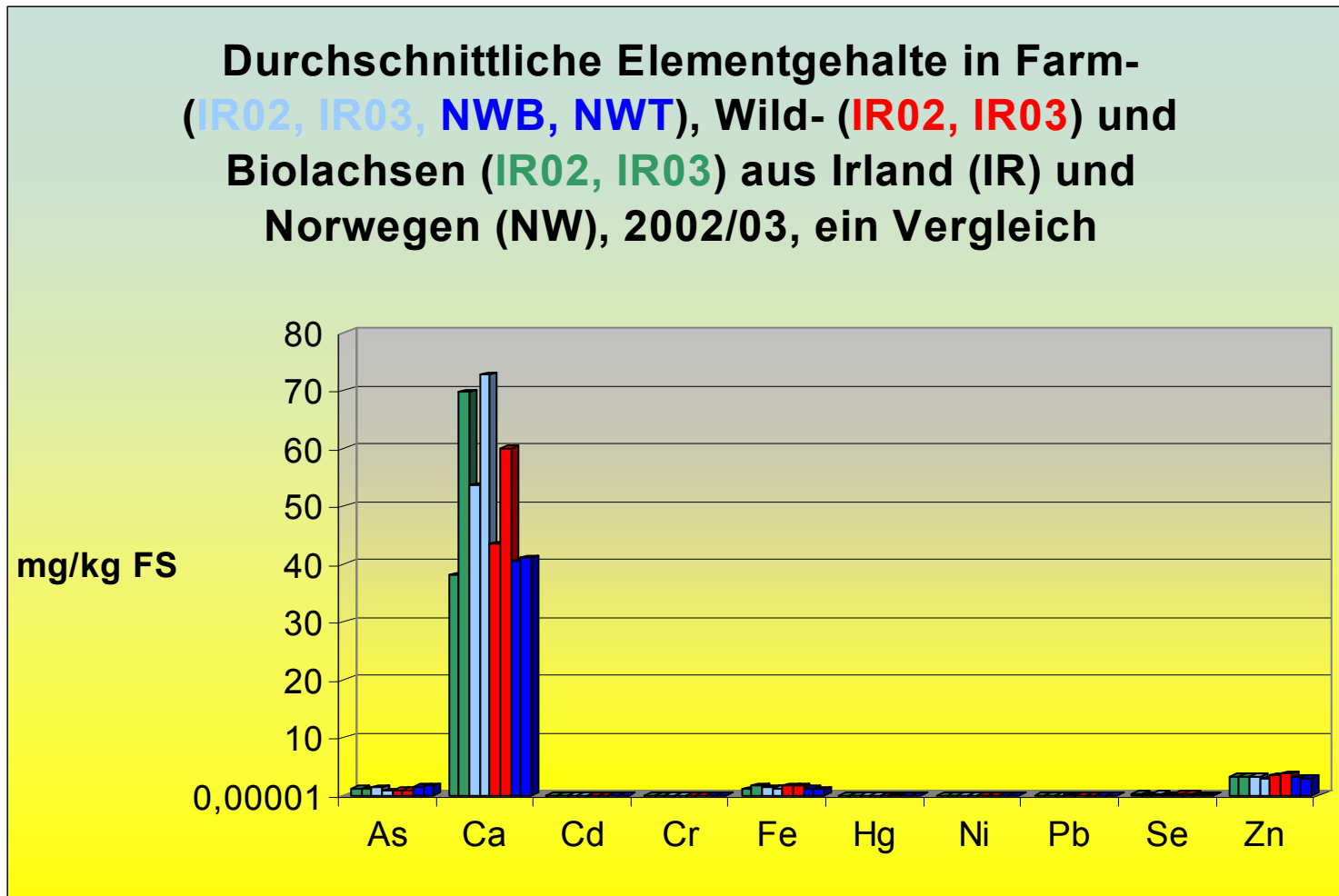


Abb. 1 Durchschnittliche Elementgehalte in Lachsen aus Nordeuropa, 2002/2003 (lineare Skalierung)

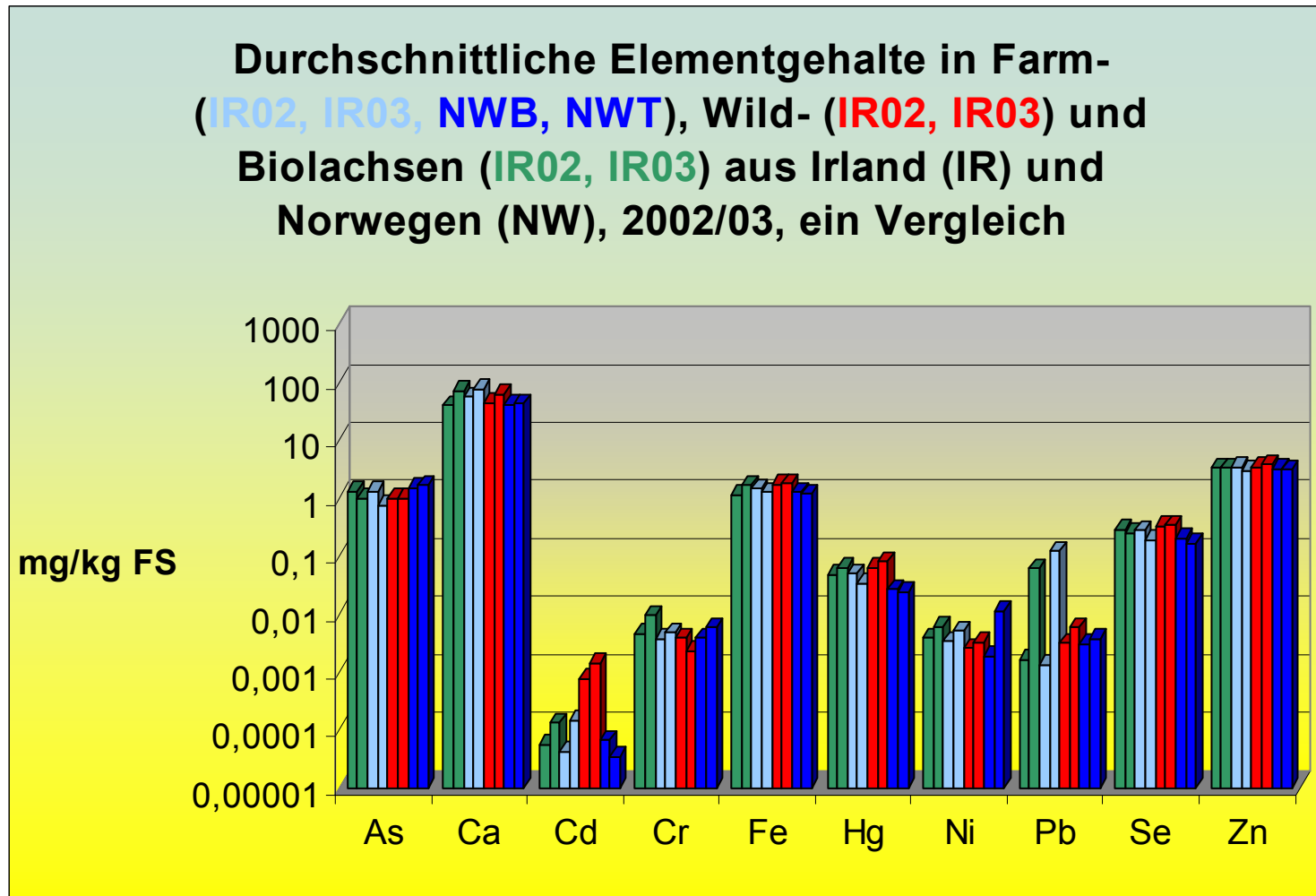


Abb. 2 Durchschnittliche Elementgehalte in Lachsen aus Nordeuropa, 2002/2003 (logarithmische Skalierung)

**Arsengehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
 (Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert, mg/kg (FS), 2002 - 2003)

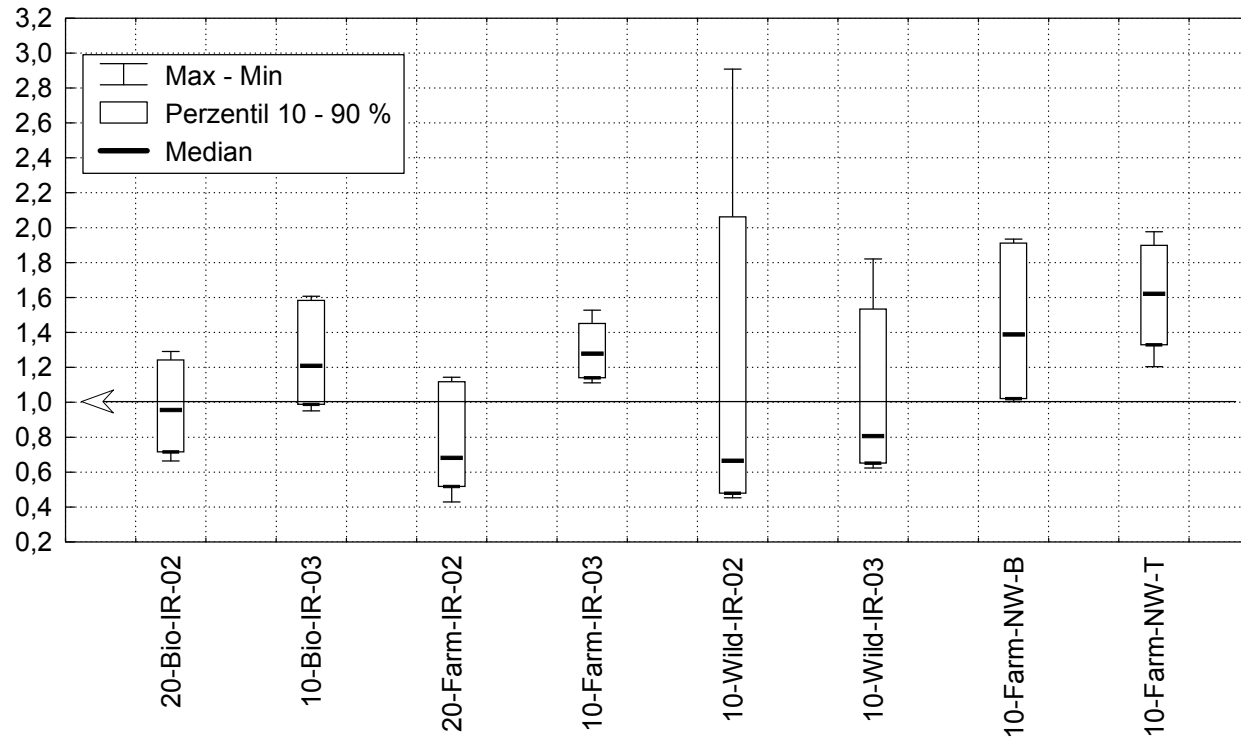


Abb. 3 Arsengehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

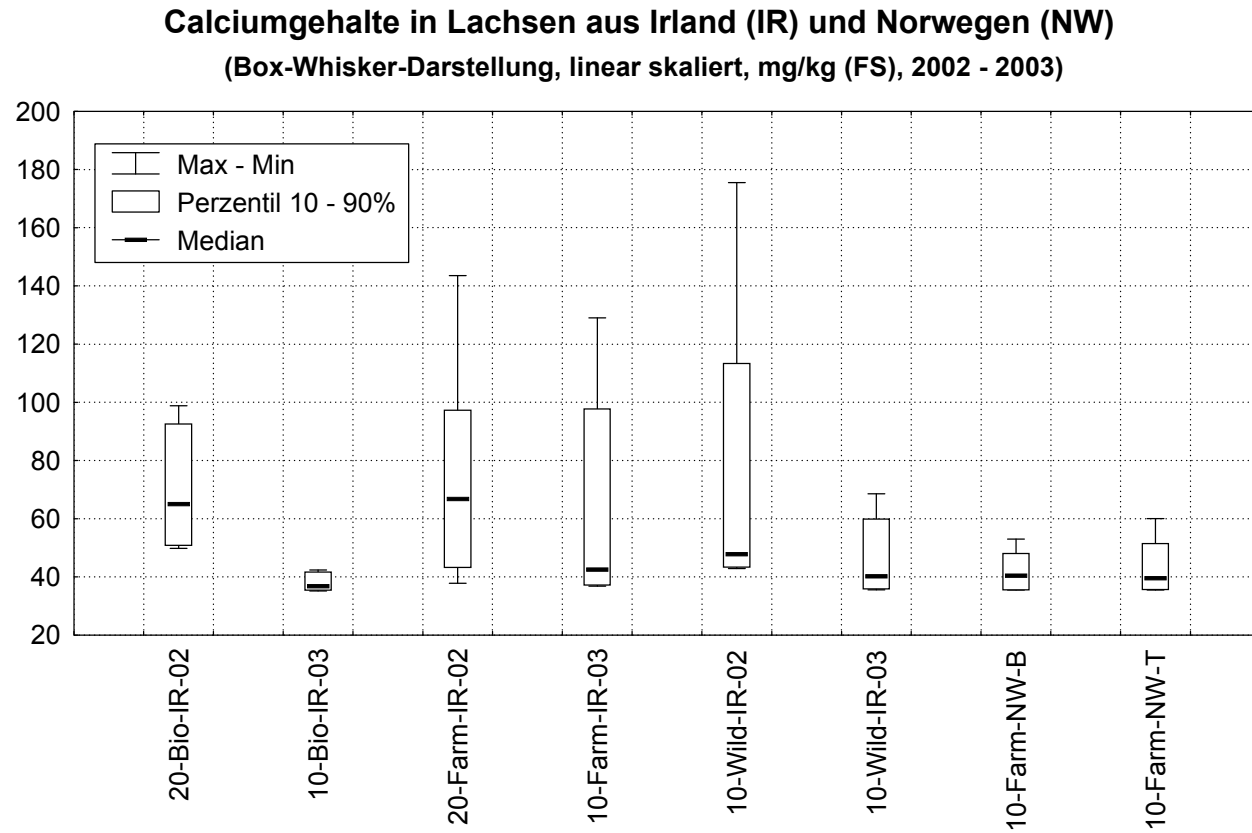


Abb. 4 Calciumgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

**Cadmiumgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
 (Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert,  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (FS), 2002 - 2003)

