

Charakterisierung von Möhren und Weizen aus
ökologischem und konventionellem Anbau anhand ihrer
Carotinoid- und Polyphenolkonzentration

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors des Agrarwissenschaften (Dr. agr.)
im Fachbereich Ökologische Agrarwissenschaften
der Universität Kassel

vorgelegt von Dipl. Ing. agr. Marco Roose

Gutachter: Prof. Dr. A. Ploeger, Universität Kassel
PD Dr. J. Kahl, Universität Kassel
Prof. Dr. T. Müller, Universität Hohenheim

Tag der Disputation: 17.12.2007

Diese Arbeit beachtet die Regeln der neuen deutschen Rechtschreibung.

Die benutzten Maßeinheiten richten sich nach dem SI-System und im Übrigen nach den für Deutschland gültigen Normen (PHYSIKALISCH TECHNISCHE BUNDESANSTALT, 2007). Geografische Koordinaten sind Breiten und Längen im DMS-Format (*Degree-Minutes-Seconds*).

Teile dieser Arbeit sind zur Veröffentlichung eingereicht:

Roose, M., J. Kahl, K. Körner und A. Ploeger: *Can the authenticity of organic products be proved using secondary plants substances?* Biological Agriculture and Horticulture.

Roose, M., J. Kahl und A. Ploeger: Influence of the farming system on the Xanthophyll content of soft and hard wheat. Cereal Science.

In der Polizeiwache stehen zwei Beamte an zwei Stehpulten und sehen einander an. Der eine hat etwas vogelartig gesträubtes mit seinem spitzen, borstigen Bart, der gekrümmten Nase, den grellen Augen, der andere ist ein kleiner blasser Mann.

„Ich kann nur sagen“, erklärt der Blasse, „ich hab 'ne Parzelle bei der Horner Rennbahn. Die ist mein halbes Leben. Da gärtner ich so rum.“

„Gärtnern“, sagt der gesträubte Vogel missbilligend, „wenn ich schon so was höre! Sie sind doch kein Gärtner. Das ist doch alles Pfuscherkram. Wenn Sie soweit sind und ernten Kohlrabi, dann wird er Ihnen in den Gemüsehandlungen nachgeschmissen.“

„Ich mache es nicht um Geld“, sagt der Blasse. „Es macht mir – so – Freude, wissen Sie.“

„Pfuscher“, sagt der Vogel. „Nichts wie Pfuscher. Sehen Sie, ich spiele Skat. Ich mache nichts wie Skat spielen. Manche Abende bring ich zwei, drei Mark nach Hause. Ich kann Skat. Keine halbe Sache. Kein Pfuscher.“

Hans Fallada: „Wer einmal aus dem Blechnapf frisst“

Denn obgleich die mündliche Rede lebendiger und unmittelbarer wirken mag, so hat doch das geschriebene Wort den Vorzug, dass es mit Muße gewählt und gesetzt werden konnte und in dieser vom Schreibenden wohl erwogenen und berechneten Form und Stellung wieder und wieder gelesen werden und gleichmäßig wirken kann.

Thomas Mann: „Die Buddenbrooks – Verfall einer Familie“

Kurzfassung

Der Markt für ökologische Lebensmittel wächst stark. Verbraucher kaufen Produkte aus ökologischem Landbau aus einer Vielzahl von Gründen. Ein Teil dieser Gründe lässt sich nicht auf die Produktqualität zurückführen, sondern beruht auf der Annahme, dass sich der Produktionsprozess des Ökologischen Landbaus hinsichtlich der Schonung von Umweltressourcen, der Nachhaltigkeit der Produktion und sozialen Komponenten vom konventionellen Anbau unterscheidet. Daneben spielt der Wunsch nach einer gesunden Ernährung eine Rolle. Ökologische Lebensmittel können als Vertrauensgüter verstanden werden.

Lebensmittelskandale machten in den vergangenen Jahren auch vor ökologischen Lebensmitteln nicht Halt. Folgerichtig erschütterte dies das Vertrauen der Verbraucher in ökologische Produkte. Mit steigender Produktion könnte die Gefahr, dass weitere solche Ereignisse auftreten, steigen. Daher besteht Bedarf für Methoden, die die ökologische Produktqualität im Sinne einer Authentizitätsprüfung prüfen. Eine solche Prüfung könnte sich auf die Analyse sekundärer Pflanzenstoffe stützen. Diese Gruppe von Pflanzeninhaltsstoffen spielt bei der Diskussion um die besondere Qualität ökologischer Pflanzenprodukte eine große Rolle. Postuliert wird, dass ökologisch angebaute Pflanzen mangels mineralischer Düngung und mangels Schädlingsbekämpfung mit synthetischen Pestiziden einem erhöhten Stress ausgesetzt sind. Dies soll sich in einem höheren Niveau der mit den Selbstverteidigungsmechanismen der Pflanze eng verbundenen sekundären Pflanzenstoffe ausdrücken. Wichtige Untergruppen der sekundären Pflanzenstoffe sind Carotinoide und Polyphenole.

An Weizen (*Triticum aestivum* L. und *Triticum durum* L.) und Möhre (*Daucus carota* L.) als für den ökologischen Landbau wichtigen Produkten wurden Messungen der Carotinoid- und Polyphenolkonzentration mit dem Ziel durchgeführt, die potentielle Eignung dieser Pflanzenstoffe als Biomarker zur Authentizitätsprüfung ökologischer Produkte zu evaluieren. Dazu wurden Proben aus ökologischem und konventionellem Anbau (Paarvergleich) untersucht. Diese stammten aus Langzeit-Feldversuchen (Weizen aus dem DOK- und dem MASCOT-Versuch), Feldversuchen und von Betriebspaaren untersucht.

Ein generell höheres Niveau sekundärer Pflanzenstoffe in Möhren bzw. Weizen aus ökologischem Anbau gegenüber Proben aus konventionellem Anbau wurde nicht gefunden. Die Carotinoide waren weder bei der Möhre noch beim Weizen zur Authentizitätsprüfung geeignet. Die Konzentration der Carotinoide wurde stark durch die nicht dem Anbauverfahren zuzuordnenden Faktoren Klima, Sorte und Standort beeinflusst. Die Luteinkonzentration war das einzige durch das Anbauverfahren systematisch beeinflusste Carotenoid bei Weizen und Möhre. Die Unterschiede der Luteinkonzentration waren aber im Paarvergleich von Proben (ökologischer versus konventioneller Anbau) nicht durchgängig signifikant.

Die Eignung von Polyphenolen als potentielles Authentizitätskriterium wurde nur an Möhren geprüft. Im Paarvergleich unterschieden sich die Konzentrationen einzelner Polyphenole signifikant und konsistent über Probenjahre und Standorte, nicht jedoch über Sorten hinweg. Wie bei den Carotinoiden konnte auch hier ein starker Einfluss von Probenjahr, Standort und Sorte gezeigt werden. Trotz der Variation durch diese nicht dem Anbau zuzuordnenden Faktoren war eine korrekte Klassifizierung der Proben nach Anbauverfahren möglich. Dies wurde mittels Diskriminanzanalyse getestet. Die Polyphenole sind daher potentiell als Authentizitätskriterium geeignet.

Summary

The market for organic food is growing strongly. There are many reasons why consumers buy products from organic agriculture. Some reasons are not only attributed to the product quality but rather based on the assumption that the production process used in organic agriculture is relevant for the decision between organically and conventionally produced food. Organic food stands for a sustainable, environmentally and socially acceptable production. In addition, the desire for a healthy nutrition plays a decisive role. In summary it can be said that consumers choose organic products because they trust in a number of attributes related to the product itself and to the production process.

During the last years, food scandals arose in conventional agriculture just as in organic agriculture. Therefore the consumers lost some of their confidence in organic products and the demand for organic products collapsed. The risk for misuse might be rising with a rising production. Thus, a need for methods exists, which can test for the quality of organically produced food (authenticity examination). Such a proof could rely on the analysis of secondary plant compounds in products. Secondary plant compounds are important regarding organic food quality. It was postulated that organically grown plants are exposed to an increased stress due to the absence of mineral fertilization and synthetic pesticides. Therefore a higher level of defence-related secondary plant compounds can be estimated in these plants. Two important sub-groups of the secondary plant compounds are carotenoids and polyphenols.

Wheat (*Triticum aestivum* L. and *Triticum durum* L.) and carrots (*Daucus carota* L.) are two of the most important products in organic agriculture. Therefore, measurements of the amount of carotenoids and polyphenols were arranged for different samples of them. The goal was the evaluation of the potential suitability of these plant compounds as biomarkers for the authenticity examination of organically produced food. Thus, plant samples from organic and conventional cultivation (pairwise comparisons) were examined. The samples were obtained from long-term field trials (wheat from the DOK and the MASCOT experiment), field trials and farm pairs.

A generally higher level of secondary plant materials in carrots and wheat from organic cultivation opposite to conventional cultivation was not found. Neither for carrots nor for wheat, carotenoids were suitable for an authenticity examination. The climate, the variety and the location did affect the concentration of carotenoids in a stronger way than the cultivation process. Only the carotenoid lutein in wheat and carrots was affected systematically by the cultivation process. However, the differences of the lutein concentration were only significant for comparisons within pairwise samples.

The suitability of the polyphenols as a potential authenticity criterion was only examined in carrots. Using the pairwise comparison, the concentrations of single polyphenols differed significantly and consistently regarding sample years and locations, but not in respect of the cultivars. The concentration of carotenoids was also greatly influenced by year (climate), location and cultivar. Despite these variations, a correct classification of the samples was obtained according to the cultivation process. The classification was proved with linear discriminant analysis. Therefore, the polyphenols are potentially suitable as an authenticity criterion for organically produced carrots.

Danksagung

Diese Arbeit konnte nur deshalb entstehen, weil mich eine Vielzahl von Personen und Institutionen unterstützt haben. Ich möchte mich daher an dieser Stelle bedanken:

- beim Fachgebiet Ökologische Lebensmittelqualität und Ernährungskultur der Universität Kassel in Witzenhausen und hier in besonderem Maße bei meinem Doktorvater Herrn PD Dr. habil. Johannes Kahl für die ausgezeichnete Betreuung und die Begutachtung, bei Frau Gaby Mergardt für die Hilfe im Labor und „*last not least*“ bei Frau Prof. Dr. Dr. h.c. Angelika Ploeger für die Begutachtung und die Bereitstellung von finanziellen und sächlichen Mitteln;
- bei den weiteren Mitgliedern des Promotionsausschusses: Herrn Prof. Dr. Torsten Müller von der Universität Hohenheim für die Begutachtung, Herrn Prof. Dr. Baars und Herrn Prof. Dr. Richter;
- bei der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Ernährung, Bonn, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen des „Bundesprogramm Ökologischer Landbau“ (Projekt 02OE170f);
- beim Bundesamt für Risikobewertung, Berlin, Frau Dr. Zagon und
- beim Paul-Ehrlich-Institut, Langen, Frau Dr. Lotte Dahl für das Bereitstellen von Probenmaterial;
- bei der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für ökologischen Landbau, Trenthorst, Frau Ludwig und Herrn Prof. Dr. Rahmann für das Probenmanagement (Projekt BLE 02OE170f);
- bei der Universität Pisa, Italien, „Centro E. Avanzi“, Frau Kokornaczyk und Signora Paula Belloni für die Bereitstellung von Probenmaterial und Daten aus dem *Mediterranean Arable Systems Comparison Trial* (MASCOT);
- beim Forschungsinstitut für biologischen Landbau, Frick, Schweiz, für das Bereitstellen von Proben und von ergänzenden Daten aus dem DOK-Versuch;
- beim Institut für Nutzpflanzenkunde der Universität Kassel, in Witzenhausen, Herrn Prof. Richter, Herrn Heiligtag, Frau Eva Wiegard und Frau Thieme-Fricke für die technische Unterstützung bei der Gefriertrocknung von Proben;
- bei meiner Diplomandin Kirsten Körner für die Hilfe bei der Literaturrecherche und meiner Praktikantin Michaela Kunze für die Hilfe im Labor;
- und schließlich bei meiner geliebten Frau Katja für die „seelische und moralische Unterstützung“ und das Korrekturlesen der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	ALLGEMEINE VORBEMERKUNGEN	1
1.2	EXKURS: GESUNDHEITLICHE BEDEUTUNG SEKUNDÄRER PFLANZENSTOFFE.....	2
1.3	EINFLUSSGRÖßEN AUF DIE KONZENTRATION SEKUNDÄRER PFLANZENSTOFFE.....	3
1.3.1	<i>Carotinoide bei Möhren</i>	3
1.3.2	<i>Polyphenole bei Möhren</i>	7
1.3.3	<i>Carotinoide bei Weizen</i>	8
1.4	ABGRENZUNG DER ANBAUVERFAHREN „ÖKOLOGISCHER ANBAU“ UND „KONVENTIONELLER ANBAU“	10
1.5	SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DAS STUDIENDESIGN	12
2	ZIELSETZUNG UND HYPOTHESEN	15
3	MATERIAL UND METHODEN	17
3.1	MATERIAL.....	17
3.1.1	<i>Möhren aus einem Feldversuch des Bundesamtes für Risikobewertung (BfR-Proben)</i>	18
3.1.2	<i>Erzeugerproben (Möhren und Weizen)</i>	19
3.1.3	<i>Möhren aus einem Feldversuch der Universität Kassel (UniKa-Proben)</i>	20
3.1.4	<i>Weizen aus dem DOK-Langzeit-Feldversuch (DOK-Proben)</i>	21
3.1.5	<i>Weizen aus dem MASCOT-Langzeit-Feldversuch</i>	22
3.2	GERÄTE	24
3.3	CHEMIKALIEN	25
3.3.1	<i>Carotinoidanalytik von Weizen und Möhre</i>	25
3.3.2	<i>Polyphenolanalytik bei Möhren</i>	25
3.4	METHODEN	26
3.4.1	<i>Trockenmassebestimmung</i>	26
3.4.2	<i>Probenaufbereitung Möhre</i>	26
3.4.3	<i>Möhre – Carotinoidmuster</i>	27
3.4.4	<i>Möhre – Polyphenolmuster</i>	28
3.4.5	<i>Probenaufbereitung Weizen</i>	29
3.4.6	<i>Weizen – Carotinoidmuster</i>	29
3.4.7	<i>Quantifizierung der Ergebnisse</i>	30
3.4.8	<i>Beschreibende und schließende Statistik</i>	31
4	METHODENOPTIMIERUNG	37
4.1	CAROTINOIDEXTRAKTION WEIZEN: EINWEICHPHASE.....	37
4.2	POLYPHENOLE BEI MÖHREN: BESCHREIBUNG UND IDENTIFIKATION DER EINZELSTOFFE	38
5	ERGEBNISSE	43
5.1	MÖHRE - CAROTINOIDE	43
5.1.1	<i>Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: BfR – Proben</i>	43
5.1.2	<i>Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben</i>	48
5.1.3	<i>Variation innerhalb eines Anbauverfahrens: UniKa – Proben</i>	53
5.2	MÖHRE – POLYPHENOLE.....	57
5.2.1	<i>Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: BfR – Proben</i>	57
5.2.2	<i>Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben</i>	61
5.2.3	<i>Variation innerhalb eines Anbauverfahrens: UniKa – Proben</i>	66
5.3	WEIZEN – XANTHOPHYLLE.....	69
5.3.1	<i>Vergleich mehrerer Anbauverfahren an einem Standort: DOK-Weizen</i>	69
5.3.2	<i>Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: MASCOT-Proben</i>	73
5.3.3	<i>Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben</i>	79

6	DISKUSSION	83
6.1	MÖHRE - CAROTINOIDE.....	83
6.2	MÖHRE - POLYPHENOLE	88
6.3	WEIZEN - XANTHOPHYLLE	91
7	FAZIT	95
8	LITERATUR	99
9	ANLAGEN.....	107

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Illustration von Schnittmengen des Einsatzes synthetischer Schädlingsbekämpfungsmittel in drei Anbauverfahren. Dargestellt sind beispielhafte Histogramme für die Menge synthetischer Schädlingsbekämpfungsmittel (x-Achse). Die y-Achse zeigt die Anzahl der Betriebe.	11
Abbildung 2	Übersichtskarte von Deutschland, nicht maßstabsgerecht (Quelle: www.mapsoftheworld.com). Hierin markiert sind die geografischen Herkünfte der Möhrenproben (orange) und der Getreideproben (gelb).....	17
Abbildung 3	Flussdiagramm für die monovariante induktive Statistik	33
Abbildung 4	Glasstäbe und zugehöriger Halter für das Einweichen des Weizenschrotes bei der Carotinoanalytik	37
Abbildung 5	Vergleich der Spektren der zur Gruppe der „CQA“ zusammengefassten Peaks.	41
Abbildung 6	Vergleich der α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten je Anbauverfahren, Sorte und Probejahr.....	45
Abbildung 7	α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten der Erzeugerproben (nur Sorte 'Nerac') je Standort und Anbauverfahren.....	50
Abbildung 8	Funktionswerte der Diskriminanzfunktion (ermittelt aus den Erzeugerproben, Standorte G, H und Y) angewandt auf die Betriebspaare Standort E und F.....	52
Abbildung 9	Grafische Darstellung der Variation der Luteinkonzentration in der TS der UniKa-Möhrenproben des Probenjahres 2006 über Feldwiederholungen, Behandlungen und Sorten	55
Abbildung 10	Vergleich der α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten der beiden Sorten und Probenjahre der UniKa-Möhrenproben.....	56
Abbildung 11	Vergleich der Differenzen im Paarvergleich der phenolischen Einzelstoffe der BfR-Möhrenproben.....	59
Abbildung 12	Illustration der Variation der phenolischen Einzelstoffe zwischen den Feldwiederholungen einer Variante, dargestellt am Beispiel des Einzelstoffes „8_Unbekannt“	59
Abbildung 13	Einfluss der Versuchsfaktoren auf die Polyphenolkonzentrationen der BfR-Möhren. Grafische Darstellung einer Gruppierung mittels Diskriminanzanalyse (Gruppen siehe Legende).....	60
Abbildung 14	Vergleich der Differenzen im Paarvergleich der phenolischen Einzelstoffe der Erzeuger-Möhrenproben.....	63
Abbildung 15	Grafische Darstellung der Funktionswerte der ersten und zweiten Diskriminanzfunktion aus einer Diskriminanzanalyse der ausgewerteten Polyphenole der Erzeugerproben gruppiert nach der Kombination aller Versuchsfaktoren.....	64

Abbildung 16	Vergleich der Differenzen im Paarvergleich der phenolischen Einzelstoffe der UniKa-Möhrenproben.....	67
Abbildung 17	Grafische Darstellung der Funktionswerte der ersten und zweiten Diskriminanzfunktion aus einer Diskriminanzanalyse der ausgewerteten Polyphenole der UniKa-Proben gruppiert nach der Kombination aller Versuchsfaktoren.....	68
Abbildung 18	Vergleich der auf die TS bezogenen Konzentrationen von Lutein und Zeaxanthin der DOK-Proben, aufgeteilt nach Probenjahren.....	71
Abbildung 19	Ergebnis der Diskriminanzanalyse: Anteil der durch die Diskriminanzanalyse richtig klassifizierten Fälle je Anbauverfahren. Aufgeteilt nach DOK-Variante für die beiden Jahre 2005 und 2006.....	73
Abbildung 20	Ergebnis der Diskriminanzanalyse: Anteil richtig klassifizierter Fälle der MASCOT-Proben je Anbauvariante, Block, Erntejahr und Weizenart.....	78
Abbildung 21	Gruppierung der Sorten und Standorte der Erzeugerproben mittels Diskriminanzanalyse.....	82
Abbildung 22	Carotinoidmuster aufgeteilt nach Sorte, Anbaujahr und Düngungsstufe / Anbau der untersuchten Möhrenproben.....	84
Abbildung 23	Boxplots für die 5-CQA-Konzentration der untersuchten Möhrenproben, dargestellt je Sorte und Probenjahr. Die Ausreißer betreffen jeweils einzelne Feldwiederholungen.....	88
Abbildung 24	Korrelation zwischen dem Tausendkorngewicht und der Luteinkonzentration und Ergebnisse der entsprechenden Regressionsanalyse bei den DOK- und den MASCOT-Proben.....	92

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Gruppierung und Eigenschaften von Verbrauchern, die Lebensmittel aus ökologischem Anbau kaufen1
Tabelle 2	Literaturübersicht: Konzentrationsbereich von Lutein und Zeaxanthin in Weizenproben.....9
Tabelle 3	Übersicht: Möhrenproben aus dem Feldversuch des Bundesamtes für Risikobewertung18
Tabelle 4	Übersicht über die Weizenproben von Praxisbetrieben (Erzeugerweizen)19
Tabelle 5	Übersicht über die Möhrenproben von Praxisbetrieben (Erzeugermöhren)20
Tabelle 6	Übersicht über die Möhrenproben aus dem Feldversuch der Universität Kassel (Möhren UniKa).....21
Tabelle 7	Übersicht über die Weizenproben aus dem DOK-Versuch (Weizen DOK).....22
Tabelle 8	Übersicht über die Weizenproben aus dem Feldversuch der Universität Pisa (Weizen Pisa)23
Tabelle 9	Retentionszeiten und Spektraldaten der in den Möhrenproben identifizierten Carotinoide28
Tabelle 10	Säulentemperaturen und Eluentenzusammensetzungen für die Auftrennung der Carotinoide bei Weizen30
Tabelle 11	Retentionszeiten und Spektraldaten der in den Möhrenproben identifizierten Carotinoide30
Tabelle 12	Test der Methodenergänzung Carotinoideextraktion Weizen um einen Einweichschritt.....38
Tabelle 13	Beschreibung der in die weitere Auswertung einbezogenen Einzelstoffe aus der Gruppe der Polyphenole40
Tabelle 14	Paarvergleich der BfR-Möhrenproben44
Tabelle 15	Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der BfR-Möhrenproben.....45
Tabelle 16	Übersicht pro Probenjahr, wie der Anbau auf die einzelnen Messgrößen wirkt46
Tabelle 17	Fehlerhaft in der Diskriminanzanalyse mit der Luteinkonzentration in der TS, der Sorte und dem Probenjahr als erklärende Variablen klassifizierte Fälle der BfR-Möhrenproben.....47
Tabelle 18	Paarvergleich der Erzeugerproben (Möhren).....49
Tabelle 19	Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der Erzeugerproben (Möhren)51
Tabelle 20	Paarvergleich der UniKa-Möhrenproben54
Tabelle 21	Übersicht, auf welche der phenolischen Einzelstoffe der BfR-Proben sich der Faktor „Anbau“ im Paarvergleich signifikant und konsistent über die Probenjahre auswirkt (aufgeteilt nach Sorte)58

Tabelle 22	Übersicht über die konsistenten (nur 'Nerac') und signifikanten Einflüsse auf die ausgewerteten phenolischen Einzelstoffe bei den Erzeugerproben 61
Tabelle 23	Übersicht, auf welche der phenolischen Einzelstoffe sich der Faktor „Düngung“ konsistent über die Probenjahre auswirkt (aufgeteilt nach Sorte)..... 66
Tabelle 24	Deskriptiver Paarvergleich der DOK-Proben..... 70
Tabelle 25	Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der DOK-Weizenproben (mit allen Versuchvarianten bzw. den auf Ebene der Anbauverfahren zusammengefassten Varianten)..... 72
Tabelle 26	Paarvergleich der MASCOT-Proben (<i>Triticum aestivum</i> L.)..... 75
Tabelle 27	Paarvergleich der MASCOT-Proben (<i>Triticum durum</i> L.) 76
Tabelle 28	Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der MASCOT-Weizenproben 77
Tabelle 29	Paarvergleich der Erzeugerproben 80
Tabelle 30	Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der Erzeuger I-Weizenproben (Sorten 'Ludwig' und 'Capo')..... 81

Abkürzungsverzeichnis

Nicht angegeben sind die Abkürzungen für Maßeinheiten. Diese richten sich nach den für Deutschland gültigen Normen (PHYSIKALISCH TECHNISCHE BUNDESANSTALT, 2007).

BfR	Bundesamt für Risikobewertung, Berlin
BfEL	Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel
CQA	<i>caffeoyl-quinic acid</i> / Caffeoylchinasäure
DAD	DiodenArrayDetektor
DOK[-Versuch]	„Dynamisch-Organisch-Konventionell“, Kurzbezeichnung eines Langzeit-Feldversuches des →FiBL
FS	(bezogen auf die) Frischsubstanz
ggf.	gegebenenfalls
FiBL	Forschungsinstitut für Biologischen Lanbau, Frick, Schweiz
GLM	<i>Generalized Linear Model</i> / Allgemeines lineares Modell
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> / Flüssigchromatografie mit hoher Leistung
iS	interner Standard
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
MASCOT	<i>Mediterranean Arable Systems COmparison Trial</i> , Abkürzung für einen Langzeit-Feldversuch der Universität Pisa, Italien
N	Stichprobenumfang
PDA	<i>PhotoDiode Array detector</i> , synonym zu →DAD
TS	(bezogen auf die) Trockensubstanz
λ	Wellenlänge

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Obwohl sich die Einkommen der Verbraucher in den letzten drei Jahren kaum verändert haben, wächst der Ökolebensmittelmarkt mit seinem verhältnismäßig hohen Preisniveau so stark, dass von einem „Bio-Boom“ gesprochen wird (ZMP, 2007a). Die durchschnittliche Wachstumsrate¹ im Umsatz mit Ökolebensmitteln betrug 36,6 % pro Jahr im Zeitraum 2000 bis 2006. Immer noch spielt für die Mehrzahl der Verbraucher die Frage nach dem Preis beim Kauf von Lebensmitteln die größte Rolle, was die kürzlich in den Medien stark thematisierte Steigerung der Preise für Milchprodukte unterstreicht (exemplarisch hierfür: MERKUR-ONLINE, 2007, 2007). Interessanterweise können sowohl der Bio-Boom, wie auch die Billig-Mentalität der Verbraucher zumindest partiell auf einen Faktor zurückgeführt werden: den großen Marktanteil der Discounter in Deutschland (ZMP, 2007a und 2007b).

Was macht Ökolebensmittel für eine steigende Anzahl von Konsumenten um so viel besser, dass sie einen höheren Preis zu zahlen gewillt sind? Diese Frage war Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen (zusammengefasst in BONTI-ANKOMAH & YIRIDOE, 2006). In Tabelle 1 sind die wesentlichen Entscheidungsgründe gruppiert. Die Tabelle zeigt, dass für die Nachfrage ökologischer Lebensmittel nicht nur die Produktqualität im Sinne messbarer bzw. mit den Sinnen erfahrbarer Eigenschaften, sondern vielmehr auch die Frage nach dem zugrunde liegenden Produktionsprozess eine große Rolle spielt (VINDIGNI *et al.*, 2002; SIDERER *et al.*, 2005). Aufgrund des hohen Stellenwertes der Prozessqualität werden Lebensmittel aus ökologischem Anbau daher als Vertrauensgüter angesehen (BONTI-ANKOMAH & YIRIDOE, 2006).

Tabelle 1 Gruppierung und Eigenschaften von Verbrauchern, die Lebensmittel aus ökologischem Anbau kaufen

Gruppe	Verbraucher kauft ökologische Lebensmittel, weil er darauf vertraut, dass ...
Umweltbewußte	... diese umweltschonend hergestellt werden.
„Food phobics“	... diese unter anderem nicht mit Rückständen von chemischen Schädlingsbekämpfungsmitteln belastet sind.
Gesundheitsfanatiker	... diese gesünder sind als Lebensmittel aus konventioneller Landwirtschaft.
Humanisten / Tierschützer	... diese sozial- und tierverträglich produziert werden.
Genussmenschen	... ein teureres Produkt besser als ein billiges ist.

Quelle: Modifiziert nach DAVIES *et al.* (1995) und BONTI-ANKOMAH & YIRIDOE (2006)

Das von den Verbrauchern in die ökologische Produktionsweise gesetzte Vertrauen ist durch Lebensmittelskandale² erschüttert worden. Dies führte – wie bei einem Vertrauensgut zu erwarten – zu einem Einbruch der Nachfrage. Die Gefahr von Lebensmittelskandalen im Bereich des Ökologischen Landbaus dürfte mit wachsender Produktion und höherem

¹ Compound Annual Growth Rate, eigene Berechnung aus den Umsatzdaten (ZMP, 2007a)

² Beispielfall sei der sogenannte Nitrofen-Skandal genannt.

Preisdruck weiter steigen. SIDERER *et al.* (2005) sehen unter anderem vor diesem Hintergrund den dringenden Bedarf für ein Methodenset, anhand dessen sich die Authentizität von ökologischen Lebensmitteln prüfen und kommunizieren lässt.

Die im Rahmen dieser Studie auf ihre Eignung für eine solche Prüfung der Authentizität untersuchten sekundären Pflanzenstoffe sind eine große Gruppe von Pflanzeninhaltsstoffen, die weder dem Energie- noch dem katabolen oder anabolen Stoffwechsel zuzuordnen sind (SCHOPFER & BRENNICKE, 2006). Sie haben vielfältige physiologische Funktionen, z.B. als Attraktantien oder bei der Schädlingsabwehr (YOUNG *et al.*, 2005). Besonders letztere Funktion begründet die Eignung sekundärer Pflanzenstoffe als Authentizitätskriterium, da für ökologische Anbausysteme ein erhöhter Schädlingsdruck (Stress) durch die mangelnde chemische Schädlingsabwehr postuliert wird (BRANDT & MØLGAARD, 2001).

Aus der Vielzahl der Untergruppen der sekundären Pflanzenstoffe wurden die Carotinoide und die Polyphenole ausgewählt. Die Polyphenole wurden als Gruppe von Pflanzenstoffen ausgewählt, die in besonderem Maße mit der Schädlingsabwehr der Pflanzen in Beziehung stehen sollen (BRANDT & MØLGAARD, 2001). So kann anhand von zwei Studien an Wein (TINTTUNEN & LEHTONEN, 2001) sowie an Birnen und Pfirsichen (CABONARO & MATTERA, 2001) aufgezeigt werden, dass Polyphenolkonzentration und Polyphenolmuster¹ potentiell als Biomarker für eine Authentizitätsprüfung ökologischer Lebensmittel geeignet sind.

Möhren (*Daucus carota* L.) und Weizen (*Triticum aestivum* L. bzw. *Triticum durum* L.) wurden als untersuchte Produkte ausgesucht, weil sie im Ökolandbau besonders wichtige Kulturen darstellen. Für Möhren kann dies daran gezeigt werden, dass der Anteil an Möhren aus ökologischem Landbau in 2006 fast 20 % der gesamten Möhrenproduktion ausmachte (ZMP, 2007c, auf Deutschland bezogen). Der Weizen steht als wichtiges Glied der Fruchtfolge im Fokus von Anbau und Forschung.

1.2 Exkurs: Gesundheitliche Bedeutung sekundärer Pflanzenstoffe

Sekundäre Pflanzenstoffe spielen in der Diskussion um einen möglichen gesundheitlichen Mehrwert ökologisch angebaute Produkte eine bedeutende Rolle (BRANDT & MØLGAARD, 2001). So steht bei einer Vielzahl von Verbrauchern bei der Nachfrage von Lebensmitteln aus ökologischer Produktion die Erwartung im Vordergrund, hiermit etwas für die eigene Gesundheit zu tun (DAVIES *et al.*, 1995; BOURN & PRESCOTT, 2002; TORJUSEN *et al.*, 2004).

Dem steht eine kontroverse Diskussion zur gesundheitlichen Relevanz sekundärer Pflanzenstoffe gegenüber. Die widersprüchlichen Ergebnisse, die sich bei der Untersuchung der spezifischen gesundheitlichen Wirkung einzelner sekundärer Pflanzeninhaltsstoffe gegenüberstehen, können gut anhand der gewandelten Einschätzung der Gesundheitsrelevanz von β -Carotin, einem Vertreter aus der Gruppe der Carotinoide, illustriert werden.

¹ In der Folge wird des öfteren der Begriff „Polyphenolmuster“ bzw. „Carotinoidmuster“ gebraucht. Damit ist in qualitativer Hinsicht das Vorhandensein bestimmter Einzelstoffe dieser Pflanzeninhaltsstoffgruppen, in quantitativer Hinsicht das Verhältnis der Konzentrationen der Einzelstoffe zueinander gemeint.

Ende der 1980'er Jahre kam man aufgrund verschiedener klinischer und epidemiologischer Studien zu dem Ergebnis, dass eine Ernährung mit carotinoidreichem Obst und Gemüse zu einem verminderten Risiko von Lungenkrebs bei Rauchern führt (COLDITZ, 1987). Die Studien wurden in den 1990'er Jahren fortgeführt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen besteht kein überzeugender Anhaltspunkt, dass die Carotinoide diejenigen Inhaltsstoffe von Obst und Gemüse sind, die für die Reduzierung des Krebsrisikos verantwortlich sind (BASU *et al.*, 2001). Eine andere Studie kam zu dem Ergebnis, dass die Einnahme synthetischen β -Carotins zu einer signifikanten Erhöhung des Lungenkrebsrisikos bei Rauchern gegenüber eine Kontrollgruppe führte, weswegen die diesbezügliche Studie abgebrochen wurde (ABTC STUDY GROUP, 2003). Für Polyphenole wird eine ähnlich kontroverse Diskussion über den gesundheitlichen Nutzen geführt (exemplarisch hierzu HALLIWELL, 2006).

Unbestritten scheint die Wirkung einer Anzahl sekundärer Pflanzenstoffe als Antioxidantien zu sein (MITCHELL & CHASSY, 2004). Doch selbst hier besteht ein Dosis-Wirkungsproblem in der Weise, dass hohe Dosen zu einer gegenteiligen Wirkung führen können. So wurde zum Beispiel für β -Carotin gezeigt, dass dieses in hohen Dosen prooxidativ wirkt und damit zu einem kokarzinogenen Stoff werden kann (PAOLINI *et al.*, 1999).

Es ist in verschiedenen Studien untersucht worden, ob es Anhaltspunkte für einen generell höheren gesundheitlichen Wert von Produkten aus ökologischem Anbau gibt. Diese konnten aber – abgesehen von der Vitamin C-Konzentration – bisher nicht gefunden werden (WOESE *et al.*, 1997; HEATON, 2001; CHEN, 2005; ALFÖLDI *et al.*, 2006; WILLIAMSON, 2007). Als wesentlicher Kritikpunkt wurde die fehlende Vergleichbarkeit der Studien herausgestellt, da kaum Versuche existieren, die einen Vergleich der Inhaltsstoffe zwischen Produkten aus ökologischem und konventionellem Anbau zuließen. Zusätzlich werden die vorhandenen Studien hinsichtlich von Mängeln bei der Versuchsanlage und der Methodik kritisiert (SIDERER *et al.*, 2005; WILLIAMSON, 2007).

1.3 Einflussgrößen auf die Konzentration sekundärer Pflanzenstoffe

Bei der Anlage von Versuchen ist das Wissen um Faktoren wichtig, die die zu untersuchenden Messgrößen (hier die Konzentration ausgewählter sekundärer Pflanzenstoffe in Möhren und Weizen) beeinflussen. Diese sind beim Versuchsdesign so zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse zwischen Faktorstufen vergleichbar sind. Anhand einer Literaturstudie soll geklärt werden, wie exogene und endogene Faktoren¹ die Konzentration von Carotinoiden und Polyphenolen beeinflussen (KÖRNER, 2007).

1.3.1 Carotinoide bei Möhren

Die Gattung *Daucus* weist eine große Variation hinsichtlich der Färbung der Wurzelkörper über die Arten und Cultivare auf. Die Färbung entsteht durch die Einlagerung von Carotinoiden und teilweise Anthocyanen (RUBATZKI *et al.*, 1999). Die heute angebauten

¹ Als exogene Einflüsse werden die von außen auf das Untersuchungsobjekt einwirkenden Faktoren verstanden (z.B. Klima und Boden). Dagegen sind endogene Faktoren solche, die durch spezifische Eigenschaften des Untersuchungsobjekts selbst bestimmt werden (insbesondere die genetische Variation). Zur Definition vergleiche auch AHLHEIM (1970).

Möhren sind hauptsächlich vom orangefarbenen Typ und gehören der Art *Daucus carota* L. an (RUBATZKI *et al.*, 1999; HABEGGER & SCHNITZLER, 2004).

In einer Studie an orangefarbenen Möhren (SIMON & WOLFF, 1987; SIMON, 1987) wurde eine hohe genetische Variabilität für die Carotinoidkonzentration, die hier eine Spannweite von 41 µg – 475 µg g⁻¹ FS aufwies, aufgezeigt. Hierbei waren die Möhren mit der höchsten Carotinoidkonzentration entsprechend züchterisch selektiert worden.

Den größten Anteil der Carotinoide orangefarbener Möhren stellen die als Provitamin A wirkenden Carotinoide α-Carotin und β-Carotin. Daneben findet sich das Xanthophyll Lutein. In einer Untersuchung von 19 orangefarbenen Möhrensorten von vier Standorten in Finnland (HEINONEN, 1990) variierte die Zusammensetzung der Carotinoide (Carotinoidmuster) im Bereich von 1,2 % bis 5 % für Lutein, 27 % bis 42 % für α-Carotin und 56 % - 71 % für β-Carotin (bezogen auf die Summe der Konzentration dieser drei Carotinoide¹). In einer anderen Studie wurden sechs genetisch eng verwandte Möhrensorten des Nantes-Typen untersucht. Erwartungsgemäß waren die Unterschiede der Carotinoidkonzentration gering (KIDMOSE *et al.*, 2004).