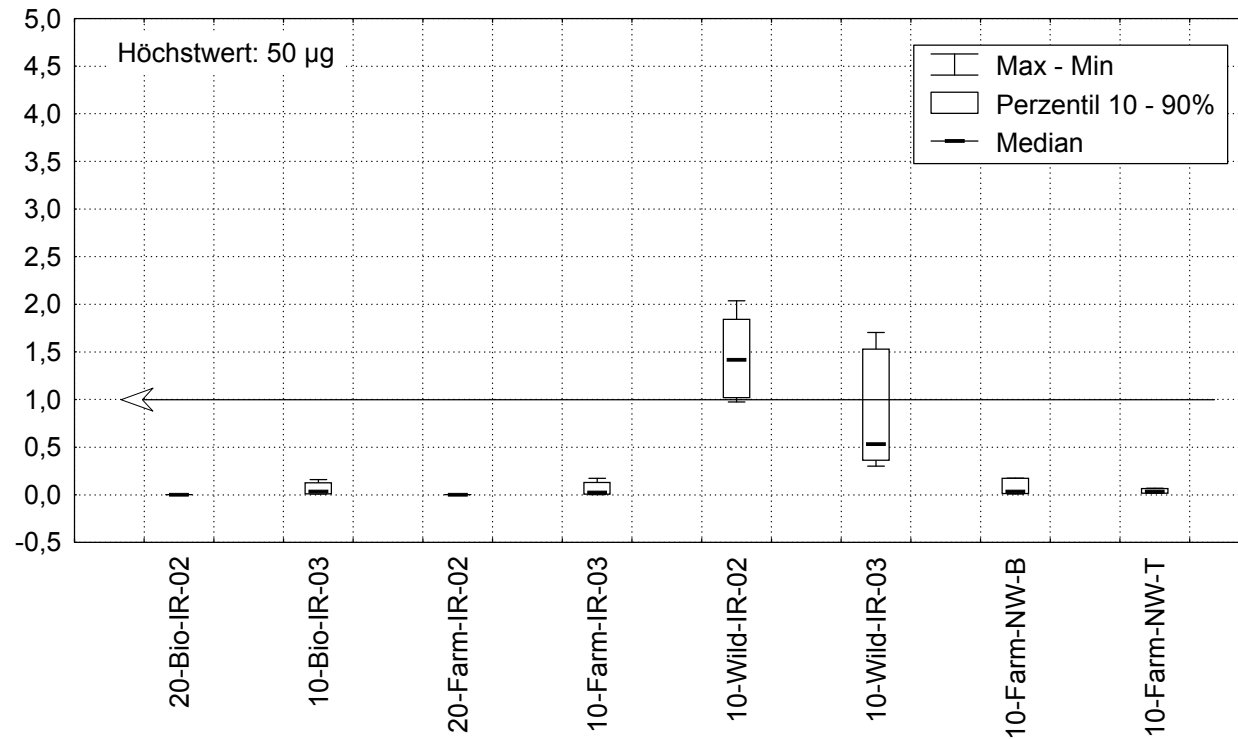


Abb. 5 Cadmiumgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

**Chromgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
**(Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert, mg/kg (FS), 2002 - 2003)**

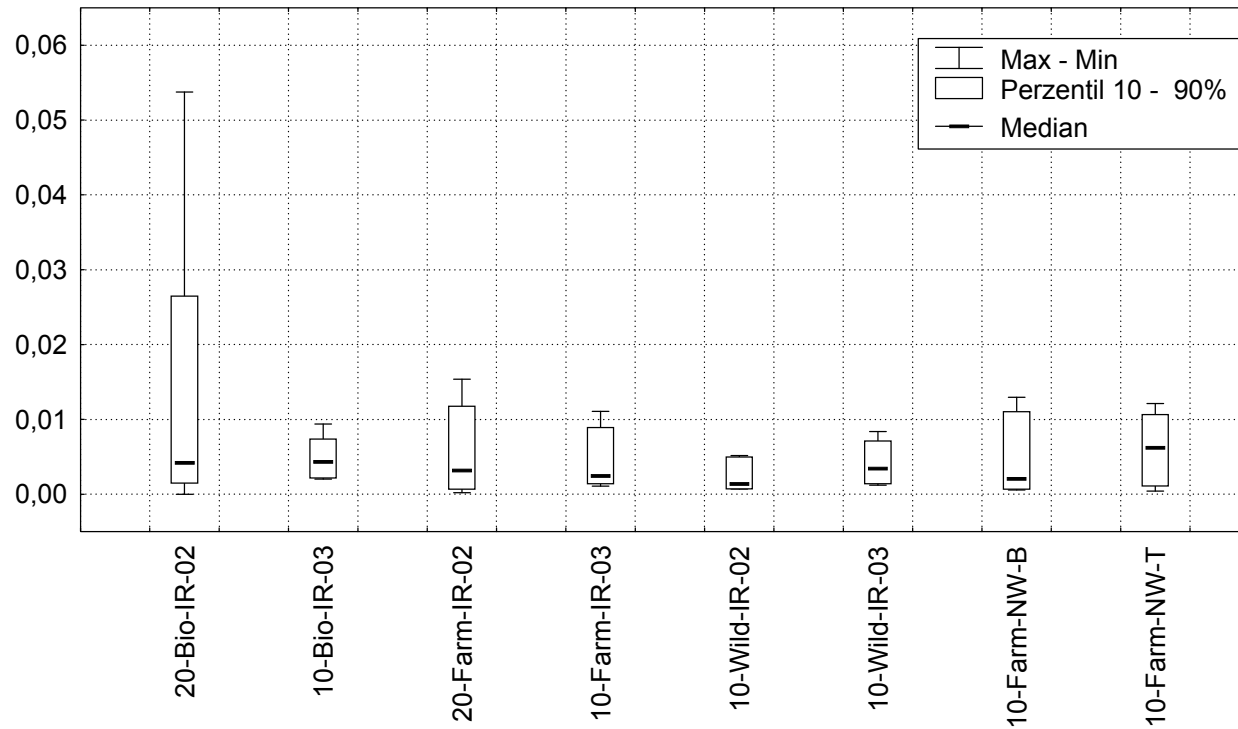


Abb. 6 Chromgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

**Eisengehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
 (Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert, mg/kg (FS), 2002 - 2003)