Die überwiegende Zahl der in Folge ausgewerteten Studien unterteilt die Carotinoide nicht in die Einzelstoffe. Vielmehr werden die Carotinoide wie ein Summenparameter behandelt.

Die auf die Carotinoidkonzentration wirkenden Einflussfaktoren fassten BOOTH & DARK (1949) unter den drei Oberbegriffen Genetik, Reife und Umweltbedingungen zusammen. BANGA & DE BRUYN (1964) postulierten als fundamentale Grundlage, dass die Carotinoidbildung (und der Reifeprozess) unmittelbar mit der Photosyntheseleistung der Möhre in Zusammenhang zu bringen ist. Das Wachstum der Möhre unterteilt sich dabei in die zwei Aspekte Längenwachstum und Dickenwachstum der Wurzel, wobei letzteres dem Begriff Reife zugeordnet wurde. Unter optimalen Bedingungen wird die Möhre demnach lang und dick genug, um viele Carotinoide zu bilden. In Abhängigkeit von der Temperatur soll das Gleichgewicht des Möhrenstoffwechsels eher zu den Proteinen (unter 20 °C) bzw. Carotinoide (über 20 °C) verschoben sein (*priority pattern*). Wenn aber ein Faktor (z.B. Stickstoffverfügbarkeit) die Proteinsynthese hemmt, so werden die dadurch verfügbaren Kohlenhydrate in den Carotinoidstoffwechsel gelenkt. Die Carotinoidkonzentration ist insofern Ergebnis eines komplexen Ineinanderwirkens verschiedener Faktoren, die sich nicht aufgrund einfacher kausaler Beziehungen modellieren lässt.

Sorte und Reife als endogene Faktoren

Der erhebliche Einfluss der genetischen Varianz wurde bereits exemplarisch an drei Studien gezeigt. Ein zweiter endogener Einflussfaktor, die Reife², hat für die Carotinoidkonzentration und das Carotinoidmuster³ eine ähnlich herausragende Bedeutung, wie durch eine Vielzahl von Arbeiten herausgestellt wurde (BOOTH & DARK, 1949; ROUX, 1965; HABBEN, 1972; BARANSKA *et al.*, 2006).

¹ eigene Berechnungen aus den publizierten Daten

² Der Begriff „Reife“ wird hier in der Bedeutung des englischen Attributs „*maturity*“ gebraucht und kennzeichnet einen dynamischen Zustand. Dagegen kennzeichnet das Attribut „*ripeness*“ einen Zustand der im deutschen als „Vollreife“ bezeichnet wird. In diesem Zustand weist das Ernteprodukt die beste Verzehrbarkeit auf.

³ das Verhältnis einzelner Carotinoide zueinander

Die Konzentration der Carotinoide steigt mit zunehmender Reife und erreicht im Zustand der Vollreife ein Maximum (BANGA & DE BRUYN, 1964). Ebenfalls nimmt mit zunehmender Reife die Konzentration von α -Carotin gegenüber β -Carotin ab, da α -Carotin hauptsächlich in jungen Zellen vorkommt (BARANSKA *et al.*, 2006). Der Quotient von α -Carotin zu β -Carotin kann daher zum Vergleich der Reife von Möhrenproben herangezogen werden.

Auch beim Vergleich von verschiedenen Studien ist die Reife ein wichtiger Faktor. Die Reife der Möhre ist das Ergebnis des Wirkens aller Umweltfaktoren (ROUX, 1965). Bei der Auswertung von Experimenten ist insofern die Reife zu normalisieren oder – was der häufigere Ansatz ist – das Erntegut im Zustand der Vollreife zu ernten.

Standort

Beim Vergleich des Einflusses von Standort und Düngungsstufe auf die Carotinoidkonzentration stellte JANES (1946) einen gegenüber der Düngung stärkeren Einfluss des Standortes fest. Dabei wurde vermutet, dass das Klima einen höheren Einfluss hatte als die Bodenart.

BANGA & DE BRUYN (1955) zeigten im Gefäßversuch einen sortenabhängigen Einfluss der Temperatur auf die Carotinoidkonzentration. Insgesamt wurden bei höheren Temperaturen mehr Carotinoide gebildet. Die Unterschiede der Carotinoidkonzentration wurden auf verschiedene Reifestadien der Möhren bei der Ernte zurückgeführt. Dabei wurde diese unterschiedliche Reife als Ausdruck eines unterschiedlichen Vermögens der jeweiligen Möhrensorte interpretiert, mit einer geringeren Wachstumstemperatur umzugehen. ROUX (1965) bestätigte diese Ergebnisse und fand in heißen und trockenen Jahren besonders hohe Carotinoidkonzentrationen. Dem entgegengesetzt fand MEHWALD (1965), der Erzeugerproben aus mehreren Anbaujahren untersuchte, dass das Klima (Sonnenscheindauer, Niederschlagssumme) keinen nachweisbaren Einfluss auf die Carotinoidkonzentration hat. Dagegen stellte er einen erheblichen Einfluss der Bodenart fest, nach dem auf sandigen Böden höhere Konzentrationen zu erwarten sind als auf lehmigen Böden. Dies zeigten auch BANGA & DE BRUYN (1964).

HABBEN (1972) schätzte aus den Daten eines Gefäßversuchs mit Möhren der Sorte 'Nantaise', wie stark die Wirkung der einzelnen Faktoren Boden, Witterung, Anbauzeitpunkt (Reife) ist. Dabei erklärte die Reife den überwiegenden Anteil der Probenvarianz. Der Wirkungsanteil von Boden und Witterung war etwa gleich groß. Dabei wurde analog zu MEHWALD (1965) gefunden, dass auf leichten Böden (hier ein Niedermoorboden) mit größeren Carotinoidkonzentrationen zu rechnen ist. Der Unterschied zwischen den Böden wurde unter anderem auf die Nährstoffverfügbarkeit (Stickstoff) zurückgeführt. Auch konnten die Ergebnisse von BANGA & DE BRUYN (1955) bestätigt werden, wonach bei niedrigeren Temperaturen weniger Carotinoide akkumuliert werden.

Düngung

PFÜTZER & PFAFF (1935) fanden, dass mit einer steigenden Stickstoffgabe die Carotinoidkonzentration in Möhren erhöht werden kann. Diese Ergebnisse bestätigten SANDHU *et al.* (1988; zwei Düngungsstufen mineralisch) und POLLARD (1941), der die Wirkung verschiedener Düngerarten (organisch und mineralisch) mit geringen und hohen Stickstoffmengen auf die Carotinoidkonzentration verglich. HABBEN (1973) führte die

Steigerung der Carotinoidkonzentration in Folge steigender Kaliumdüngung auf die dadurch wachsende Größe der Möhren hin, weil er eine signifikante Korrelation zwischen Möhrengöße und Carotinoidkonzentration fand. Ähnlich, wenngleich schwächer, wirkt das Kalium vorrangig auf die Größe der Möhren und darüber indirekt auch auf die Carotinoidkonzentration (HABBEN, 1973). Bei Gabe von Düngern mit einem erhöhten Chloridgehalt wurden Carotinoidkonzentrationen gefunden, die zwischen denen bei hohen und niedrigen N-Gaben lagen (SCHARRER & BÜRKE, 1953; POLLARD, 1941).

Die Form, in der die Nährstoffe vorliegen (organisch oder mineralisch), wirkt nicht einheitlich auf die Carotinoidkonzentration. So wurden bei organischer Düngung höhere (LECLERC *et al.*, 1991), niedrigere (WARMAN & HAVARD, 1997) und unbeeinflusste Carotinoidkonzentrationen (NILSSON, 1979) gefunden.

Hinsichtlich der Düngung scheint insbesondere eine Wechselwirkung zwischen Stickstoffverfügbarkeit und Carotinoidkonzentration zu bestehen, während der für die Unterscheidung von ökologischem und konventionellem Landbau wichtige Unterschied von organischer versus mineralischer Düngung unspezifisch wirkt.

Schädlingsbefall und Schädlingsbekämpfung

Der Einsatz von Herbiziden kann eine höhere Carotenoidkonzentration bewirken, was sowohl auf den verringerten Unkrautdruck als auch auf eine chemische Wirkung im Carotinoidstoffwechsel (SWEENEY & MARSH LELLEY für das Herbizid Linoron) zurückzuführen ist. Dagegen fand BECKMANN & PESTEMER (1975) eine Depression der Carotinoidkonzentration im Zusammenhang mit Afalon-Gaben, die sich mit zunehmender Düngung (NPK) verstärkte. Die Wirkung synthetischer Schädlingsbekämpfungsmittel auf die Carotinoidkonzentration ist insofern unspezifisch.

Einen umfangreichen Faktorenvergleich führten BOOTH & DARK (1949) durch. Als ein Ergebnis wurde dabei herausgestellt, dass der Befall mit der Möhrenfliegenlarve zu tendenziell höheren Carotinoidkonzentrationen führte. Dies weist darauf hin, dass die Carotinoidkonzentration evtl. als Kriterium für Stress durch Schädlingsbefall geeignet ist.

Anbauverfahren

Die Anbauverfahren (insbesondere ökologischer bzw. konventioneller Landbau) unterscheiden sich durch viele Faktoren, worauf noch detailliert einzugehen sein wird. Zwei wichtige Faktoren, Düngung und Schädlingsbekämpfung, sind bereits behandelt worden. Dabei erwies sich die Wirkung synthetischer Pflanzenschutzmittel, die aber nur partiell untersucht wurde, als inkonsistent. Gezeigt wurde auch, dass die Form der Düngung (organisch vs. mineralisch) keinen klaren Einfluss auf die Carotinoidkonzentration bei Möhren hat (NILSSON, 1979; SANDHU *et al.*, 1988; WARMAN & HAVARD, 1997).

Um Anhaltspunkte für eine ggf. durch interaktive Wirkung der verschiedenen Faktoren bestehende Wirkung des Anbausystems auf die Carotinoidkonzentration der Möhren zu finden, nahmen BECKMANN & PESTEMER (1975) Proben bei verschiedenen Vermarktungseinrichtungen des ökologischen Landbaus (biologisch-dynamischer, organisch-biologischer; naturgemäßer Landbau). Dabei ergaben sich insgesamt sehr große Schwankungen der Carotinoidkonzentration, die sich aus Reife, Standort und Sorte ergeben haben dürften. Insgesamt war die Carotinoidkonzentration zwischen den Anbauverfahren vergleichbar.

Zusammenfassend deutet der Stand des Wissens darauf hin, dass insbesondere Reife, Sorte und Standort einen die anderen Faktoren bei weitem übersteigenden Einfluss auf die Carotinoidkonzentration haben.

1.3.2 Polyphenole bei Möhren

Das Polyphenolmuster von Möhren wurde bisher nur wenig untersucht. Auch Studien über den Einfluss von exogenen und endogenen Faktoren auf die Konzentration von Polyphenolen existieren für Möhren bisher nur in sehr geringem Umfang. Im exemplarischen Vergleich zweier Sorten konnte jedoch ein erheblicher Einfluss des Cultivars gezeigt werden (ZHANG & HAMAUZU, 2004). Übereinstimmend stellen ZHANG & HAMAUZU (2004) und KLAIBER *et al.* (2004) fest, dass der größte Anteil phenolischer Substanzen in Möhre auf Caffeoylchinasäure-Derivate (CQA) und insbesondere auf 5-CQA (Trivialname: Chlorogensäure) entfällt. Übereinstimmend kommen die Studien zu dem Ergebnis, dass 5-Caffeoylchinasäure (5-CQA, Trivialname: Chlorogensäure) der am höchsten konzentrierte phenolische Einzelstoff ist und 40 % bis 60 % der Gesamtphenolkonzentration ausmacht. Die in der Literatur publizierten Daten weisen eine erhebliche Spannweite von 2 µg bis 8 µg g⁻¹ FS (KLAIBER *et al.*, 2005) und 23 µg bis 121 µg g⁻¹ FS (WINTER *et al.*, 1987) je nach verwendeter Extraktionsmethode auf. Auch ist eine starke Beeinflussung der Polyphenolkonzentration durch die Lagerung bzw. Beschädigung der Möhrenwurzel zu beobachten (BABIC *et al.*, 1993; KIDMOSE *et al.*, 2004; KLAIBER *et al.*, 2005).

HAMOZ *et al.* (1999) beschreiben eine Versuchsreihe, in der über drei Jahre der Einfluss von Standort, Sorte und Anbauverfahren (ökologisch vs. konventionell) auf die Polyphenolkonzentration bei Kartoffeln untersucht wird. Es handelt sich hierbei um die einzig verfügbare Studie mit einem unterirdischen Pflanzenorgan (wie bei der Möhre). Gefunden wurde ein signifikanter Einfluss von Sorte, Standort und Klima. Der Einfluss des Anbauverfahrens war nur in einem der zwei Anbaujahre signifikant. Im Trend wiesen die Proben aus ökologischem Anbau eine höhere Polyphenolkonzentration auf, was auf besser ausgebildete Selbstverteidigungsmechanismen bei den ökologisch angebauten Pflanzen in Folge eines höheren Schadensdrucks zurückgeführt wurde.

Im Bezug auf die Schädlingsresistenz gegenüber dem Hauptschädling der Möhre, der Möhrenfliege (*Psila rosae*) wurde gezeigt, dass eine hohe Konzentration von 5-CQA in frühen Entwicklungsstadien eine höhere Prädisposition für einen Befall darstellt als eine niedrige Konzentration. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Larve der Möhrenfliege dieses Phenol für die Ausbildung der Kutikula benötigt (NICHOLSON & HAMMERSCHMIDT, 1992). Insofern dürfte keine Beziehung zwischen der Toleranz einer Möhrensorte gegen die Möhrenfliege und der 5-CQA-Konzentration im Sinne eines „*defense related compound*“ bestehen, sondern im Gegenteil die CQA-Derivate als Attraktanz wirken.

Gezeigt werden kann aber, dass es bei der Möhre – wie bei einigen anderen Kulturpflanzen auch – in Folge einer Beschädigung der Rinde („*wounding*“) zu einer Akkumulation phenolischer Stoffe innerhalb kurzer Zeiträume kommt (BABIC *et al.*, 1993; KLAIBER *et al.*, 2005). Dabei konnte 4-Hydroxybenzoesäure (4-HBA) erst einige Zeit nach dem *wounding* nachgewiesen werden (BABIC *et al.*, 1993). Andere Autoren finden, dass die Synthese von 4-HBA auch mit der Schädigung der Möhre durch Schädlinge (Pilzhyphen) einsetzt

(SCHNITZLER *et al.*, 1992). Insofern kann 4-HBA als „*defense related compound*“ im Sinne von BRANDT & MØLGAARD (2001) verstanden werden.

Die Beachtung der Abhängigkeit des Polyphenolmusters von einem *wounding* ist speziell für die Probenaufbereitung relevant. Während die Rodung der Möhren nur ein geringes Beschädigungsrisiko – abgesehen von gebrochenen Möhren, die zu verwerfen wären – darstellt, ist das Waschen der Möhren, wozu zweckmäßigerweise eine Bürste benutzt wird, einer erheblichen Beschädigung gleichzusetzen. Gleiches gilt für eine Zerkleinerung, wie sie zur Probenaufbereitung unabdingbar ist. Um das Polyphenolmuster zu konservieren, eignen sich insbesondere Luftabschluss und niedrige Temperaturen (BABIC *et al.*, 1993).

1.3.3 Carotinoide bei Weizen

KÖRNER (2007) hat sich intensiv mit den Inhaltsstoffen und der Qualitätsbildung bei *Triticum sp.* beschäftigt. Sie kam zu dem Ergebnis, dass sekundäre Pflanzenstoffe als Qualitätskriterium für Weizen ungeachtet möglicher positiver gesundheitlicher Wirkungen in der Forschung bisher kaum eine Rolle gespielt haben. Das Wissen um die Beeinflussung der Konzentration sekundärer Pflanzenstoffe und insbesondere der Carotinoidfraktion durch die verschiedenen exogenen und endogenen Faktoren ist daher gering (HENTSCHEL *et al.*, 2002). Neben den Carotinoiden, auf die diese Studie fokussiert, weist Weizen bedeutende Gehalte an phenolischen Stoffen und Tocopherolen auf (ZHOU *et al.*, 2005).

Aus der Gruppe der Carotinoide ist Lutein als am höchsten konzentrierter Einzelstoff in Weizen zu finden (> 90 % der Gesamtcarotinoide; vgl. HENTSCHEL *et al.*, 2002). Daneben wurden Zeaxanthin und β -Cryptoxanthin nachgewiesen (ZHOU *et al.*, 2005). Die genannten Carotinoide gehören der Gruppe der Xanthophylle an, die sich von den Carotinen durch das Vorhandensein von Sauerstoff im Molekül unterscheiden. In der Literatur wird in Bezug auf die Carotinoide in Getreide oft auch der Begriff „Gelbpigmente“ als ein Summenparameter synonym angewendet¹ (HENTSCHEL *et al.*, 2002).

Die gesundheitlich positive Wirkung von Lutein ist – im Gegensatz zu der anderer sekundärer Pflanzenstoffe – zumindest in Bezug auf die Verhinderung der altersbedingten Makuladegeneration (AMD) als gesichert anzusehen. Auch wird angenommen, dass die Funktion des Luteins als Antioxidant für photoinduzierte Radikale sich auf den Menschen übertragen lässt (MARES-PERLMAN *et al.*, 2002). Die gesundheitlich positive Wirkung einer an Vollkornprodukten reichen Diät (JACOBS *et al.*, 1995) soll sich insoweit zum Teil durch die dadurch gesteigerte Zufuhr an Lutein erklären lassen (LEENHARDT *et al.*, 2004).

Die Xanthophylle kommen besonders in den äußeren Schichten des Korns vor (HENTSCHEL *et al.*, 2002). Dort wirken sie als Antioxidantien. Ihre physiologische Funktion besteht im Schutz der Keimfähigkeit des Korns. Dies wurde daraus abgeleitet, dass ein mit zunehmendem Alter des Korns (Zeitraum: mehrere Jahre) fortschreitender Abbau der Gelbpigmente zu beobachten ist, der mit einer Verringerung der Keimfähigkeit verbunden ist (PINZINO *et al.*, 1999).

¹ Als Gelbpigmente werden nach der ICC Standardmethode 152 bzw. AOAC Methode 14-50 eine Gruppe von Stoffen bezeichnet, die mit wassergesättigtem 1-Butanol gelöst und bei einer Wellenlänge von 440 nm spektrometrisch detektiert werden können. Die gemessenen Konzentrationen an Gelbpigmenten korrelieren aber nur schwach mit den kumulierten Carotinoiden, weshalb der Analyse der Carotinoide mittels HPLC der Vorzug gegeben werden sollte (HENTSCHEL *et al.*, 2002).

Die Luteinkonzentration in *Triticum durum* L. und *Triticum aestivum* L. variiert über einen breiten Bereich. Hartweizen weist eine höhere Luteinkonzentration auf als Weichweizen. Durch züchterische Bearbeitung kann aber auch bei Weichweizen ein Luteinniveau erreicht werden, das über das von Hartweizen hinausgeht (SCHIPPER & JAHN-DEESBACH, 2007). Die derzeit gegenüber den Urformen des Weizens (u.a. *Triticum monococcum* L.) geringe Luteinkonzentration sind auf mangelnde züchterische Selektion auf dieses Merkmal zurückzuführen (SCHIPPER & JAHN-DEESBACH, 2007). Dazu passt auch, dass LEENHARDT *et al.* (2004) die Ausnutzung der genetischen Variabilität als bestes Mittel sieht, um die Xanthophyllkonzentration in Weizen zu erhöhen.

Tabelle 2 Literaturübersicht: Konzentrationsbereich von Lutein und Zeaxanthin in Weizenproben

Quelle	Weizenart	Konzentrationsbereich
HEINONEN <i>et al.</i> , 1989	<i>T. species</i>	Zeaxanthin + Lutein: 2,2 µg g ⁻¹ FS
PINZINO <i>et al.</i> , 1999	<i>T. durum</i> L.	Lutein: 3 µg g ⁻¹ FS
HENTSCHEL <i>et al.</i> , 2002	<i>T. durum</i> L.	Carotinoide HPLC: 1,5 - 4 µg g ⁻¹ FS
ADOM <i>et al.</i> , 2003	<i>T. species</i>	Lutein: 0,26 - 1,43 µg g ⁻¹ FS Zeaxanthin: 0,09 - 0,27 µg g ⁻¹ FS
HUMPHRIES & KHACHIK, 2003	<i>T. aestivum</i> L.	Lutein: 0,03 - 0,8 µg g ⁻¹ TS Zeaxanthin: 0,003 - 0,3 µg g ⁻¹ TS
KONOPKA <i>et al.</i> , 2004	<i>T. aestivum</i> L.	Lutein: 1,48 - 1,80 µg g ⁻¹ FS
LEENHARDT <i>et al.</i> , 2004	<i>T. aestivum</i> L.	Lutein: 1,26 - 3,99 µg g ⁻¹ FS Zeaxanthin: 0,13 - 0,24 µg g ⁻¹ FS
MOORE <i>et al.</i> , 2005	<i>T. aestivum</i> L.	Lutein: 0,82 - 1,14 µg g ⁻¹ FS Zeaxanthin: 0,20 - 0,39 µg g ⁻¹ FS
SCHIPPER & JAHN-DEESBACH, 2007	<i>T. aestivum</i> L. <i>T. monococcum</i> L	Lutein: 3,5 µg g ⁻¹ FS Lutein: 3,9 µg g ⁻¹ FS

Keine der in Tabelle 2 angeführten Quellen untersucht eine systematische Beeinflussung der Xanthophyllkonzentration. Vielmehr wurde in der Art eines *Screenings* die genetische Bandbreite von Xanthophyllkonzentration und -muster untersucht.

In der Tabelle nicht angeführt ist die Studie von ZHOU *et al.* (2005), der Winterweizenkleie von *Triticum durum* L. (zwei Sorten an zwei Standorten) untersuchte. Dies ist die einzige Studie, die ansatzweise den Einfluss von exogenen und endogenen Faktoren auf die Carotinoidkonzentration von Weizen untersucht. In den Proben wurden die Carotinoide in Form von β -Carotin, Zeaxanthin, Lutein und β -Cryptoxanthin nachgewiesen. Die Gesamtcarotinoidkonzentration bewegte sich in der Spannweite von 0,20 µmol g⁻¹ - 0,33 µmol g⁻¹. In allen Proben war Lutein am höchsten konzentriert. Die Konzentration der Carotinoide unterschied sich zwischen den Sorten und Standorten. Dabei war zwischen den Standorten ein Unterschied in der Differenzierung der Sorten in der Weise festzustellen, dass die an einem Standort carotinoidreichere Sorte am anderen Standort die carotinoidärmere Sorte war. Die zwischen den Sorten und Standorten festgestellten Differenzen sind deutlich geringer als die in Tabelle 2 gezeigten genetisch bedingten Variationen der Xanthophyllkonzentration. Das Studiendesign lässt jedoch darüber hinaus keine Ableitung einer Faktorenwichtung von Sorte und Standort zu.

1.4 Abgrenzung der Anbauverfahren „Ökologischer Anbau“ und „Konventioneller Anbau“

Der bestehende Bedarf für Methoden zur Authentifizierung von Ökoprodukten wurde in Abschnitt 1.1 begründet (vgl. auch SIDERER *et al.*, 2005). Weiter wurde ausgeführt, dass sich eine solche Methode auf die Nutzung sekundärer Pflanzenstoffe als Biomarker stützen könnte (RAVN *et al.*, 2002). Als ein solcher Biomarker wird – anlehnend an RAVN *et al.* (2002) – ein Pflanzeninhaltsstoff definiert, der durch Unterschiede zwischen Anbauverfahren (hier: ökologischer und konventioneller Anbau) in seiner Konzentration im Ernteprodukt beeinflusst wird. Durch diese Definition ergibt sich die Notwendigkeit zu klären, ob und welche Unterschiede zwischen den zu vergleichenden Anbauverfahren bestehen und wie deutlich eine Differenzierung der beiden Anbauverfahren hinsichtlich der Unterschiede in den Produkten möglich ist.

BOURN & PRESCOTT (2002) kommen nach umfangreichen Literaturstudien zu dem Erkenntnis, dass ein valider Vergleich ökologischer und konventioneller Anbauverfahren nur aufgrund der Betrachtung aus einer „*broad perspective*“ möglich ist. Dieses meint die Berücksichtigung einer Vielzahl von prozessbezogenen Parametern.

Der „ökologische Anbau“ ist in einer Vielzahl von Quellen definiert (COMMISSION, 2001; EU, 2000; IFOAM, 2005). Bei einer reduktionistischen Betrachtung im Sinne eines kleinsten gemeinsamen Nenners besteht der wichtigste Unterschied zwischen dem „ökologischen Anbau“ und allen anderen, in dieser Studie als „konventionell“ bezeichneten Anbauverfahren insbesondere im Verzicht auf a) mineralischen Dünger und b) Pflanzenschutzmaßnahmen mit synthetischen Pestiziden und Herbiziden (BORDELEAU, MYERS-SMITH & MIDAK, *et al.*, 2002).

In der EU-Öko-Verordnung (vgl. EU, 2000) verbotene Kulturmaßnahmen können durch andere, wie z.B. die Düngung mit organischem Dünger und Steinmehl oder eine mechanische Unkrautbekämpfung substituiert werden. Der Verzicht auf mineralische Dünger und chemische Pflanzenschutzmaßnahmen ist daher nicht zwangsläufig mit suboptimalen Wachstumsbedingungen für die Pflanzen im ökologischen Anbau gleichzusetzen. Weiterhin besteht im konventionellen Anbau kein **Zwang** zur Nutzung von Mineraldüngern und chemischen Schädlingsbekämpfungsmitteln¹. Daher sind die im ökologischen Anbau erlaubten Kulturmaßnahmen zwangsläufig eine Teilmenge der im konventionellen Anbau eingesetzten Kulturmaßnahmen. Innerhalb der konventionellen existieren intermediäre Anbauverfahren, wie der sogenannte integrierte Anbau, die insbesondere auf ein Minimum reduzierte Applikationen von Schädlingsbekämpfungsmitteln vorsehen. Die Existenz von Schnittmengen zwischen den Anbauverfahren ist daher als gesichert anzusehen.

In Abbildung 1 wird exemplarisch gezeigt, wie – am Beispiel des Vergleiches dreier Anbauverfahren – diese Schnittmengen bezüglich des Einsatzes synthetischer Schädlingsbekämpfungsmittel aussehen könnten. So ist in allen drei Anbauverfahren eine,

¹ Daneben bewirken Marktmechanismen – z.B. die sich erhöhenden Preise für Düngemittel aufgrund steigender Energiekosten und Rohstoffverknappung – eine partielle Annäherung der Anbausysteme. So hat sich der Einsatz mineralischer Düngemittel in Deutschland im Vergleich der Jahre 2000 und 2005 um fast 30 % verringert (EUROSTAT, 2007, S. 114). Dies dürfte aber auch zum Teil auf den gestiegenen Flächenanteil des ökologischen Anbaus zurückzuführen sein.

wenngleich geringe, Anzahl von Betrieben denkbar, bei denen keines dieser Mittel eingesetzt wird. Ebenfalls ist selbst bei ökologischen Betrieben unter bestimmten Ausnahmevoraussetzungen¹ ein Einsatz dieser Mittel denkbar. Die Schnittmenge dürfte größer ausfallen, wenn nicht der Einsatz von Schädlingsbekämpfungsmitteln, sondern die Residuen dieser Stoffe im Endprodukt betrachtet werden. So ist eine Kontamination von gemäß den Richtlinien des ökologischen Landbaus angebaute Produkte mit nicht zugelassenen Chemikalien auf verschiedene Weise denkbar.

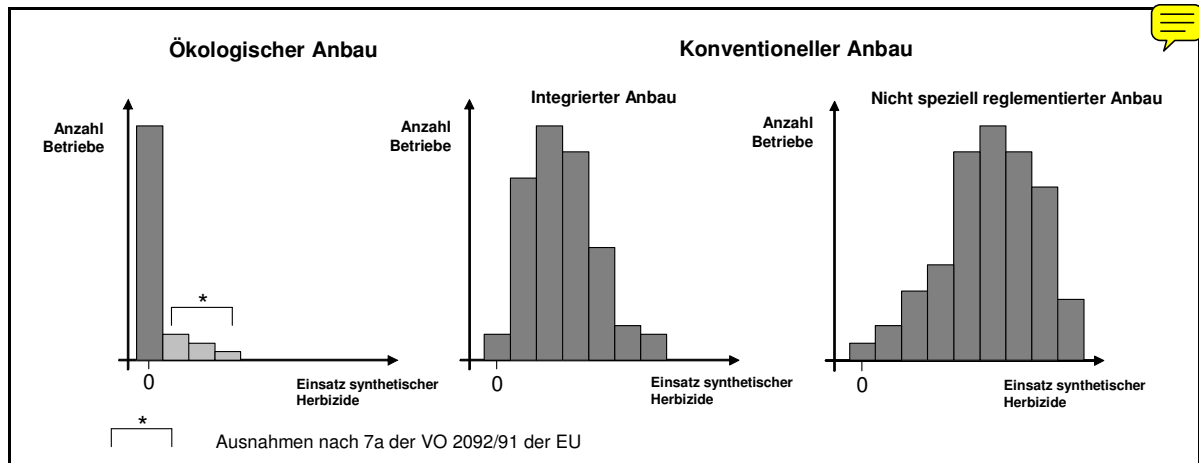


Abbildung 1 Illustration von Schnittmengen des Einsatzes synthetischer Schädlingsbekämpfungsmittel in drei Anbauverfahren. Dargestellt sind beispielhafte Histogramme für die Menge synthetischer Schädlingsbekämpfungsmittel (x-Achse). Die y-Achse zeigt die Anzahl der Betriebe.

Bezieht man die aufgezeigten Schwierigkeiten bei der Abgrenzung des ökologischen Anbaus ein, kann dieser insofern auf das Wesentliche beschränkt als Anbauverfahren definiert werden,

- dass sich der Kulturmaßnahmen des konventionellen Anbaus bedient aber
- bei dem die **Intensität** einiger Kulturmaßnahmen – besonders der mineralischen Düngung und des Einsatzes synthetischer Herbizide und Insektizide – im Durchschnitt deutlich geringer ist als im konventionellen Anbau.

¹ §7a der EU-Ökoverordnung 2092/91

1.5 Schlussfolgerungen für das Studiendesign

Bei der Abgrenzung des ökologischen vom konventionellen Anbau wird deutlich, dass letztlich kein Faktor existiert, der in einer seiner Ausprägungen **exklusiv** im ökologischen Anbau vorkommt¹. Auch wenn keine absoluten Unterschiede im Sinne eines Ja/Nein-Faktoreinsatzes für bestimmte Prozessschritte des Anbauverfahrens bestehen, könnten Biomarker existieren, die auf die durchschnittliche Intensität bestimmter Faktoreinsätze reagieren. Im Bezug auf die sekundären Pflanzenstoffe wird hier postuliert, dass die Pflanzen durch ökologische Anbauverfahren einem höheren Stress, insbesondere durch unterschiedliche Methoden der Unkraut- und Schädlingsbekämpfung, ausgesetzt sind (BRANDT & MØLGAARD, 2001). Die Ergebnisse der Literaturstudie zum Einfluss exogener und endogener Faktoren (Abschnitt 1.3) auf die Carotinoid- und Polyphenolkonzentration bei Möhren zeigen, dass einzelne Stoffe aus diesen Stoffgruppen möglicherweise auf diesen Stress reagieren. Die Konzentration der betrachteten sekundären Pflanzenstoffe wird jedoch durch Faktoren wie Sorte, Klima und Standort, die sich zwischen den Anbauverfahren nicht unterscheiden, stark beeinflusst.

Im Rahmen dieser Studie soll untersucht werden, ob sich Proben aus konventionellem und ökologischem Anbau bezüglich der Konzentration und Zusammensetzung sekundärer Pflanzenstoffe unterscheiden und ob diese Unterscheidung im Sinne eines Biomarkers systematisiert werden kann. Die Gruppe der sekundären Pflanzenstoffe erscheint deshalb besonders geeignet, weil einzelne Vertreter als „*defense-related compounds*“ (BRANDT & MØLGAARD, 2001) fungieren. So konnte in Studien eine Differenzierung hinsichtlich Polyphenolkonzentration und -muster zwischen Produkten aus ökologischem und konventionellem festgestellt werden (CABONARO & MATTERA, 2001; TINTTUNEN & LEHTONEN, 2001).

Das Anbauverfahren ist eine komplexe Kombination vieler Teilfaktoren bzw. Prozessschritte. Um die Auswirkungen von Anbaubedingungen zu untersuchen, werden im landwirtschaftlichen Versuchswesen Feldversuche angelegt. Diese untersuchen die Auswirkung einer definierten Anzahl von Faktorkombinationen auf Ziel- bzw. Messgrößen. Bei den Versuchen wird eine Anzahl von Einflussgrößen konstant gehalten, während andere Einflussgrößen in einem festgelegten Bereich variiert werden. Da bei Feldversuchen nur wenige Faktoren variiert werden, während die anderen für alle Varianten konstant gehalten werden, kann die Variation der Messgrößen **kausal** auf variierte Faktoren zurückgeführt werden. Damit kann eine **Abschätzung der Faktorenwirkung** erfolgen.

Als Weiterentwicklung können Vergleiche von Anbauverfahren in Langzeit-Feldversuchen (vgl. RAUPP *et al.*, 2006) verstanden werden. Mit diesen Versuchen werden einzelne Anbauverfahren im Sinne eines Anbausystems verglichen. Bedeutende Beispiele hierfür sind der DOK-Versuch des Forschungsinstituts für biologischen Landbau in Frick, Schweiz oder der MASCOT-Versuch der Universität Pisa, von denen Weizenproben untersucht wurden.

Wie in den vorhergehenden Absätzen begründet, weist das Anbauverfahren aber hinsichtlich seiner Teilfaktoren und damit insgesamt eine Bandbreite auf. Deshalb kann mit Feld- und Langzeit-Feldversuchen immer nur ein Ausschnitt der tatsächlichen Variation der

¹ Einzig der biologisch-dynamische Anbau als Teilmenge ökologischer Anbauverfahren nimmt durch den Einsatz biologisch-dynamischer Präparate eine Sonderstellung ein (BOURN & PRESCOTT, 2002)

Anbauverfahren nachgebildet werden. Dies gilt insbesondere wenn – wie bei den hier untersuchten Messgrößen – Standorte, Sorten und Klima einen erheblichen Einfluss haben. Der Einbezug dieser Faktoren in Langzeit-Feldversuche ist aufgrund der damit verbundenen erheblichen Erhöhung der Anzahl der Varianten nicht zweckmäßig.

Anbauverfahren sind keine definierte Folge von Prozessschritten. Vielmehr wirken – wie in der Definition des ökologischen Anbauverfahrens beschrieben – verschiedene Intensitäten einzelner Faktoren während der Produktion auf die wachsende Pflanze ein. Um die Auswirkung dieses Umstandes zur berücksichtigen, bieten sich zum einen die bereits genannten Paarvergleiche von Praxisbetrieben an. Eine andere Möglichkeit ist die Anlage von Feldversuchen, die unter den Bedingungen eines Anbauverfahrens die Wirkung eines Teilfaktors, zum Beispiel der Düngung variieren.

Um die aus Feld- und Langzeit-Feldversuchen gewonnenen Erkenntnisse in der Praxis zu überprüfen, bietet sich die Untersuchung von Proben, die einen möglichst repräsentativen Querschnitt aus einer definierten Population von Betrieben darstellen, an. Dafür kommen z.B. Proben von Betriebspaaren in Frage, die ökologisch bzw. konventionell unter vergleichbaren, nicht anbauverfahrensimmanenten Bedingungen produzieren¹. Gleichwohl stellen die untersuchten Proben nur einen Teil der Population der tatsächlichen Produktion des ökologischen und konventionellen Anbaus dar. Insofern müssen die aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse – insbesondere zu Bioindikatoren zur Authentizitätsprüfung – in weiteren Tests an einer für die Anbauverfahren repräsentativen Auswahl von Proben² einer Belastungsprobe unterzogen werden.

¹ Dies sind zweckmäßigerweise Betriebspaare in unmittelbarer geografischer Nachbarschaft, die die gleichen Sorten anbauen.

² Das schließt insbesondere eine genügend umfangreiche und geografisch breit gefächerte Stichprobe ein.