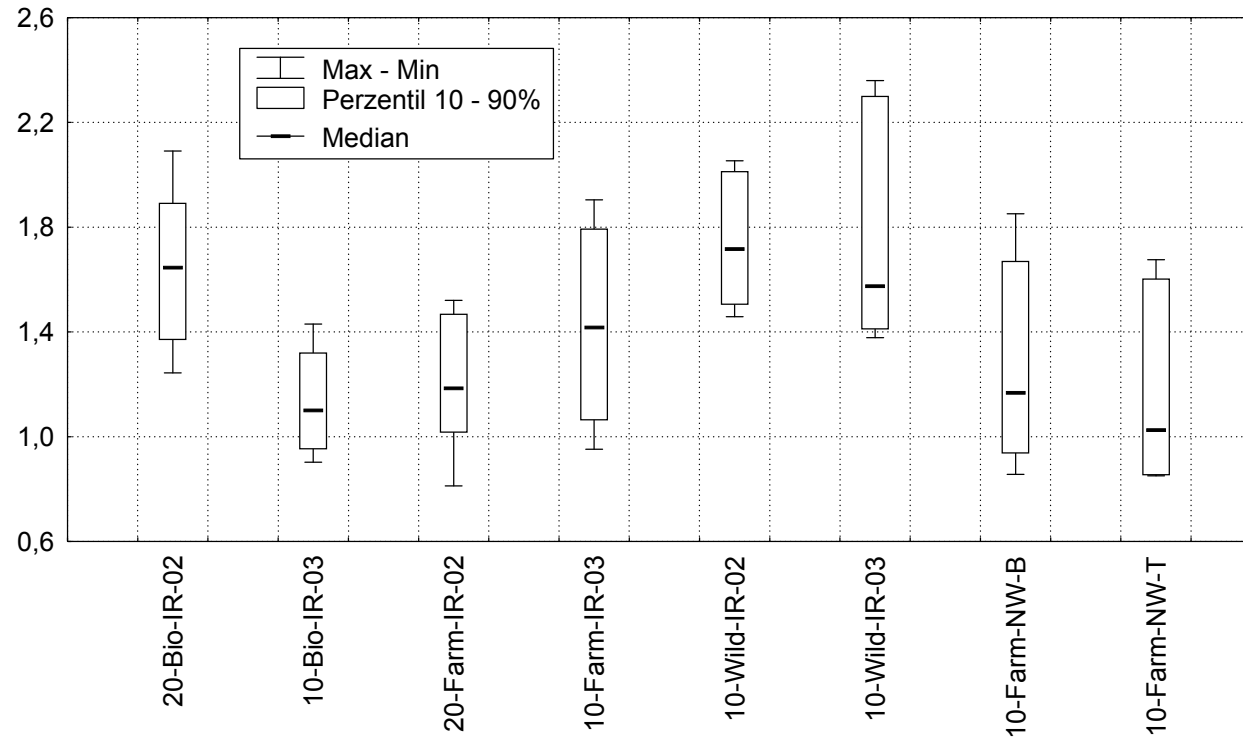


Abb. 7 Eisengehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003



**Quecksilbergehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
 (Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert, mg/kg (FS), 2002 - 2003)

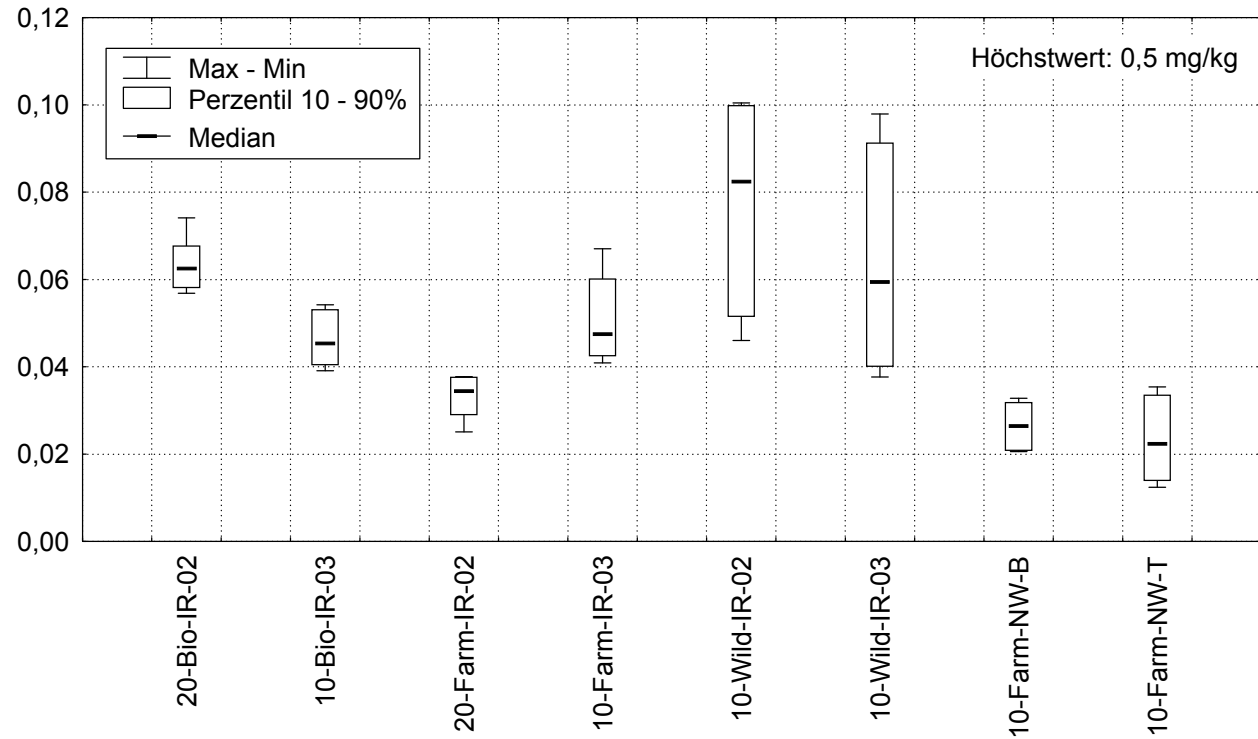


Abb. 8 Quecksilbergehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

**Nickelgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
**(Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert, mg/kg (FS), 2002 - 2003)**