2 Zielsetzung und Hypothesen

Ziel dieser Arbeit ist eine Charakterisierung definierter Möhren- und Weizenproben anhand von Konzentration und Muster ausgewählter Carotinoide und Polyphenole, die mit ökologischen Anbauverfahren produziert werden im Vergleich zu Proben aus konventionellem Anbau. Hierfür werden Proben aus Langzeit-Feld- und Feldversuchen untersucht und die gewonnenen Erkenntnisse an Praxisproben von Betriebspaaren (ökologischer vs. konventioneller Anbau) verifiziert. Im Ergebnis soll – im Sinne einer Vorstudie – die potentielle Eignung der untersuchten sekundären Pflanzenstoffe als Bioindikator zur Authentizitätsprüfung von Möhren und Weizen aus ökologischem Anbau eingeschätzt werden.

Für die Produkte Möhren und Weizen als Untersuchungsobjekte und für ausgewählte sekundäre Pflanzenstoffe aus der Gruppe der Carotinoide bzw. der Polyphenole (nur Möhre) als Messgrößen werden folgende **Hypothesen** definiert:

1. Die Untersuchungsobjekte können **im Paarvergleich** von Proben aus ökologischem und konventionellem Anbau anhand der Messgrößen **differenziert werden**.
2. Für die Untersuchungsobjekte lässt sich die **Stärke des Einflusses** von Sorte, Standort und Klima (Vergleich von Anbaujahren) auf die Messgrößen als **nicht dem Anbauverfahren zuzuordnende Faktoren** – gegenüber dem Einfluss des Anbauverfahrens – **abschätzen**.
3. Die Beeinflussung der Messgrößen durch das ökologische Anbauverfahren ist bei den Untersuchungsobjekten systematisch und die Variation zwischen den Anbauverfahren ist im Vergleich zur Variation innerhalb der Anbauverfahren so groß, dass eine **Klassifizierung** – ggf. unter Einbeziehung weiterer, die Proben beschreibender Attribute, wie der Sorte – nach dem Anbauverfahren möglich ist. Die Messgrößen sind unter dieser Voraussetzung **potentiell** als Biomarker für eine Authentizitätsprüfung dieser Produkte auf Herkunft aus ökologischem Anbau geeignet.

3 Material und Methoden

3.1 Material

Die analysierten Proben stammten aus verschiedenen, nicht durch den Autor angelegten, Versuchen, die im Rahmen der Mitarbeit an diesen Projekten oder von Kooperationen zur Verfügung gestellt wurden. Die Proben wurden kodiert angeliefert. Die geografische Herkunft der Proben ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 2 Übersichtskarte von Deutschland, nicht maßstabsgerecht (Quelle: www.mapsoftheworld.com). Hierin markiert sind die geografischen Herkünfte der Möhrenproben (orange) und der Getreideproben (gelb).

Legende zu Abbildung 2

- A UniKa-Proben (Möhren), Versuchsgut Frankenhausen, Gemeinde Grebenstein
- B Erzeugerproben, BfR-Proben (Möhren), verschiedene Standorte im Landkreis Dittmarschen
- C DOK-Proben, Weizen, Frick, Schweiz
- U bis Z Erzeugerproben, Weizen, Bezeichnung wie in Tabelle 4 auf Seite 19
Nicht dargestellt sind die MASCOT-Proben (Region Pisa, Toscana, Italien).

In den folgenden Unterabschnitten werden die Versuche, aus denen die untersuchten Proben stammten, detailliert beschrieben.

3.1.1 Möhren aus einem Feldversuch des Bundesamtes für Risikobewertung (BfR-Proben)

Die Proben wurden für einen Versuch angebaut, bei dem es um den Vergleich des allergenen Potenzials von ökologisch bzw. konventionell angebauten Möhren ging. Der Versuch ist in einem Projektbericht des Bundesamtes für Risikobewertung (BfR) detailliert beschrieben (JANSEN *et al.*, 2005; Gesamtbericht: RISIKOBEWERTUNG, 2007), weshalb hier nur eine komprimierte Beschreibung erfolgen soll. Die Proben wurden im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt.

Zwei für den ökologischen bzw. konventionellen Landbau typische Möhrensorten ('Rodelika' und 'Nerac') wurden auf je einem ökologisch bzw. konventionell wirtschaftenden Betrieb (*cross-over*) in Hedwigenkoog (54°10' N, 8°,50' E; Schleswig Holstein, Deutschland) angebaut. Die Versuchsflächen liegen an der Nordseeküste. Das Klima hat insofern maritimen Charakter (im Vergleich zum kontinentalen Klima ausgeglichene Temperaturen und mehr Regen und Wind).

Die Versuchsanlage der in Dammkultur angebauten Möhren erfolgte als Streifenversuch mit vier Parzellen zu 60-100 m² je Sorte. Der Abstand zwischen den ökologisch bzw. konventionell bewirtschafteten Flächen betrug etwa 500 m. Der Versuch wurde in zwei Jahren (2005 und 2006) durchgeführt.

Pro Parzelle wurden je zehn (2005) bzw. zwanzig (2006) Möhren durchschnittlicher Größe geerntet. Die Möhren wurden nach dem Waschen mit einem elektrischen Gemüseschneider (aus dem Gastronomiebedarf) in Scheiben geschnitten und direkt in flüssigem Stickstoff schockgefroren. Nach einer Homogenisation wurden die gefrorenen Möhren lichtgeschützt vakuumverpackt und bei -80°C gelagert. Für die Analysen im Rahmen dieser Arbeit wurden Aliquote der Proben zur Verfügung gestellt, wobei aus dem Probenjahr 2005 (zur Verfügung gestellt im Jahr 2006) nicht mehr von allen Feldwiederholungen Probenmaterial vorhanden war (siehe Tabelle 3). Die Proben wurden kodiert geliefert. Die Probendekodierung erfolgte nach Abgabe der Analysenergebnisse.

Tabelle 3 Übersicht: Möhrenproben aus dem Feldversuch des Bundesamtes für Risikobewertung

Jahr	Code	Sorte	Variante
2005	BfR2005_26 bis BfR2005_28	'Nerac'	konventionell
	BfR2005_11 bis BfR2005_14	'Rodelika'	konventionell
	BfR2005_53 bis BfR2005_56	'Nerac'	ökologisch
	BfR2005_11 bis BfR2005_14	'Rodelika'	ökologisch
2006	BfR2006_13 bis BfR2006_16	'Nerac'	konventionell
	BfR2006_9 bis BfR2006_12	'Rodelika'	konventionell
	BfR2006_5 bis BfR2006_8	'Nerac'	ökologisch
	BfR2006_1 bis BfR2006_4	'Rodelika'	ökologisch

3.1.2 Erzeugerproben (Möhren und Weizen)

Im Rahmen eines Projektes, das durch das Bundesprogramm Ökolandbau gefördert wurde, wurden Proben des Erntejahres 2005 aus Praxisbetrieben untersucht. Dabei wurden Proben von geografisch benachbarten Betrieben¹ untersucht, die jeweils zu Betriebspaaren zusammengefasst wurden. Je ein Betrieb eines Probenpaares baute nach Methoden des ökologischen bzw. konventionellen Landbaus an. Die nähere Spezifizierung der Betriebe sowie der Probenahme, -aufbereitung, -verteilung² und -dekodierung geht aus dem Projektbericht hervor (KAHL & BUSSCHER, 2007). Im Einzelnen wurden die in den folgenden zwei Tabellen beschriebenen Proben untersucht.

Tabelle 4 Übersicht über die Weizenproben von Praxisbetrieben (Erzeugerweizen)

Code	Sorte	Betrieb ^a	Koordinaten	Entfernung ^b
U1 U2	'Ludwig'	19412 Langen-Jarchow (Ö) 17089 Siedenbollentin (K)	53°45' N, 11°42' E 53°43' N, 13°55' E	110
V1 V2	'Ludwig'	31191 Algermissen (Ö) 31180 Ahrbergen (K)	52°14' N, 10°03' E 52°13' N, 09°52' E	7
W1 W2	'Bussard'	24649 Wiemersdorf (Ö) 25795 Schlichting (K)	53°57' N, 09°57' E 54°18' N, 09°06' E	65
X1 X2	'Capo'	79073 Bad Dürnheim (Ö) 79802 Dettinghofen (K)	48°01' N, 08°38' E 47°37' N, 08°29' E	51
Y1 Y2	'Capo'	97729 Ramstal (Ö) 97490 Poppenhausen (K)	50°08' N, 10°04' E 50°05' N, 10°08' E	7
Z1 Z2	'Capo'	16278 Wilmersdorf (Ö) 16278 Wilmersdorf (K)	53°06' N, 13°55' E	--

^a angegeben sind Firmensitz und Bewirtschaftung (Ö = ökologisch wirtschaftend; K = konventionell wirtschaftend)

^b Entfernung der Betriebe eines Betriebspaares in km (Luftlinie)

¹ Die geografische Nachbarschaft beschränkte sich – insbesondere bei Weizen – auf die Herkunft aus derselben Region. Dies ergab sich daraus, weil es schwierig war, Betriebspaare zu finden, die dieselben Sorten anbauten. Bei den Möhren ist dagegen zu kritisieren, dass alle Betriebspaare aus derselben Region (Landkreis Dithmarschen) kommen, so dass die Variation durch klimatische und Bodenfaktoren gering sein dürfte.

² bis zur Anlieferung im Labor des Fachgebietes Ökologische Lebensmittelqualität und Ernährungskultur der Universität Kassel

Tabelle 5 Übersicht über die Möhrenproben von Praxisbetrieben (Erzeugermöhren)

Code	Sorte	Betrieb ^a	Koordinaten	Entfernung ^b
E1	'Narbonne F1'	25761 Hedwigenkoog (Ö)	54°10' N, 08°50' E	--
E2		25761 Hedwigenkoog (K)		
F1	'Nerac F1'	25761 Hedwigenkoog (K)	54°10' N, 08°50' E	--
F2		25761 Hedwigenkoog (Ö)		
G1	'Nerac F1'	25709 Kronprinzenkoog (K)	53°58' N, 08°58' E	21
G2		25764 Friedrichsgabekoog (Ö)	54°09' N, 08°56' E	
H1	'Nerac F1'	25709 Kronprinzenkoog (K)	53°58' N, 08°58' E	22
H2		25764 Westerdeichstirch (Ö)	54°09' N, 08°51' E	
Y1	'Nerac F1'	25764 Friedrichsgabekoog (Ö)	54°09' N, 08°56' E	17
Y2		25718 Friedrichskoog Spitze (K)	54°00' N, 08°54' E	

^a angegeben sind Firmensitz und Bewirtschaftung (Ö = ökologisch wirtschaftend; K = konventionell wirtschaftend)

^b Entfernung der Betriebe eines Betriebspaares in km

Hierbei ist anzumerken, dass die Möhren aus einem geografisch relativ eng begrenzten Raum kommen (Tabelle 5), so dass man hier von einem konstanten Klima für alle Betriebspaare ausgehen kann. Insofern kann vereinfachend angenommen werden, dass nur der Faktor Boden variiert. Dieser ist aber ebenfalls als homogen zu betrachten, da alle Betriebspaare in einem Gebiet mit Jungmarschen liegen (vgl. GANSSSEN & HÄDRICH, Seite 40). Zur Probe vom Betriebspaar F1/F2 ist zu bemerken, dass die Proben des einen Betriebes in einem nicht marktfähigen Zustand¹ angeliefert wurden.

Beim Weizen variiert die Entfernung innerhalb der Betriebspaare so stark, dass zum Teil nicht mehr von geografischer Nachbarschaft gesprochen werden kann. Auch sind die Betriebspaare über ganz Deutschland verstreut. Zusammen mit den zum Teil nicht replizierten Sorten ('Bussard') kann eine statistische Analyse von Einflussgrößen insofern nur eingeschränkt erfolgen.

Da das Anbauverfahren für die Praxisbetriebe nicht definiert war, sind Proben aus Betrieben mit gleichen Faktorstufen („ökologisch“ bzw. „konventionell“) de facto nicht gleich behandelt. Der Vergleich findet daher nur auf Ebene der Betriebspaare statt. Die Anbaubedingungen können insofern als eine Stichprobe aus der in Abschnitt 1.4 thematisierten Bandbreite der anbauverfahrensimmanenten Bedingungen des ökologischen bzw. konventionellen Anbaus angesehen werden.

3.1.3 Möhren aus einem Feldversuch der Universität Kassel (UniKa-Proben)

Ein Anbauversuch mit Möhren zweier Sorten ('Rothild' und 'Rodelika') wurde von der Universität Kassel, Fachgebiet Ökologischer Landbau, angelegt. In diesem Versuch wurde die Wirkung von 150 kg Stickstoff (Hornspäne; Variante „+N“) gegen eine nicht mit Hornspänen gedüngte Kontrolle („-N“) untersucht. Der Versuch ist in KAHL & BUSSCHER (2007) beschrieben.

Die Möhren wurden in den Jahren 2005 und 2006 auf dem Versuchsgut der Universität Kassel, der Hessischen Staatsdomäne Frankenhausen (51°24' N, 9°24' E; Gemeinde Grebenstein; Hessen, Deutschland) auf einer Parabraunerde mit Lößauflage im Dammkulturverfahren

¹ Möhren waren nach der EU-Qualitätsnorm (EG-VO 2200/99) nicht marktfähig (gummiartige Konsistenz, Möhren waren nicht mehr knackig).

angebaut. Die Aussaat fand jeweils Ende April bis Anfang Mai statt. Die Möhren wurden im Dammkulturverfahren angebaut. Das Klima der beiden Anbaujahre unterschied sich insbesondere hinsichtlich der Niederschlagsmenge in der Wachstumsperiode. So betrug in 2005 der Niederschlag 229 mm, war aber gleichmäßig über die gesamte Wachstumsperiode verteilt. In 2006 entfielen bei einem Niederschlag von 204 mm in der Wachstumsperiode rund 80 mm auf den Monat September. Das Jahr 2006 war durch einen heißen und trockenen Sommer gekennzeichnet.

Der Anbau erfolgte nach den Richtlinien des ökologischen Landbaus (EU-Ökoverordnung). Anhand der Proben können Aussagen getroffen werden, wie sich unter den Bedingungen des ökologischen Anbaus die Variation der N-Düngung, als einem wichtigen Teilfaktor des Anbauverfahrens (vgl. MITCHELL & CHASSY, 2004), auf die untersuchten Messgrößen auswirkt.

Die Proben des Probenjahres 2005 wurden als Bulkproben¹, die Proben aus 2006 als Feldwiederholungen gemessen. Dabei war als ergänzende Information zur Kodierung gegeben, welche Feldwiederholungen zu einer Behandlung gehören.

Die Probennahme, -aufbereitung, -verteilung und -dekodierung ist im Rahmen eines Projektberichts detailliert beschrieben (KAHL & BUSSCHER, 2007). Die im Einzelnen untersuchten Proben sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6 Übersicht über die Möhrenproben aus dem Feldversuch der Universität Kassel (Möhren UniKa)

Jahr	Code(s)	Sorte	Variante
2005	C1	'Rothild'	Kontrolle (-N)
	C2	'Rothild'	150 kg N als Hornspäne (+N)
	D1	'Rodelika'	Kontrolle (-N)
	D2	'Rodelika'	150 kg N als Hornspäne (+N)
2006	A1 / C2 / G2 / H2	'Rothild'	Kontrolle (-N)
	A2 / B1 / F1 / H1	'Rothild'	150 kg N als Hornspäne (+N)
	C1 / D2 / E1 / F2	'Rodelika'	Kontrolle (-N)
	B2 / D1 / E2 / G1	'Rodelika'	150 kg N als Hornspäne (+N)

3.1.4 Weizen aus dem DOK-Langzeit-Feldversuch (DOK-Proben)

Es wurden Weizenproben der Erntejahre 2005 und 2006 aus dem DOK-Versuch des Forschungsinstitutes für biologischen Landbau - FiBL (Therwil, Schweiz, 47°30' N, 7°33' E; beschrieben unter anderem in: MÄDER *et al.*, 1993; MÄDER P, FLIEßBACH A, DUBOIS D ET AL., 2002; MÄDER *et al.*, 2007) untersucht. Der DOK-Versuch ist ein randomisiert angelegter Langzeit-Feldversuch und vergleicht zwei konventionelle und zwei ökologische Anbausysteme sowie eine ungedüngte Nullvariante. Er besteht seit 1978.

Alle Varianten werden hinsichtlich Fruchtfolge, Bodenbearbeitung und Sorte gleich behandelt. Die konventionellen Varianten werden nach Grundsätzen einer integrierten Anbauweise

¹ Hierfür wurden Proben aller Feldwiederholungen einer Behandlung gemischt und als eine Probe behandelt. Die Variation zwischen den Feldwiederholungen wurde insoweit nicht berücksichtigt.

bewirtschaftet und mit mineralischem Dünger (Variante M) bzw. Hofdünger/Mist (K2) gedüngt. Die biologisch-dynamische (D2) unterscheidet sich von der biologisch-organischen Variante (O2) durch die zusätzliche Anwendung von Präparaten nach biologisch-dynamischen Grundsätzen (SATTLER & VON WISTINGHAUSEN, 1989). Die Nullvariante (N) wird wie die anderen Varianten behandelt, aber nicht gedüngt aber es werden biologisch-dynamische Präparate appliziert. Wichtig beim Vergleich der Varianten ist, dass sich das Niveau des Düngemittelinputs anlehnend an die Praxisbedingungen unterschied. Die Düngergaben in den ökologischen Varianten waren äquivalent zu 60 % - 65 % des Düngemittelinputs der konventionellen Varianten (Jahre 1978 bis 2005; MÄDER *et al.*, 2006).

Vom Jahr 2005 zum Jahr 2006 fand ein Sortenwechsel von 'Titlis' auf 'Runal' statt. Die Proben sind somit zwischen den Probenjahren nur bedingt vergleichbar. Die Weizenproben wurden je Feldwiederholung gemessen. Die im Einzelnen untersuchten Proben sind in der folgenden Tabelle beschrieben. Die Proben wurden im Rahmen des bei KAHL & BUSSCHER (2007) beschriebenen Projektes untersucht. Die Probennahme, -aufbereitung, -verteilung und -dekodierung sind im Projektbericht beschrieben.

Tabelle 7 Übersicht über die Weizenproben aus dem DOK-Versuch (Weizen DOK)

Kodierung 2005	Kodierung 2006	Code Variante	DOK-Code ^a	Beschreibung
Y	K	N	--	Nullvariante
X	H	M	CONMIN	mineralisch gedüngt – konventionell
P	F	K2	CONFYM	organisch gedüngt – konventionell
S	J	O2	BIOORG	biologisch organisch
Q	G	D2	BIODYN	biologisch-dynamisch

^a Siehe Tabelle 1 in MÄDER, P. *et al.* (2006).

3.1.5 Weizen aus dem MASCOT-Langzeit-Feldversuch

Die Universität Pisa, *Centro Interdipartimentale di Ricerche Agro-Ambientali Enrico Avanzi* stellte im Rahmen einer Kooperation Weizenproben aus zwei Anbaujahren von ihrem langjährigen Feldversuch zum Vergleich von ökologischen und konventionellen Anbausystemen (MASCOT¹-Versuch; BÀRBERI & MAZZONCINI, 2006) zur Verfügung. Der Versuch besteht seit 2001 in einem mediterranen Klima und befindet sich unweit der Stadtgrenzen Pisas (43°41' N, 10°23' E). Der Versuch ist in drei Blöcken angelegt.

Der Versuch bildet die übliche Anbaupraxis ökologisch bzw. konventionell wirtschaftender Betriebe in der Region ab. Danach wird in beiden Verfahren für Weich- und Hartweizen keine Schädlingsbekämpfung, in der konventionellen Variante jedoch eine chemische Unkrautbekämpfung vorgenommen. Die ökologische Variante erhält organischen Dünger auf einem gegenüber der mineralischen Düngung der konventionellen Variante verminderten Niveau (BÀRBERI & MAZZONCINI, 2006).

¹ Mediterranean Arable Systems COmparison Trial

Aus dem MASCOT-Experiment wurde Weichweizen (*Triticum aestivum* L. cv. 'Bolero') und Hartweizen (*Triticum durum* L. cv. 'Claudio') aus den Erntejahren 2005 und 2006 untersucht (siehe Tabelle 8).

Es wurden gereinigte Proben aller Feldwiederholungen geliefert. Die Proben waren so kodiert, dass die zusammengehörigen Feldwiederholungen erkennbar waren. Die Dekodierung erfolgte nach Einsendung der Analysenergebnisse.

Tabelle 8 Übersicht über die Weizenproben aus dem Feldversuch der Universität Pisa (Weizen Pisa)

Jahr	Code	Gattung und Art	Variante
2005	TD A + Feldnummer (6, 23, 36)	<i>Triticum durum</i> L.	konventionell
	TA A + Feldnummer (8, 21, 38)	<i>Triticum aestivum</i> L.	konventionell
	TD B + Feldnummer (1, 11, 26)	<i>Triticum durum</i> L.	ökologisch
	TA B + Feldnummer (13, 28, 6)	<i>Triticum aestivum</i> L.	ökologisch
2006	FH I bis FH III	<i>Triticum durum</i> L.	konventionell
	FW I bis FWIII	<i>Triticum aestivum</i> L.	konventionell
	GH I bis GH III	<i>Triticum durum</i> L.	ökologisch
	GW I bis GW III	<i>Triticum aestivum</i> L.	ökologisch

3.2 Geräte

Nachfolgend sind die benutzten Geräte in alphabetischer Reihenfolge spezifiziert:

Analysenwaage	Satorius CP124-S-OCE
Gefriertrocknung	GAMMA 1-20 (Anlagensteuerung LMC-2); Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz
Labormühle	Retsch ZM 100; zertifiziertes Sieb der Maschenweite 500 μm
Laborwaage	Satorius CP8201-OCE
HPLC	Anlage der Firma Waters bestehend aus dem Trennmodul 2695 und dem <i>Photodiode-Array-Detector</i> 2996. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgt über einen angeschlossenen Computer mit der Software Empower (WATERS INC., 2002)
Photometer	ThermoSpectronic Genesys 10UV. Die Daten werden auf einem angeschlossenen Computer mit der Software VisionLite (THERMO FISHER SCIENTIFIC INC., 2002) gesammelt.
Rotationsverdampfer	Heidolph Laborota 2010
Rotationsschüttler	Heidolph Umax 2010
Trockenschrank	Kendro UT6120
Ultraschallbad	Bandelin Sonorex RK1028H
Umlaufkühler	IKA KV400
Reinstwasseranlage	Micropore Milli-Q Gradient A10
Zentrifuge	Hettich Universal 32R
Zyliss-Reibe	Trommelreibe der Fa. Zyliss GmbH, 48155 Münster

3.3 Chemikalien

3.3.1 Carotinoidanalytik von Weizen und Möhre

Methanol	VWR Prolabo; Spezifikation: „For HPLC - gradient grade“
Acetonitril	VWR Prolabo; Spezifikation: „For HPLC - gradient grade“
2-Propanol	VWR Prolabo; Spezifikation: „For HPLC - gradient grade“
Tetrahydrofuran (THF)	VWR Prolabo, Spezifikation: „For HPLC“
n-Hexan	VWR Prolabo, Spezifikation: „For HPLC“
Petrolether	Alternative zu n-Hexan; Spezifikation: 50 – 70 °C Fraktion
NaCl	Applichem; Spezifikation: reinst, Ph. Eur.

3.3.2 Polyphenolanalytik bei Möhren

Methanol	VWR Prolabo; Spezifikation: „For HPLC - gradient grade“
Ameisensäure	Merck, Spezifikation: 98-100 % zur Analyse Ph. Eur.

3.4 Methoden

3.4.1 Trockenmassebestimmung

Die Trockenmassebestimmung erfolgte anlehnend an die VdLUFA-Methode für Böden (BASSLER, A 2.1.1). Die Methode bestimmt den Trockenverlust einer Probe bei einer Trocknung mit einer Temperatur von 105 °C bis zur Gewichtskonstanz.

Es wurden etwa 10 g Probe (Weizenschrot bzw. mit der Zyliss-Reibe hergestellte Möhrenschnitzel; mindestens dreifache Einwaage) auf der Analysenwaage in Aluminiumschalen eingewogen. Das Taragewicht wurde dokumentiert. Die Proben wurden für 24 h im Trockenschrank bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet, im Exsikkator auf Labortemperatur abgekühlt und auf der Analysenwaage zurückgewogen.

Die Trockenmasse wird wie folgt berechnet (Gleichung 1):

$$TS = \frac{\text{Auswaage} - \text{Tara}}{\text{Einwaage}} \quad (1)$$

Für die weiteren Berechnungen wird der auf drei Stellen hinter dem Komma gerundete Mittelwert aus den TS-Bestimmungen einer Probe verwendet. Die Trockensubstanz wird ohne Einheit angegeben. Die ermittelten Werte für alle Proben sind in Anlage S0 aufgelistet.

Im Weiteren wird jeweils angegeben, ob die gemessenen Werte auf Frischsubstanz (FS) oder Trockenmasse (TS) bezogen werden.

3.4.2 Probenaufbereitung Möhre

Am Tag der Probenanlieferung wurden die Proben unter fließendem Wasser mit einer weichen Bürste von anhaftenden Erdpartikeln gesäubert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Schale möglichst unverletzt blieb¹. Die Möhren wurden auf einem Küchentuch zum Trocknen abgelegt, anschließend mit Küchentüchern getrocknet und bonitiert (Boniturbogen als Anlage A01). Zur weiteren Verarbeitung wurden alle Möhren verwendet.

Variante A) Erzeuger- und UniKa-Proben

Von den Möhren wurde mit einem scharfen Küchenmesser jeweils das obere und untere Längen-Viertel² entfernt und verworfen. Das verbliebene Mittelstück wurde zu Stücken mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm bis 2 cm geschnitten. Diese Stücke wurden nach Homogenisierung in einer Edelstahlschüssel in luftdicht verschlossenen Plastiktüten bei einer Temperatur von -20 °C schockgefroren. Zwischen Beginn des Schneidens der Möhren und dem Schockfrost lagen maximal 20 min.

Variante B) BfR-Proben

Von den Möhren wurden oben und unten je 2-3 cm abgeschnitten. Die Möhren wurden mit einem elektrischen Gemüseschneider (Gastronomiebedarf) in 0,5 cm dicke Scheiben geschnitten, die direkt in flüssigem Stickstoff schockgefroren wurden. Die schockgefrorenen

¹ Siehe zur Begründung die Ausführungen über die wundinduzierten Veränderungen des Polyphenolmusters in Abschnitt 1.3.2 auf den Seiten 7ff.

² Die Begriffe „oben“ und „unten“ definieren sich bei der Möhrenwurzel anhand der Wachstumsrichtung. Als „oben“ wird dabei der Teil bezeichnet, der den Blattschopf trägt, „unten“ ist demzufolge die Wurzelspitze.

Möhrenscheiben wurden homogenisiert und Aliquote von etwa 100 g in Alu-Bags verpackt und vakuumverschweißt. Die Alu-Bags wurden bei einer Temperatur von maximal -18 °C gelagert.

Weitere Behandlung (für alle Proben gleich)

Die gefrorenen Möhren wurden in der Gefriertrocknung getrocknet bis die Kondensatortemperatur der Raumtemperatur entsprach. Die Trocknung dauerte zwischen 3 Tagen (BfR-Proben) und 5 Tagen. Die getrockneten Möhren wurden in vakuumverschweißte Plastikbeutel verpackt bei einer Temperatur von maximal -20 °C gelagert. Die Proben wurden soweit möglich vor Licht geschützt.

Vor Beginn der Analysen (Zeitabstand zur Trocknung weniger als 3 Wochen) wurden alle Proben mit einer Labormühle (500 µm Sieb) gemahlen. Das gewonnene Möhrenpulver (in Folge als „Probe“ bezeichnet) wurde über Backpapier in lichtundurchlässige HDPE-Laborflaschen gefüllt, die dicht verschlossen über Silicagel bei einer Temperatur von maximal -18°C bis zur Analyse gelagert wurden.

3.4.3 Möhre – Carotinoidmuster

Zur Methode existiert eine Standard-Arbeitsanweisung (Anlage A03). Diese wurde aus der Methodenbeschreibung für eine validierte Methode erarbeitet (WERRIES, 2005, persönliche Mitteilung, konkretisiert in WERRIES, 2007).

Die Proben (Einwaage = 250 mg) wurden mit 8'-apo-beta-Carotenol als internem Standard versetzt und mit Methanol : THF (1 : 1 ; v : v) dreimal im Ultraschallbad extrahiert (mindestens vierfache Probenwiederholung). Der Extrakt wurde mit 10 % NaCl in Wasser versetzt und mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Hexan bzw. Petrolether aufgereinigt. Die Hexan/Petroletherphase wurde im Rotationsverdampfer eingeengt und in einer Mischung aus Methanol / THF und dem für die Chromatographie benutzten Solventen gelöst. Diese Lösung wurde nach Filtration zur Messung mittels HPLC eingesetzt. Die Arbeiten erfolgten unter reduziertem Licht.

Die Trennung der Carotinoide erfolgte isokratisch (1,0 ml min⁻¹ Methanol : Acetonitril : 2-Propanol; 54:44:2; v : v : v) auf einer C18-Säule (Grace-Vydac 201TP54) bei 20 bzw. 25°C Säulentemperatur. Die eluierenden Carotinoide wurden photometrisch mittels DAD detektiert. Dabei wurde ein kontinuierliches Spektrum von $\lambda=250$ nm bis 500 nm aufgenommen. Die Extraktion des zur Quantifizierung benutzten Chromatogrammes aus den Spektraldaten erfolgte bei einer Wellenlänge von 450 nm. Die Identifikation und Quantifikation der Peaks erfolgte durch Vergleich der Spektren und Aufnahme von Kalibriergeraden mit Reinsubstanzen (vgl. Anlage K01).

Im Einzelnen wurden die folgenden Carotinoide in Möhren identifiziert und ihre Konzentration in den analysierten Proben bestimmt:

Tabelle 9 Retentionszeiten und Spektraldaten der in den Möhrenproben identifizierten Carotinoide

Carotinoid	Retentionszeit ^a in min bei 20°C	Retentionszeit ^a in min bei 25°C	Maxima ^b [λ] in nm	%III/II ^c
Lutein	5,4	6,1	423; 447 ; 476	67
Interner Standard	7,0	7,8	462	
[alpha]-carotin	14,1	11,8	424; 447 ; 475	62
[beta]-carotin	16,2	13,1	427; 452 ; 479	27

^a Mittelwert der Retentionszeit aus N>50 Messungen; angegeben ist die Säulentemperatur.

^b Das jeweils fettgedruckte Maximum weist die höchste Absorption auf.

^c Numerische Expression der Feinstruktur des Spektrums. Zeigt das Verhältnis der Höhen der Maxima des höchsten (III) und mittleren (II) Absorptionbandes, gemessen vom dazwischen liegenden Minimum an (BRITTON *et al.*, 2004).

Bezüglich der Änderung der Säulentemperatur wird auf die Ausführungen in Abschnitt 3.4.6 verwiesen. Die Spektraldaten stimmen gut mit den in Petrolether gemessenen Spektren (BRITTON *et al.*, 2004) überein. Es ist eine Verschiebung der Spektren um $\Delta\lambda = +2$ nm zu verzeichnen, die auf das gegenüber der Referenz unterschiedliche Lösungsmittel zurückzuführen ist.

3.4.4 Möhre – Polyphenolmuster

Zur Methode existiert eine Standard-Arbeitsanweisung (Anlage A02). Diese wurde aus einer Methodenbeschreibung erarbeitet (WERRIES, 2005, persönliche Mitteilung, 2005). Die zugrunde gelegte Methodenbeschreibung stimmt – *in punkto* der Extraktion - jedoch nicht mit der publizierten und validierten Methode (WERRIES, 2007) überein. Nach eigener Einschätzung und aufgrund durchgeführter Vorversuche liefert die hier angewendete Methode jedoch präzise Ergebnisse.

Für die Bestimmung des Polyphenolmusters wurden die mit 6-Methoxy-Flavon als internem Standard versetzten Proben (Einwaage 1,25 g) dreifach mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert (mindestens vierfache Probenwiederholung). Die durch Zentrifugation abgetrennten Überstände wurden im Rotationsverdampfer bei 40 °C bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst.

Nach Filtration erfolgte eine Trennung der Polyphenole mittels HPLC und anschließender Detektion im Diodenarray-Detektor. Die Trennung erfolgte mit einem Gradienten aus 5 % Ameisensäure (Solvent A) und Methanol (Solvent B) auf einer C18-Säule (Füllmaterial: ODS Hypersil, 12 nm Porengröße, 3 µm Partikelgröße; Säulenabmessungen: 125 x 4,0 mm i.D.; bezogen von Teclab GmbH, Erkerode).

Die Spektren der eluierenden Substanzen wurden im Wellenlängenbereich von 240 nm bis 400 nm erfasst. Zur Quantifikation wurde ein Chromatogramm bei einer Wellenlänge von 255 nm (0-25 min Laufzeit) bzw. 280 nm (20 – 240 min Laufzeit) extrahiert.

Um eine möglichst vollständige Erfassung der eluierenden Polyphenole zu gewährleisten wurden in den Chromatogrammen alle erkennbaren Peaks integriert. Für die weitere Auswertung wurden nur solche Peaks herangezogen, die zumindest bei einer einzelnen Probe eine Peakhöhe von 0,50 mAU¹ aufwiesen und zumindest bei einem Probenensemble in beiden

¹ Erst ab dieser Peakhöhe ist es wegen des Grundrauschens des Detektors sinnvoll, ein Referenzspektrum aufzunehmen.

Probenjahren auftraten. Die Peaks wurden zwischen den Probenserien anhand ihrer Retentionszeit und ihrer Spektren einander zugeordnet.

Zur weiteren Identifikation der Peaks wurden diese anschließend – ausgehend vom Peak mit der größten Peakhöhe – in einer Spektrenbibliothek erfasst. Die Kenndaten (Maxima, Schultern) wurden anhand der ersten Ableitung der Spektren ermittelt.

Die Zuordnung der Peaks zu einzelnen Stoffen bzw. Stoffgruppen erfolgte anhand von Referenzspektren (4-Hydroxybenzoesäure, Chlorogensäure und 6-Methoxy-Flavon) sowie spektralen Ähnlichkeiten zueinander (siehe Abschnitt 4.2). Außerdem wurden die aufgenommenen Spektraldaten mit publizierten Daten für in Möhren gefundene phenolische Komponenten (KAMMERER *et al.*, 2004; ZHANG & HAMAUZU, 2004; KLAIBER *et al.*, 2005) verglichen. Eine sichere Identifizierung wäre nur durch Kombination verschiedener Methoden, wie Massenspektroskopie und Kernspinresonanz (¹H-NMR, vgl. WOLFENDER *et al.*, 2003) möglich gewesen, die jedoch nicht zur Verfügung standen.

Die Quantifikation erfolgte als relative Konzentration, bezogen auf den internen Standard. Dies war nötig, da nur für zwei der ausgewerteten phenolischen Einzelstoffe synthetische Referenzsubstanzen vorhanden waren. Die im Einzelnen in die Auswertung einbezogenen Einzelstoffe ergeben sich aus Abschnitt 4.2.

3.4.5 Probenaufbereitung Weizen

Die Proben wurden – sofern nicht bereits so geliefert - in Papiertüten verpackt gelagert. Der Zustand der Proben bei Anlieferung wurde dokumentiert. Verunreinigungen wie Spelzen, Fremdbesatz, Mutterkorn und andere Fremdkörper wurden manuell entfernt.

Für die Analysen wurde mit der Labormühle hergestelltes Schrot verwendet (nachfolgend als „Probe“ bezeichnet). Die Weizenkörner wurden frisch zu Schrot vermahlen. Pro Mahlgang wurden mindestens 80 g Körner verwendet.

Die Körner wurden bei einer Drehzahl von 14000 min⁻¹ in der Labormühle gemahlen. Ein Abtounen der Mühle wurde weitestgehend vermieden. Der Mahlvorgang dauerte 1 min bis 2 min. Das Schrot wurde über ein Stück Backpapier in Kristallisationsschalen (115 mm Durchmesser) überführt. Die Schalen wurden anschließend mit einer Glasschüssel abgedeckt und zum Schutz vor Licht unter ein Handtuch gestellt.

Nach jeder Mahlung wurde die Mühle trocken gereinigt. Nach der letzten Mahlung erfolgte eine Nassreinigung der Mühle mit destilliertem Wasser.

3.4.6 Weizen – Carotinoidmuster

Die Methode wurde in Form einer Standardarbeitsanweisung dokumentiert (Anlage A0). Diese wurde aus der Methodenbeschreibung für eine validierte Methode erarbeitet (WERRIES, 2005, konkretisiert in WERRIES, 2007).

Die mit 8'-beta-apo-Carotenal als internem Standard versetzten Proben mit Methanol / THF (1:1; v:v) dreifach im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wurde mit 10 % NaCl in Wasser versetzt und mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Hexan bzw. Petrolether aufgereinigt. Die Hexan/Petroletherphase wurde im Rotationsverdampfer eingengt und in einer Mischung aus

Methanol / THF und dem für die Chromatographie benutzten Solventen gelöst. Diese Lösung wurde nach Filtration zur Messung mittels HPLC eingesetzt. Die Arbeiten erfolgten unter reduziertem Licht.