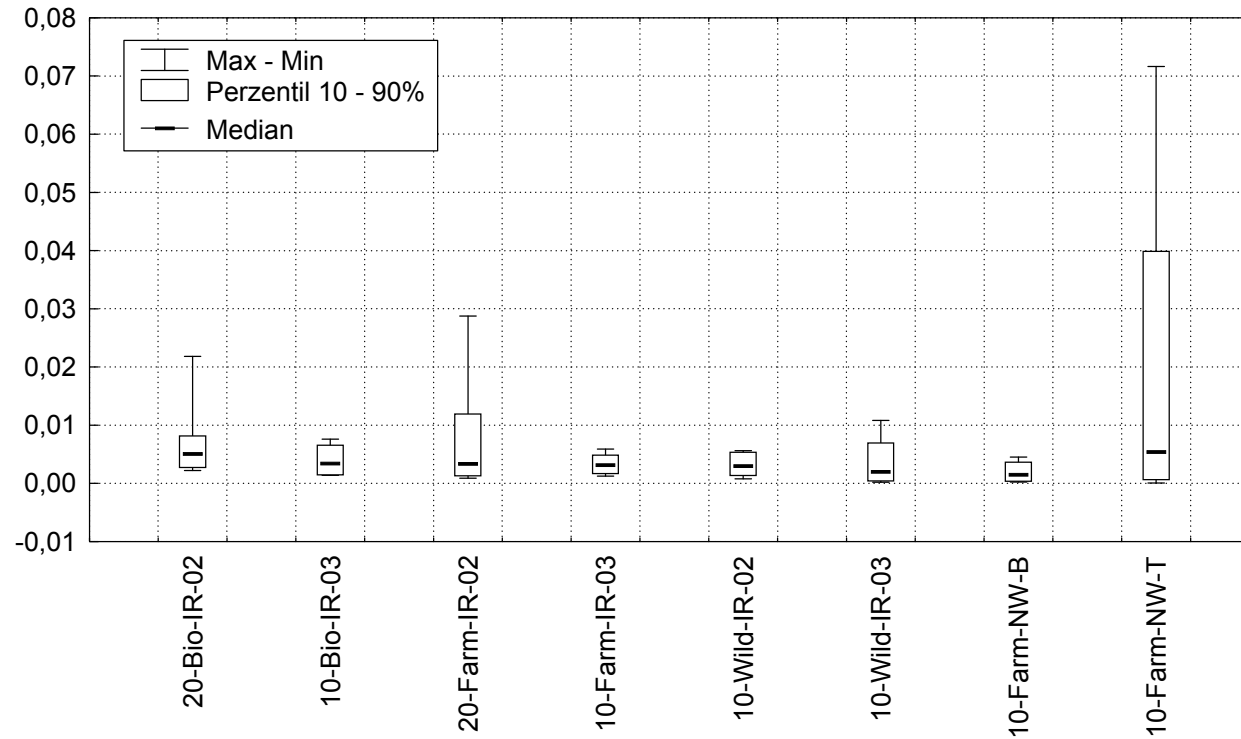


Abb. 9 Nickelgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

**Bleigehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
 (Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert, mg/kg (FS), 2002 - 2003)

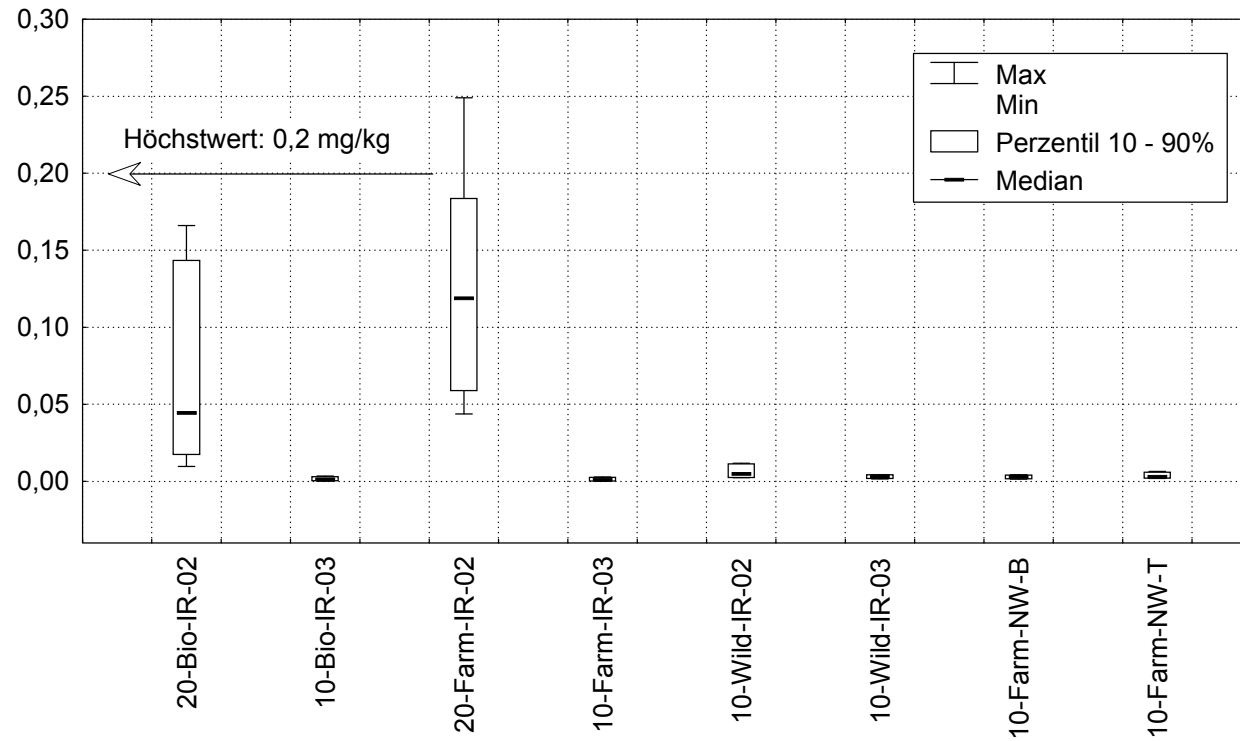


Abb. 10 Bleigehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

**Selengehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
**(Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert, mg/kg (FS), 2002 - 2003)**

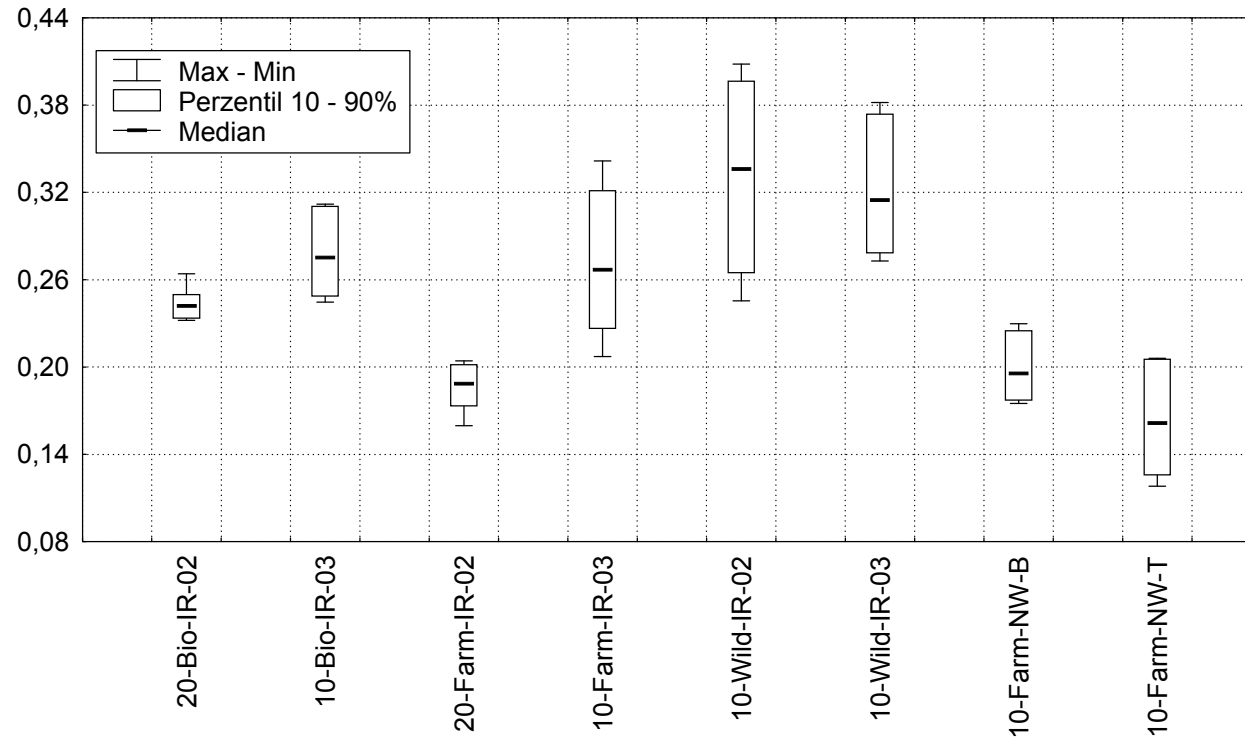


Abb. 11 Selengehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

**Zinkgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW)**  
**(Box-Whisker-Darstellung, linear skaliert, mg/kg (FS), 2002 - 2003)**

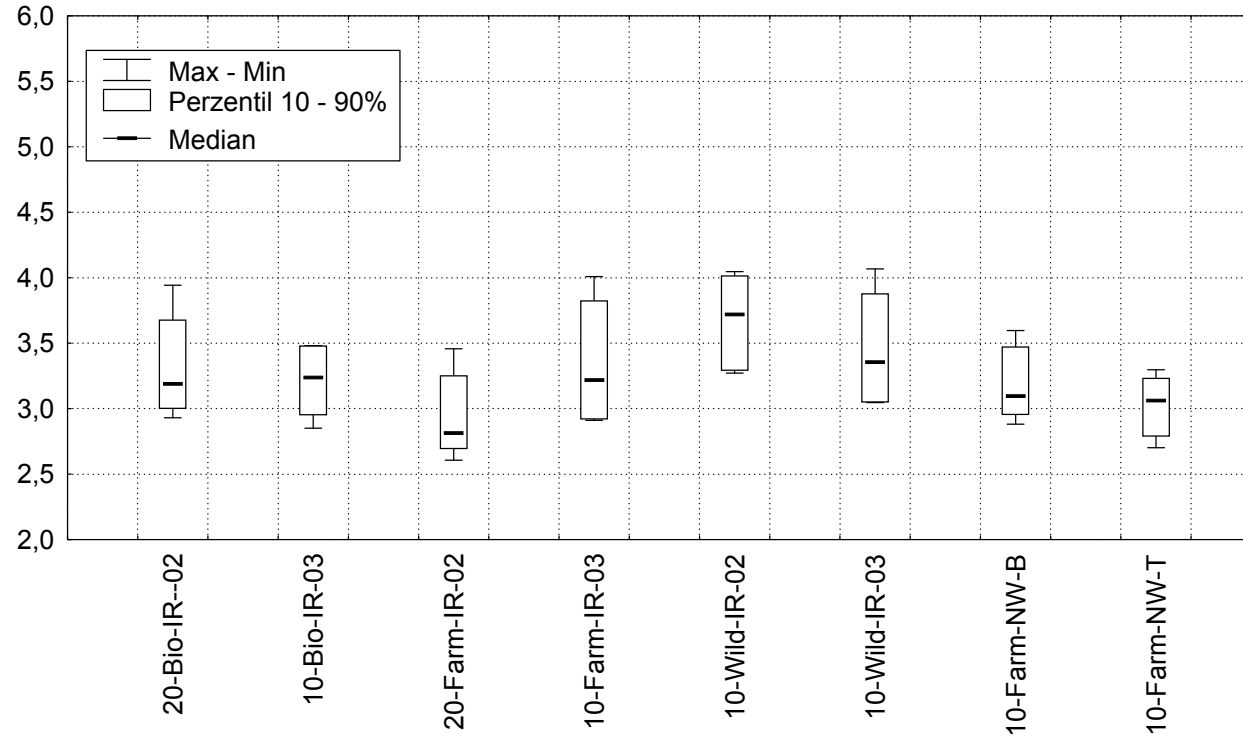


Abb. 12 Zinkgehalte in Lachsen aus Irland (IR) und Norwegen (NW), Untersuchungsjahr 2002/2003

## Anlage 5

# **Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben „Ökofina“**

## **Teilvorhaben: Bestimmung von PCB-Verbindungen in Lachsproben**

Dr. K.-H. Schwind und Dr. W. Jira

Bundesanstalt für Fleischforschung

### **1. Laut Arbeitsplan geplante Arbeitsschritte im Berichtszeitraum**

Nach erfolgreichen Versuchen, das an der BAFF für Fleisch- und Fleischerzeugnisse etablierte PCB-Bestimmungsverfahren für die Analytik von Lachsproben zu adaptieren, wurde nach einer Phase von Vergleichsmessungen (mit dem Rückstandslabor der BFAFi) mit der Untersuchung von projektierten Lachsproben begonnen. Nach Abschluß der Vorversuche und Vergleichsmessungen wurden bis zum 31.12.2003 insgesamt 45 Proben Lachs aus konventioneller und ökologischer Zucht untersucht.

Es galt Klarheit darüber zu bekommen, ob die Bestimmung der PCB-Rückstände zur Differenzierung von ökologisch und konventionell gezüchteten Lachsen grundsätzlich geeignet ist.