Die Trennung der Carotinoide erfolgte isokratisch auf einer C18-Säule (Grace-Vydac 201TP54). Die Säulentemperaturen und Eluentenzusammensetzungen sind in Tabelle 10 angegeben. Die Detektion der eluierenden Carotinoide erfolgte photometrisch in einem Dioden-Array-Detektor. Dabei wurde ein kontinuierliches Spektrum von $\lambda = 250$ nm bis 500 nm aufgenommen. Die Extraktion des zur Quantifizierung benutzten Chromatogrammes erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda = 450$ nm. Die Identifikation und Quantifikation der Peaks erfolgte durch Vergleich der Spektren und Aufnahme von Kalibriergeraden mit Reinsubstanzen (vgl. Anlage K01).

Tabelle 10 Säulentemperaturen und Eluentenzusammensetzungen für die Auftrennung der Carotinoide bei Weizen

Proben	Säulentemperatur in °C	Eluentenzusammensetzung
DOK-Weizen 2005 Erzeugerweizen 2005	20	54 : 44 : 2 (v:v:v); Methanol : Acetonitril : 2-Propanol
alle anderen Proben	25	54 : 44 : 2 (v : v : v); Methanol : Acetonitril : 2-Propanol

Tabelle 11 Retentionszeiten und Spektraldaten der in den Möhrenproben identifizierten Carotinoide

Carotinoid	Retentionszeit ^a in min	Maxima ^b [λ] in nm	%III/II ^c
Säulentemperatur: 20 °C			
Lutein	5,4	424; 445 ; 473	66
interner Standard	6,8	462	
Säulentemperatur 25 °C			
Lutein	6,1	424; 445 ; 472	66
Zeaxanthin	6,7	426; 450 ; 478	38
interner Standard	7,8	462	

^a Mittelwert der Retentionszeit aus N>30 Messungen; angegeben ist die Säulentemperatur.

^b Das jeweils fettgedruckte Maximum weist die höchste Absorption auf.

^c Numerische Expression der Feinstruktur des Spektrums. Zeigt das Verhältnis der Höhen der Maxima des höchsten (III) und mittleren (II) Absorptionbandes, gemessen vom dazwischen liegenden Minimum an (BRITTON *et al.*, 2004).

Die Erhöhung der Säulentemperatur führte zu keiner Verschlechterung der Auflösung, wie aus den in Tabelle 11 dokumentierten Retentionszeiten erkennbar ist. Sie erbrachte aber eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich der Temperaturstabilität und der Praktikabilität der Methode. Eine Temperierung von 20 °C war nur mit Kühlakkus sicherzustellen, worauf bei einer Säulentemperatur von 25 °C verzichtet werden konnte.

Die Spektraldaten stimmen gut mit den in Petrolether gemessenen Spektren (BRITTON *et al.*, 2004) überein. Es ist eine Verschiebung der Spektren um $\Delta\lambda = 0$ nm bis 2 nm zu verzeichnen, die auf das gegenüber der Referenz unterschiedliche Lösungsmittel zurückzuführen ist.

3.4.7 Quantifizierung der Ergebnisse

Sofern eine identifizierte Substanz als Reinsubstanz zu beschaffen war, wurden Kalibriergeraden mit diesen Substanzen für die entsprechenden Methoden aufgenommen. Die

Umrechnung der erhaltenen Messwerte erfolgte – ggf. unter Berücksichtigung der Wiederfindung – unter Zugrundelegung dieser Kalibriergeraden (Anlagen K01 und K02).

Da bei den Polyphenolen aus Möhren nur für den internen Standard, die Chlorogensäure und die 4-Hydroxy-Benzoessäure synthetische Standards zu beschaffen waren, wurde die Quantität der Substanzen anlehnend an SCHALLER *et al.* (1998) als relative Konzentration bezogen auf den internen Standard angegeben (Gleichung 2). Dabei wurde generell von der Peakhöhe ausgegangen, da einige Peaks nicht basisliniengetrennt waren.

$$\tilde{c}_{Comp} = \frac{PH_{Comp}}{PH_{IS}} \cdot c_{IS} \quad (2)$$

\tilde{c}_{Comp}	relative Konzentration, angegeben in $\mu\text{g g}^{-1}$ Probe bezogen auf TS bzw. FS
PH_{Comp}	Peakhöhe der Substanz im Chromatogramm
PH_{IS}	Peakhöhe des internen Standards im Chromatogramm
c_{IS}	Konzentration des internen Standards [$\mu\text{g g}^{-1}$ Probe] bezogen auf TS bzw. FS

3.4.8 Beschreibende und schließende Statistik

Die Messdaten wurden in einer MS-Access-Datenbank (MICROSOFT CORP., 2003) gesammelt. Bereits bei der Messung elektronisch erfasste Daten (HPLC, Spektrophotometrie) wurden, nach Konvertierung und manueller Kodierung, in die Datentabellen eingelesen. In Papierform vorliegende Daten (Trockenmasse) wurden direkt in die Datentabellen eingegeben¹. Die Struktur der Datenbank ist in Anlage DB1 dargestellt.

Die Datenbank enthält nur Rohdaten. Nötige Berechnungen (z.B. Umrechnung auf Trocken-/Frischsubstanz oder Quantifizierung) wurden skriptgesteuert mittels der Statistiksoftware SPSS (SPSS INC., 2003) vor der weiteren statistischen Auswertung durchgeführt. Die deskriptive Statistik erfolgte auf dieser Datengrundlage. Die komplette statistische Auswertung ist in Form von Datentabellen, Syntaxskripten und Ausgabefiles für SPSS und zusätzlich als Ausgabefile im HTML-Format dokumentiert (Übersicht siehe Kapitel 0).

Es wurden mehrere statistische Wiederholungsniveaus definiert. Als sogenannte **Probenensembles** werden Proben zusammengefasst, die aus einem Kontext stammen (z.B. Proben eines Feldversuches). Als **Feldwiederholung** wird eine unabhängige Probennahme auf einem großen Feldstück oder die Probennahme auf einer Parzelle eines Feldversuches bezeichnet. Eine **Probenwiederholung** ist die unabhängige Probennahme aus einer angelieferten Probe (z.B. Entnahme eines Aliquotes Weizenkörner zur Mahlung). Schließlich ist die **Messwiederholung** als wiederholte Messung an der gemahlten Probe definiert.

Bei Möhren wurden **keine Probenwiederholungen** durchgeführt. Vielmehr wird für die Herstellung des Möhrenpulvers angenommen, dass durch die Probenvorbereitung (Waschen, Schockfrost, Gefriertrocknen, Mahlen) eine homogene Mischprobe aus der angelieferten Probe erhalten wird. Da die gesamte Probenmenge vermahlen wird, ist der Einfluss einer evtl. Probenwiederholung negiert.

¹ Das Verfahren der Datenübertragung ist als Anlage DB2 beschrieben. Die Datenbank selbst (Access-Format) ist dieser Arbeit als Anlage DB3 beigelegt.

Als α -Niveau für die schließende Statistik wurde $\alpha < 5\%$ für die Ablehnung der Nullhypothese festgelegt. Für die induktive Statistik wurden zuerst aus den zu analysierenden Daten die standardisierten Residuen berechnet¹. Anschließend wurde mittels Kolmogoroff-Smirnoff-Test geprüft², ob die Residuen normalverteilt sind. Lag keine Normalverteilung vor, so wurden die Probenmittelwerte mittels H-Test nach Kruskal und Wallis (SACHS, 2002, Seiten 391ff. und BROSIUS, 2002, Seiten 823f.) auf Unterschiede getestet.

Normalverteilte Daten wurden mittels Varianzanalyse (ANOVA) auf Mittelwertunterschiede hin untersucht (SACHS, 2002, Seiten 381ff. und BROSIUS, 2002, Seiten 477ff.). **Das Signifikanzniveau wurde für alle induktiven Analysen mit 5 % festgelegt.** Waren bei vorliegender Normalverteilung mehr als zwei Gruppen miteinander zu vergleichen, wurden die Daten mittels Levene-Test auf Homogenität der Varianzen getestet (SACHS, 2002, Seiten 350f. und BROSIUS, 2002, Seiten 381f.; Kriterium $p > 0,05$). Im Falle von homogenen Varianzen wurde der „Tukey-B“-Test, andernfalls der „T2 nach Tamhane“-Test zum Gruppenvergleich herangezogen (BROSIUS, 2002, Seite 489). Das Schema für die induktive Statistik monovariater Proben ist in Abbildung 3 zusammengefasst.

¹ SPSS-Methode: Allgemeines Lineares Modell

² Kolmogoroff-Smirnoff-Test: SACHS, 2002, Seiten 427ff.; zur Anwendung in SPSS vgl. BROSIUS, 2002, Seite 380)

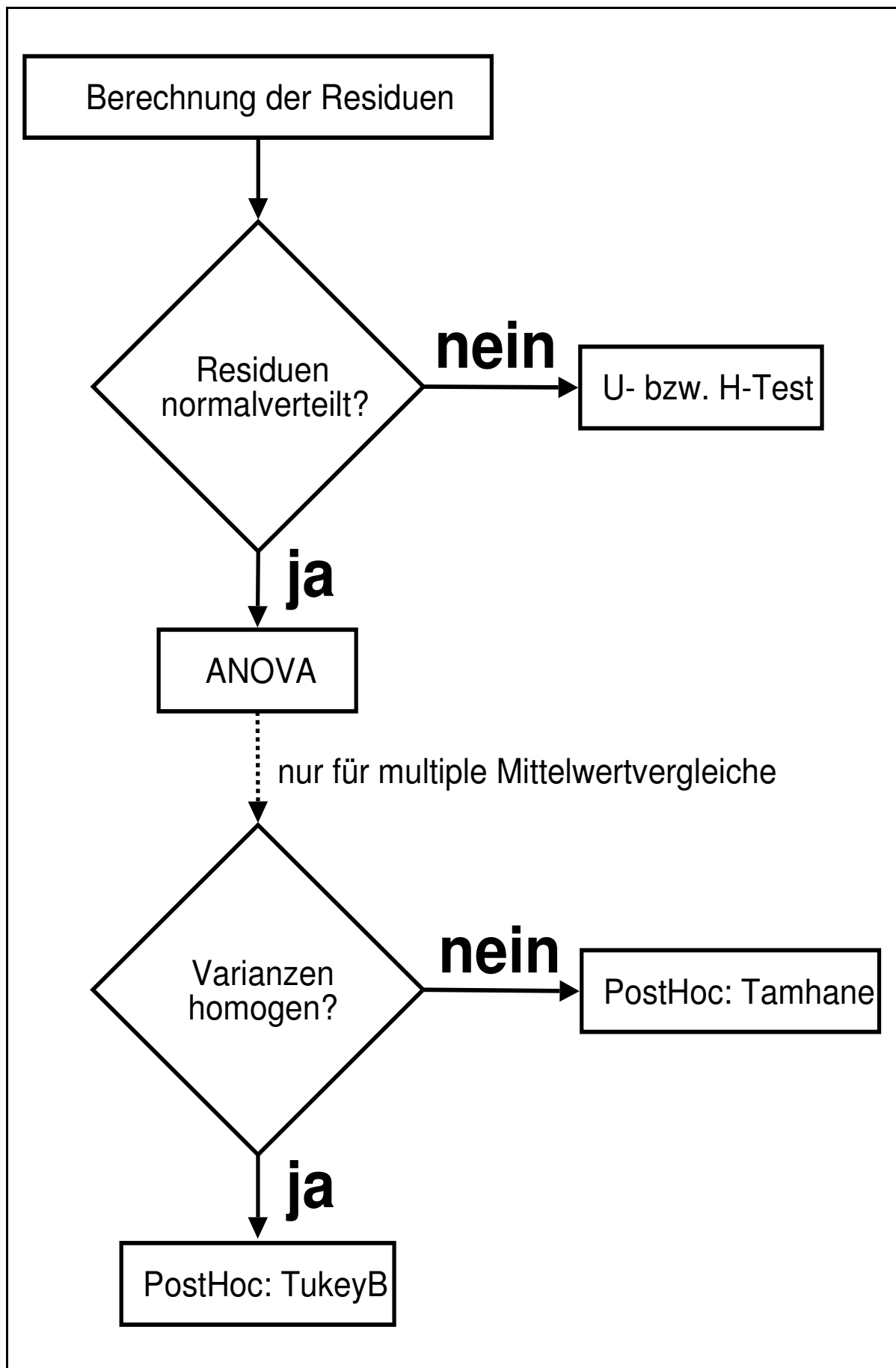


Abbildung 3 Flussdiagramm für die monovariante induktive Statistik

Für Proben, die in mehr als einem Faktor variieren, wurde das „Allgemeine lineare Modell“ (GLM, vgl. SACHS, 2002, Seite 576 und 637ff.) als eine Kombination aus Varianz- und Regressionsanalysen genutzt. Mit dem GLM kann „der Einfluss unabhängiger, erklärender Variablen auf die Mittelwerte einer abhängigen Variablen untersucht“ (BROSIUS, 2002, Seite 589). Es wird getestet, mit welcher Irrtumswahrscheinlichkeit eine erklärende Variable oder die Wechselwirkung mehrerer erklärender Variablen Einfluss auf eine abhängige Variable haben. Als Maß für die Stärke des Einflusses eines erklärenden Faktors oder einer Wechselwirkung auf die abhängige Variable wird Eta-Quadrat (η^2) angegeben. Diese Kenngröße beschreibt den Anteil an der Gesamtvarianz, der auf den jeweiligen Faktor entfällt. Die einwirkenden Faktoren werden als systematisch festgelegte, sogenannte „Feste Faktoren“, in das Modell einbezogen. Dies gilt auch für das Probenjahr, das eigentlich einen zufälligen Einfluss (Klima) darstellt. Da dieser Einfluss jedoch nicht quantifiziert ist (z.B. über Niederschlagsmengen oder Durchschnittstemperaturen) kann der Faktor als nominalskalierte Variable mit n Ausprägungen ($n = \text{Anzahl der Probenjahre}$) angesehen werden. Die verwendeten Modelle für das GLM sind in Anhang S05 spezifiziert.

Ob mit einer Kombination aus mehreren Messgrößen eine Klassifizierung der Proben möglich ist, wurde mittels linearer Diskriminanzanalyse (LDA, vgl. BROSIUS, 2002, Seiten 679ff.) untersucht. Mittels Diskriminanzanalyse können die Werte nach einer Gruppierungsvariablen (z.B. dem Anbauverfahren) anhand mehrerer unabhängiger Variablen (hier: Messgrößen) klassifiziert werden. Die statistischen Voraussetzungen sind dabei geringer als beim GLM, da hier nur eine Normalverteilung der Daten in der Grundgesamtheit vorausgesetzt wird.

Ziel der LDA ist eine Klassifizierung von Messwertvektoren mittels eines Sets von erklärenden Variablen (Messwerte) in bekannten Gruppen. Dazu werden $n \geq 1$ lineare Gleichungen (Diskriminanzfunktionen) ermittelt. Jeder erklärenden Variablen wird in diesen Gleichungen iterativ ein Faktor zugewiesen, so dass im Ergebnis der Abstand zwischen den Gruppenmittelwerten der Diskriminanzfunktionen (Zentroiden) im n -dimensionalen Raum maximiert wird. Daraus folgt, dass große Unterschiede im Vektor der erklärenden Variablen zu großen Distanzen der Zentroiden führen. Der Anteil der mit einer Diskriminanzfunktion erklärten Varianz an der Gesamtvarianz nimmt mit zunehmendem n ab. Daher können aus einer grafischen Darstellung der Zentroiden der ersten beiden Diskriminanzfunktionen über alle Gruppen im Allgemeinen auch Aussagen über die Ähnlichkeit der Vektoren der erklärenden Variablen zwischen den Gruppen getroffen werden. Diese Möglichkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um das Verfahren des GLM bei fehlender Normalverteilung der Residuen zu substituieren und damit Aussagen über den Einfluss der Versuchsfaktoren auf die erklärenden Variablen zu erhalten. Dazu wurden Gruppen gebildet, die alle Faktorkombinationen abbildeten (sogenannte Dummy-Variable).

Die Güte der Klassifizierung kann anhand des Anteils korrekter Zuordnungen in % abgeschätzt werden. Der Prozentsatz ist umso höher, je besser sich die Proben unter Nutzung der gewählten Messgrößen gut klassifizieren lassen. Für eine Authentizitätsprüfung ist eine zu 100% richtige Klassifizierung Voraussetzung.

Die Diskriminanzanalyse wurde außerdem testweise zur Klassifizierung zwischen den Probenensembles genutzt. Dazu wurde anhand eines Lerndatensatzes (z.B. des ersten von zwei Probenjahren) ein Set linearer Funktionen ermittelt, anhand derer sich die Proben klassifizieren lassen. Dieses Funktionenset wird nun auf andere Messwerte (z.B. die des

zweiten Probenjahres) angewandt und geprüft, inwieweit anhand der aus dem Lerndatensatz gefundenen Klassifizierungsfunktion die Proben des zweiten Jahres richtig klassifiziert werden.

Im Rahmen des Projektes 02OE170F des Bundesprogramms Ökologischer Landbau wurden an einem Teil der Proben (DOK-Proben und UniKa-Proben der Erntejahre 2005 und 2006; Erzeugerproben) weitere Messgrößen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analysen wurden mit den Daten, die im Rahmen dieser Arbeit erhoben wurden, statistisch verrechnet. Hierbei wurden Korrelationen der Messgrößen zueinander berechnet. Die angewandten Verfahren sind im Projektbericht detailliert beschrieben und diskutiert (KAHL & BUSSCHER, 2007, Kapitel 5.9.2).

4 Methodenoptimierung

4.1 Carotinoideextraktion Weizen: Einweichphase

BURKHARDT & BÖHM(2005) weisen darauf hin, dass das Einweichen von Weizenschrot vor der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln die Ausbeute an Carotinoiden erhöht. Das Einweichen von Weizenschrot soll dabei für 5 min bis 30 min (je nach Mahlgrad) mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:1 (g Probe : ml Wasser) erfolgen, die Probe soll das Wasser voll aufsaugen (BÖHM, 2005, persönliche Mitteilung). Es wird davon ausgegangen, dass die höhere Ausbeute auf einem Quellen des Schrottes und damit einer größeren Oberfläche, die mit dem Extraktionsmittel in Kontakt tritt, oder einem Aufbrechen von Strukturen beruht.

Da in den eigenen Versuchen feines Weizenschrot verwendet wird (Sieb Maschenweite 500 µm), wurde eine Einweichzeit von 10-15 min für ausreichend erachtet (Böhm, persönliche Kommunikation). Dazu konnte beobachtet werden, dass die Volumenzunahme durch das Quellen sofort nach Vermischung mit Wasser einsetzt und eine weitere Zunahme des Volumens bereits nach 5 min nicht mehr sichtbar ist (visuelle Beobachtung). Der Einflussfaktor Einweichzeit wurde daher als unkritisch eingeschätzt und nicht getestet.