### **2. Tatsächlich durchgeführte Arbeitsschritte und erreichte Ziele**

Die GC/HRMS-Analytik von 18 PCB-Verbindungen wurde für die Untersuchung von Lachsproben optimiert. Das zunächst bei der ASE-Extraktion eingesetzte Trocknungsmittel Natriumsulfat (wasserfrei) wurde in der Routine durch Poly-(acrylsäure)-Natriumsalz-pfropf-poly-(ethylenoxid) ersetzt. Dadurch konnte der extrahierte Wasseranteil erheblich reduziert und eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den an der Bundesforschungsanstalt für Fischerei durchgeführten Fettbestimmungen erzielt werden, die nach einem methodisch anderen Verfahren arbeitet. Zur Absicherung der PCB-Analysenergebnisse wurden Parallelmessungen von jeweils 2 identischen Proben in Hamburg und Kulmbach durchgeführt, wobei jeweils die an den Anstalten etablierten Untersuchungsverfahren zum Einsatz kamen. Dabei ergaben sich sehr gute Übereinstimmungen sowohl bei den ermittelten Fettgehalten, als auch bei den gemessenen PCB-Gehalten.

Im Rahmen der projektierten Arbeiten wurden 45 Lachsproben untersucht. Davon waren 5 Proben irischer Wildlachs, jeweils 10 Proben stammten aus ökologischer bzw. konventioneller Haltung aus derselben Region im Westen Irlands, weitere 10 Proben Farmlachs kamen aus einem norwegischen konventionell geführten Zuchtbetrieb bei Bergen und 10 zusätzliche aus einem ebenfalls konventionell geführtem Zuchtbetrieb dem Nordteil des Landes.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen machen deutlich, dass die Möglichkeit einer Unterscheidung zwischen Farmlachs und Ökolachs anhand des Gehaltes an PCB-Verbindungen nicht mit der erforderlichen statistischen Sicherheit gegeben ist.

### **3. Vergleich des Projektstandes mit dem verbindlichen Arbeits-, Zeit- und Finanzierungsplan**

Neben den Vorversuchen und Vergleichsmessungen wurden bis zum 31.12.2003 insgesamt 45 Proben untersucht, wobei sich immer mehr herausstellte, dass es keine statistisch abgesicherten Unterschiede zwischen den PCB-Gehalten in Farmlachs und den in ökologisch erzeugten Lachsen gibt.

Die durchgeführten Arbeiten lagen zum Projektende (31.12.2003) im Plan. Der Abruf der finanziellen Mittel entsprach dem zeitlichen Fortschritt des Projektes.

### **4. Wichtige Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse im Berichtszeitraum**

Im Rahmen des Teilvorhabens „Bestimmung von PCB-Verbindungen in Lachsproben“ innerhalb des Forschungsvorhabens „Ökofischnachweis (ÖKOFINA)“ wurde untersucht, ob die Bestimmung von ausgewählten PCB-Verbindungen einen Ansatz zur Differenzierung von ökologisch erzeugtem Lachs und Farmlachs (bzw. eventuell auch Wildlachs) ermöglicht. Hierzu wurden aus der Substanzklasse der polychlorierten Biphenyle (PCB) mit insgesamt 209 Einzelverbindungen 12 toxikologisch relevante WHO-Kongenere (PCB 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 und 189) sowie 6 Indikatorkongenere (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) mit Gaschromatographie (GC) gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) quantitativ bestimmt und auf statistisch signifikante Unterschiede geprüft.



## 4.1 Analysenverfahren

### Extraktion durch Beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE)

Dazu werden ca. 3g homogenisierter Lachs sorgfältig mit der etwa dreifachen Menge an Poly-(acrylsäure)-Natriumsalz-pfropf-poly-(ethylenoxid) verrieben. Das erhaltene Gemisch wird anschließend in eine 33ml-Extraktionszelle, in der bereits 8g Seesand (50-70 mesh) vorgelegt wurden, eingefüllt. Anschließend erfolgt die Zugabe der 18 <sup>13</sup>C-markierten PCBs als interne Standardverbindungen.

#### ASE-PARAMETER:

Lösungsmittel: n-Hexan  
Extraktionstemperatur: 100°C  
Extraktionsdruck: 100 bar (10MPa)  
Statische Extraktion: 10 min  
Spülung mit Lösungsmittel: 80% des Zellvolumens  
Spülung mit Stickstoff: 120 sec (Druck 1MPa)  
Zahl der Extraktionszyklen: 2

Nach erfolgter Extraktion wird das Lösungsmittel (n-Hexan) des Extraktes vorsichtig durch Einblasen von Stickstoff bei Erwärmung im Wasserbad (40°C) entfernt.

### Chromatographische Aufreinigung über eine Florisilsäule (3% mit Wasser deaktiviert)

Glassäule (ID): 25 mm  
Säulenmaterial: 25 g Florisil (mit 3% Wasser deaktiviert)  
Elutionsmittel: 300 ml n-Hexan / Dichlormethan = 80:20

Anschließend Einengen des Eluats am Rotationsverdampfer ( $T_{\text{Bad}} = 40^\circ\text{C}$ ), die verbleibenden Lösungsmittelreste werden im Stickstoffstrom entfernt.

### Aufreinigung über eine Gelpermeationschromatographiesäule (Bio-Beads SX-3)

Füllhöhe: 42 cm  
Säuleninnendurchmesser: 25 mm  
Säulenmaterial: Bio-Beads S-X3, 200-400 mesh  
Flußgeschwindigkeit: 5 ml/min  
Elutionsmittel: Cyclohexan / Essigsäureethylester = 1:1  
Verwerfen: 28 min  
Sammeln: 8 min

Anschließend Einengen des Eluats am Rotationsverdampfer, die verbleibenden Lösungsmittelreste werden im Stickstoffstrom entfernt.

### Auftrennung über eine SPE-Säule (Supelclean ENVI-Carb)

Das Eluat wird in 1 ml n-Hexan aufgenommen und auf die SPE-Säule gegeben, die vorher mit 20 ml n-Hexan konditioniert wurde. Man lässt die Probe bis auf einen kleinen Überstand durchlaufen.

- a) Elution mit 20 ml n-Hexan/Toluol=99:1 (Fraktion 1: di- und mono-ortho PCBs)
- b) Elution mit 20 ml Toluol (Fraktion 2: non-ortho PCBs)

Säulentyp: Supelclean ENVI-Carb, 6 ml, 250 mg (Fa. Supelco)

Anschließend Einengen der beiden Fraktionen am Rotationsverdampfer, die verbleibenden Lösungsmittelreste werden im Stickstoffstrom entfernt.

### Analytik mittels GC/HRMS-Messung

Das beiden getrockneten Fraktionen werden mit jeweils 1 ml einer Standardlösung (Fraktion 1:  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 141 in Isooktan; Fraktion 2:  $^2\text{H}_6$ -PCB 77 in Isooktan) zur Bestimmung der Wiederfindungsraten aufgenommen, in ein Spitzbodengläschen überführt und im Stickstoffstrom vorsichtig auf ein Volumen von etwa 50µl eingengt.

#### GC-Bedingungen:

Säulenspezifikation:	DB5-ms, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm	
Trägergas:	Helium	
Injektionsmodus:	splitlos (nach 1min wird Splitventil geöffnet)	
Injektortemperatur:	280°C	
Temperaturprogramm:	70°C	: 2 min isotherm
	70°C → 190°C	: 30°C/min
	190°C → 250°C	: 5°C/min
	250°C → 320°C	: 20°C/min
	320°C	: 5 min isotherm
Gesamtzeit	: 26,5 min	

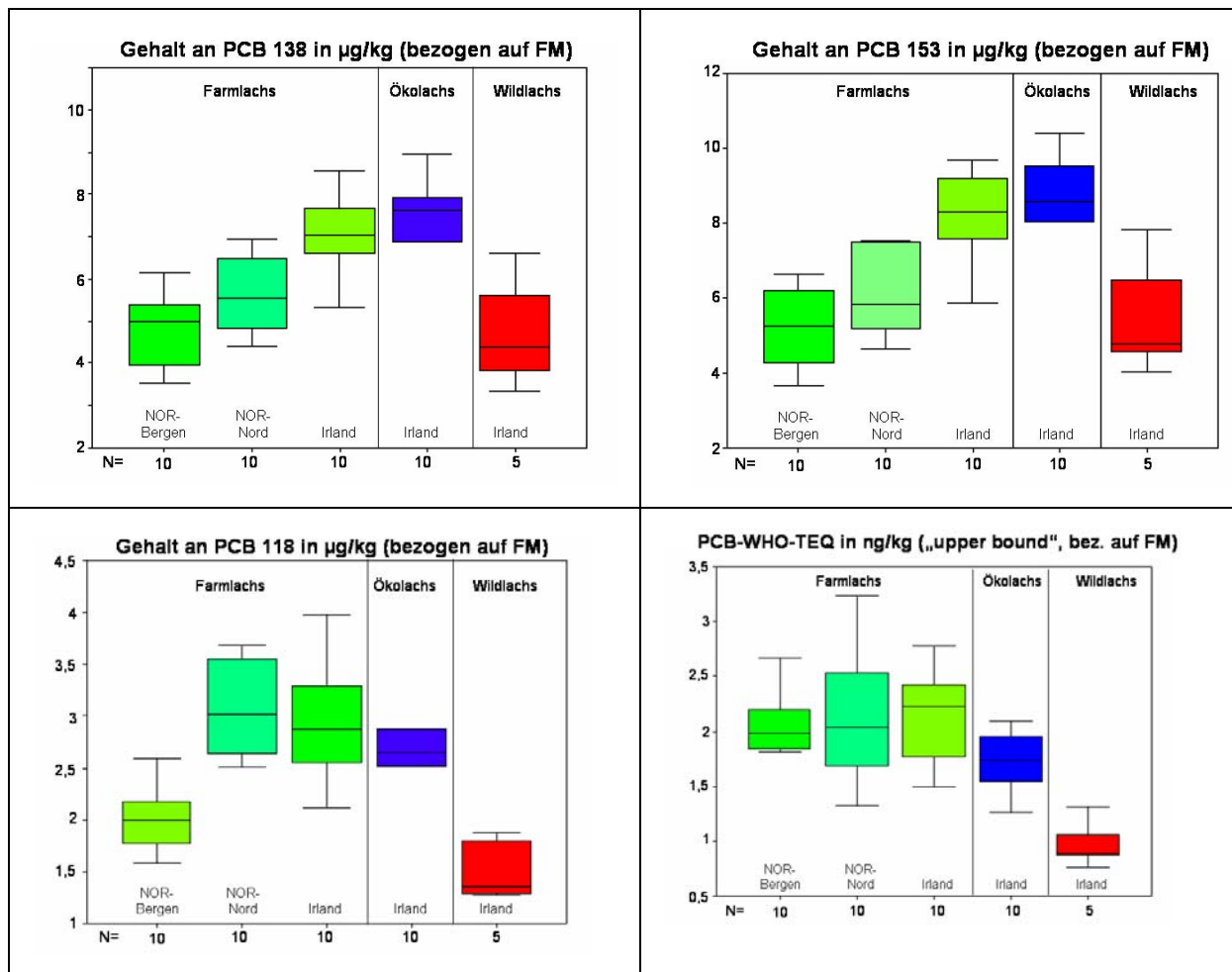
#### MS-Bedingungen:

Ionenquellentemperatur:	250°C
Ionisierungsmodus:	Electron Impact (EI)
Elektronenenergie:	35 eV
Auflösung:	10000

## 4.2 Ergebnisse

Im Verlauf der Arbeiten wurden 5 Wildlachsproben aus Irland, jeweils 10 Proben konventionell und ökologisch gefarmter Lachs aus Irland und 20 Proben Farmlachs aus zwei unterschiedlichen Standorten Norwegens nach dem beschriebenen Analysenverfahren auf ihre Gehalte an insgesamt 18 PCB-Verbindungen untersucht. (siehe Abb.1)

Abb. 1: Vergleich der Gehalte an PCB 138, 153, 118 und WHO-PCB-TEQ in den untersuchten Farmlachs- und Ökolachs-Proben [in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  FM oder ppb bzw. in  $\text{ng}/\text{kg}$  FM oder ppt]



Die Gehalte der beiden Indikator-PCB-Kongenere 138 und 153 sowie die des dioxinähnlichen Kongeners PCB 118 liegen in derselben Größenordnung.

Ein Vergleich der PCB-Gehalte in Öko- und Farmlachs ergibt keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Gruppen der Indikator-PCB- und der

WHO-PCB. Die Gehalte aller 18 PCB-Verbindungen bewegen sich bei Öko- und Farmlachs in der gleichen Grössenordnung. Allein bei Heranziehung des WHO-PCB-TEQ-Wertes wird ein Unterschied zwischen den Gruppen Öko- und Farmlachs und den irischen Wildlachsproben sichtbar.

Alle PCB-Ergebnisse wurden nach Abschluß der Untersuchungen einer genauen Prüfung mit verschiedenen statistischen Tests unterzogen. Dabei zeigte sich, dass eine eindeutige Unterscheidung von konventionell und ökologisch erzeugtem Lachs aufgrund der enthaltenen PCB-Rückstandsgehalte weder mit hinreichender noch mit notwendiger Deutlichkeit möglich war.

## **5. Zusammenfassung**

Die Untersuchung von insgesamt 45 Lachsproben hat gezeigt, dass eine Unterscheidung zwischen Farmlachs und Ökolachs vor dem Hintergrund des jeweiligen Gehaltes an PCB-Verbindungen nicht eindeutig möglich ist. Die Gehalte der jeweils 18 untersuchten PCB-Kongeneren bewegen sich in den untersuchten Proben in der gleichen Größenordnung. Eine klare und damit justiziable Differenzierung von konventionell und ökologisch erzeugtem Lachs aufgrund der PCB-Gehalte ist damit nicht möglich.