Abbildung 4 Glasstäbe und zugehöriger Halter für das Einweichen des Weizenschrottes bei der Carotinoideanalytik

Mit einem Probe-zu-Wasser-Verhältnis von 1:1 war keine vollständige und gleichmäßige Vermischung möglich. Deshalb wurde die Wassermenge auf 4 ml erhöht, was die minimale Wassermenge für eine gute Mischbarkeit darstellt. Zur Mischung der Probe mit dem Wasser wurden Glasstäbe benutzt, die bis zum Ende der Extraktion bei der Probe blieben (Abbildung

4). Dies ist auch deshalb von Vorteil, weil sich infolge des Einweichens nach dem ersten Zentrifugieren ein Pellet bildet, der ohne den Glasstab allein durch Schütteln nicht resuspendierbar ist.

Zum Test der Methodenergänzung wurden drei Weizenproben¹ mit und ohne vorheriges Einweichen nach der bestehenden Methode extrahiert. Es wurden je Sorte zwei Mahlungen an insgesamt drei verschiedenen Tagen mit Doppelbestimmung je Mahlung vermessen.

Tabelle 12 Test der Methodenergänzung Carotinoideextraktion Weizen um einen Einweichschritt.

	'Capo'	'Goldblume'	'Lux'
ohne Einweichen ^a	0,46 ± 0,005	0,90 ± 0,060	0,54 ± 0,011
mit Einweichen ^a	0,54 ± 0,021	1,04 ± 0,018	0,62 ± 0,008
Differenz ^b	17 % (p<0,001)	16 % (p<0,001)	15 % (p=0,002)

^a angegeben ist Mittelwert ± Standardabweichung der Luteinkonzentration der Proben [$\mu\text{g g}^{-1}$ FS]

^b angegeben ist die Differenz in % bezogen auf die Luteinkonzentration ohne Einweichen (=100 %) und das Signifikanzniveau (in Klammern)

Es wurde eine um etwa 16 % höhere Luteinausbeute, verbunden mit einer geringeren Schwankung der Messwerte (geringere Standardabweichungen), erzielt. Die Ausbeutezunahme fällt geringer aus als bei Hartweizen (+ 40 %, vgl. BURKHARDT & BÖHM, 2005). Da die Zunahme der Ausbeute unabhängig von der Luteinkonzentration gleich hoch ist, dürfte dies jedoch an der anderen Weizenart (*Triticum aestivum* L. statt *Triticum durum* L.) liegen. Da die Differenzierungsfähigkeit mit abnehmender Schwankung der Messwerte (Standardabweichung) steigt, wurde der Einweichschritt in die Standardarbeitsanweisung aufgenommen und für die Proben des Probenjahres 2006 angewandt.

4.2 Polyphenole bei Möhren: Beschreibung und Identifikation der Einzelstoffe

WERRIES (2007), der mit seiner Arbeit die methodische Grundlage für die Untersuchungen im Rahmen dieser Studie gelegt hat, wertete insgesamt 11 Peaks bzw. phenolische Einzelstoffe zur Differenzierung der Möhrenproben aus. Da von ihm die Spektraldaten der ausgewerteten Peaks nicht publiziert wurden, kann eine eindeutige Zuordnung der dort gemessenen Peaks zu den in dieser Studie gefundenen Einzelstoffen nicht erfolgen. Zudem ist aufgrund der veränderten Extraktionsmethode zu erwarten (vgl. Abschnitt 3.4.4), dass die Ergebnisse nicht vergleichbar sind. Eine komplett neue Beschreibung der ausgewerteten Polyphenole ggf. verbunden mit einer Ausweitung des Polyphenolspektrums erschien daher geboten.

Die Identifikation der in den Möhrenproben bestimmten Polyphenole war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Für die Beschreibung der Polyphenole kam angesichts der Laborausstattung nur die Auswertung der UV-Spektren und der Retentionszeiten der eluierenden Einzelstoffe in Frage. Anhand der Chromatogramme aller Proben wurden 20 Peaks² zur weiteren Auswertung ausgewählt. Zur Beschreibung dieser Einzelstoffe wurden die Spektren der jeweils höchsten

¹ Es handelte sich um von Herrn Dr. L. Linnemann, Universität Gießen, zur Verfügung gestellte Proben der drei Sorten 'Capo', 'Goldblume' und 'Lux', die von verschiedenen Standorten aus biologisch-dynamischem Anbau stammten.

² vgl. 3.4.4: Mindesthöhe in mindestens einem Chromatogramm > 0,5 mAu und bei mindestens einem Probenensemble in beiden Probenjahren auftretend

Peaks jedes Einzelstoffes in eine Spektrenbibliothek aufgenommen. Die Spektraldaten werden in der Folge wiedergegeben und - soweit möglich – gruppiert.

Es ist bekannt, dass orangefarbene Möhren hauptsächlich 5-Caffeoyl-Chinasäure (5-CQA) und deren Isomere bzw. Derivate¹ enthalten (ALASALVAR *et al.*, 2001; ZHANG & HAMAUZU, 2004; KLAIBER *et al.*, 2005). Daneben wurde 4-Hydroxy-Benzoesäure identifiziert (Babic, 1993).

Eine grafische Darstellung der in dieser Studie ausgewerteten Spektren findet sich in Anhang S0 und deskriptiv in Tabelle 13. Die Spektren, bei denen die charakteristischen Maxima bei 325 nm und 242 nm sowie die Schulter bei 302 nm gefunden wurde, wurden zur Gruppe der *caffeoylquinic acid isomers* (CQA) zusammengefasst. Die Spektren ähneln einander stark (Abbildung 5). KLAIBER *et al.* (2005) konnte insgesamt sieben CQA in Möhren detektieren und diese mit Massenspektrometrie als „*O-caffeoylquinic acid isomers*“ identifizieren. Diese Zahl stimmt mit den hier gefundenen insgesamt sieben vermutlichen CQA-Isomeren gut überein. Es ist aber nicht eindeutig feststellbar, ob die gefundenen CQA-Isomere mit den bei KLAIBER *et al.* (2005) gefundenen identisch sind.

¹ Die Begriffe Isomer und Derivat werden in Bezug auf die *caffeoylquinic acids* in verschiedenen Publikationen analog verwendet.

Tabelle 13 Beschreibung der in die weitere Auswertung einbezogenen Einzelstoffe aus der Gruppe der Polyphenole

Bezeichnung	Retentionszeit ^a	Spektraldaten ^b	Gruppe ^c
01_Unbekannt	4,3	242	
02_Unbekannt	4,5	260	
03_Unbekannt	8,5	256	
04_Unbekannt	9,4	250	
05_4-HBA	16,9	253, 291	
06_CQA	44,2	324, 302sh, 242	CQA
07_5-CQA	48,4	325, 302sh, 243	CQA
08_Unbekannt	51,9	290, 312, 245	
09_Unbekannt	70,7	256, 310	
10_Unbekannt	72,8	311, 292sh(?)	
11_Unbekannt	86,8	268, 298sh	
12_CQA	89,1	325, 301sh, 245	CQA
13_CQA	142,9	327, 302sh, 243	CQA
14_CQA	159,4	327, 302sh, 246	CQA
15_CQA	163,6	327, 302sh, 243	CQA
16_CQA	170,9	321, 299sh, 243	CQA
17_Unbekannt	179,2	323, 294, 240(?)	
18_Unbekannt	183,0	262, 292sh	
19_Unbekannt	189,1	318, 300, 268	
20_Unbekannt	195,4	240(?), 270sh	
21_iS	192,6	268, 305	

^a Bestimmt als Mittelwert der Retentionszeiten eines Peaks aus allen Messungen des Jahres 2006. Angegeben in Minuten (Dezimalsystem).

^b Bestimmt am Spektrum des höchsten aller gemessenen Peaks eines Einzelstoffes. Reihenfolge: nach Höhe der lokales Maxima/Wendepunkte.

^c Zuordnung anhand spektraler Ähnlichkeiten, insbesondere der Übereinstimmung des 1. Maximums (λ_{\max} ; Toleranzkriterium: $|\Delta\lambda_{\max}| < 3 \text{ nm}$)

Abkürzungen:

„CQA“ = Caffeoylchinasäurederivat

„4-HBA“ = 4-Hydroxy-Benzoessäure;

„Unbekannt“ = nicht identifiziertes Polyphenol;

„(?)“ in Spalte „Spektraldaten“ = Angabe aufgrund unzureichender Spektren nicht sicher

Der unter der Bezeichnung „07_5-CQA“ aufgeführte Peak koeluiert mit der als synthetischer Referenzsubstanz bezogenen Chlorogensäure (5-O-caffeoylquinic acid, 5-CQA). Unsicher ist, ob das direkt vor der 5-CQA eluierende CQA-Isomer ein Artefakt ist, was die um eine höhere Anzahl der gefundenen CQA-Isomere erklären würde. Die Spektren der beiden Peaks decken sich fast vollständig (Abbildung 5, schwarze und rote Linie). DAO & FRIEDMAN (1992) fand bei der Untersuchung von methanolischen Extrakten von Kartoffeln das Auftreten eines Peaks mit einem der 5-CQA ähnlichen Spektrum. Die Peakhöhe nahm mit zunehmendem Alter des Extrakts zu. Die Herkunft und Struktur dieses Peaks konnte jedoch nicht geklärt werden. In eigenen Untersuchungen konnte eine Zunahme der Höhe des fraglichen Peaks mit zunehmendem Alter der Extrakte jedoch nicht festgestellt werden. Um Einflüsse aus der Extraktalterung auszuschließen, wurden die Extrakte jeweils direkt nach der Probenvorbereitung injiziert.

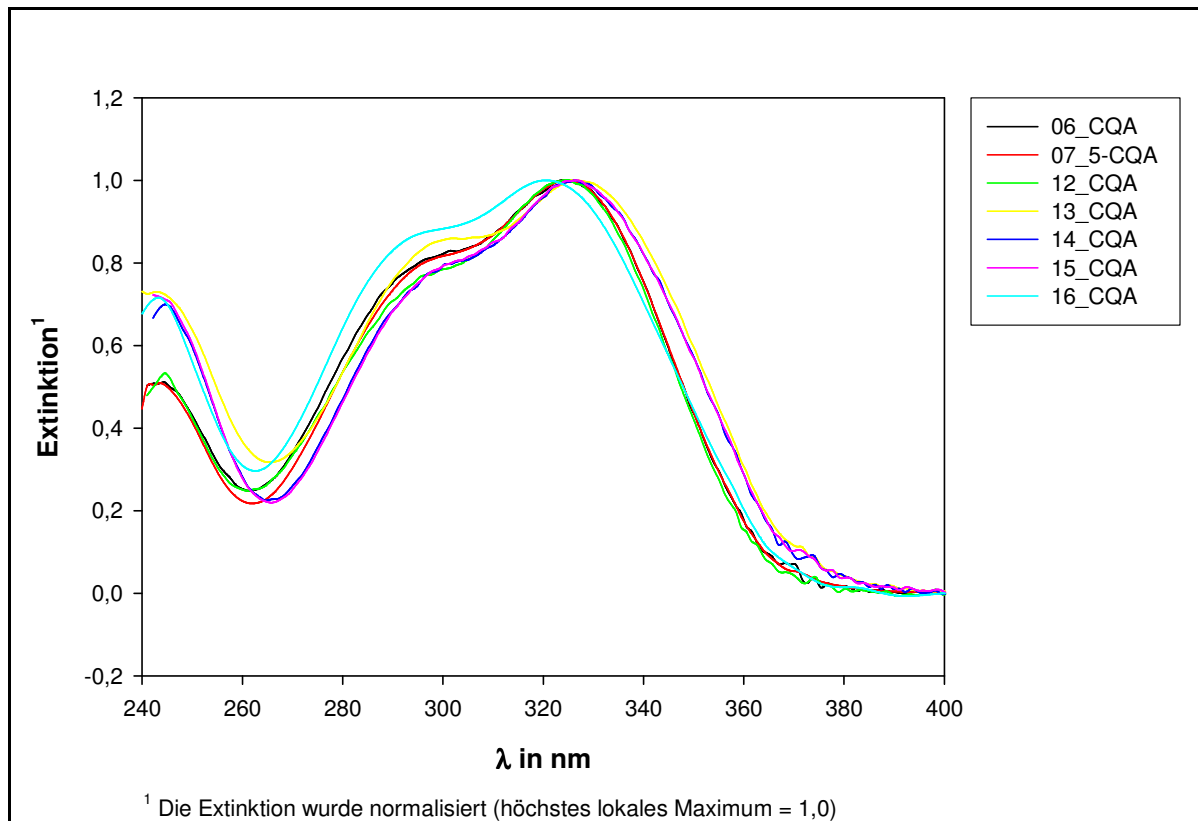


Abbildung 5 Vergleich der Spektren der zur Gruppe der „CQA“ zusammengefassten Peaks

Die beschriebene Anwesenheit von 4-Hydroxy-Benzoesäure konnte anhand des Vergleichs von Spektrum und Retentionszeit mit einer synthetischen Vergleichssubstanz bestätigt werden.

Der Peak 20_Unbekannt konnte bei den im Jahr 2006 gemessenen Proben nicht sauber vom Peak 24_iS abgetrennt werden, weshalb er nur bei den UniKa-Proben des Jahres 2005 und den Erzeugerproben ausgewertet wurde.

Zur weiteren Identifizierung der unbekanntenen Polyphenole wäre eine Ausweitung der Spektren auf den Bereich von unter 240 nm wünschenswert gewesen. Dieser Bereich war aufgrund der Solventenzusammensetzung mit der vorliegenden Methode jedoch nicht aufnehmbar.

Die Zuordnung der Spektren anhand von Daten aus der Literatur (ALASALVAR *et al.*, 2001; KAMMERER *et al.*, 2004; ZHANG & HAMAUZU, 2004) war nicht erfolgreich, da die gefundenen Spektren nicht eindeutig mit den beschriebenen Spektren in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Weiterer Forschungsbedarf zur Identifizierung der verbleibenden Polyphenole besteht.

5 Ergebnisse

5.1 Möhre - Carotinoide

5.1.1 Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: BfR – Proben

Das Probenensemble vergleicht den Einfluss der Anbauverfahren „ökologischer Anbau“ und „konventioneller Anbau“ auf die Carotinoidkonzentration von Möhren anhand von Proben, die aus zwei in unmittelbarer Nachbarschaft liegenden landwirtschaftlichen Betrieben des jeweiligen Anbauverfahrens kommen. Es wird je eine für den konventionellen und den ökologischen Anbau typische Sorte im *cross-over* verglichen. Der Versuch wurde über zwei Anbaujahre durchgeführt.

Zu Hypothese 1: Differenzierung im Paarvergleich

Die gefundenen Konzentrationen der einzelnen Carotinoide passen zu den in der Literatur für orangefarbene Möhren im Durchschnitt angegebenen Werten (SIMON & WOLFF, 1987). Die Konzentrationen der Carotinoide in der FS halbieren sich nahezu von 2005 zu 2006. Dieser Unterschied fällt weniger deutlich aus, wenn die Konzentrationen der einzelnen Carotinoide auf die TS bezogen werden (es bestehen große Differenzen bei den Trockensubstanzen). Damit einher geht, dass die Differenzierung im Paarvergleich der Anbauverfahren in 2005 deutlicher ist als in 2006.

Die Konzentrationen von α -Carotin und β -Carotin unterscheiden sich im Gegensatz zur Luteinkonzentration nicht durchgehend im Paarvergleich. Die Paardifferenz der Luteinkonzentration ist für die Sorte 'Nerac' in beiden Probenjahren höchstsignifikant. Dagegen ist der p-Wert der ANOVA des Paarvergleichs bei der Sorte 'Rodelika' nur in 2005 höchstsignifikant. In 2006 wird nur die auf FS bezogene Luteinkonzentration signifikant durch das Anbauverfahren differenziert (Tabelle 14). Die Luteinkonzentration in der FS ist insofern die einzige konsistent durch das Anbauverfahren beeinflusste Messgröße.

Wie anhand verschiedener Quellen gezeigt wurde, wird die Carotinoidkonzentration und das Verhältnis der Carotinoide zueinander stark von der Reife determiniert (BANGA & DE BRUYN, 1964; HABBEN, 1972; BARANSKA *et al.*, 2006). Dies betrifft insbesondere das Verhältnis von α -Carotin zu β -Carotin, das sich mit zunehmender Reife in Richtung β -Carotin verschiebt. Aus Abbildung 6 (Seite 45) ist ersichtlich, dass die 'Rodelika'-Proben in beiden Probenjahren auch auf Ebene des Anbaus vergleichbare Quotienten aufweisen und damit gleich reif waren. Beim α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten der 'Nerac'-Proben waren sowohl hinsichtlich des Probenjahres (Proben des Jahre 2005 reifer) als auch hinsichtlich des Anbauverfahrens Unterschiede feststellbar. In 2005 waren die Proben auf Ebene des Anbauverfahrens vergleichbar, während in 2006 die Proben aus ökologischem Anbau einen signifikant höheren Quotienten aufwiesen als die Proben aus konventionellem Anbau.

Wenn man als Hauptvariationsfaktoren der Umweltbedingungen zwischen den Anbaujahren die Temperaturkurve, die Anzahl der Sonnenscheinstunden sowie Summe und zeitliche Verteilung des Niederschlags in der Wachstumsphase ansieht, könnten die Unterschiede bei

der Reife insofern als sortenabhängige Toleranz gegenüber der Variabilität des Klimas angesehen werden. Für die Absicherung dieser Annahme sind gezielte Sortenvergleiche nötig.

Tabelle 14 Paarvergleich der BfR-Möhrenproben

Probe ^a	Lutein ^b	α -Carotin ^b	β -Carotin ^b
Probenjahr 2005			
'Rodelika', Ö TS: N=8	47,3 \pm 1,80	580,9 \pm 38,84	1010,3 \pm 61,07
FS:	6,6 \pm 0,25	78,5 \pm 5,44	141,4 \pm 8,55
'Rodelika', K TS: N=10	37,3 \pm 4,13	490,7 \pm 42,42	877,9 \pm 109,91
FS:	5,6 \pm 0,62	73,6 \pm 6,36	131,7 \pm 16,49
Differenz in % TS / FS ^c	-21,1 / -15,2	-15,5 / --	-13,1 / --
p-Wert TS / FS ^d	>0,001 / >0,001	0,002 / 0,101	0,008 / 0,150
'Nerac', Ö TS: N=8	37,9 \pm 2,58	524,9 \pm 47,72	1177,2 \pm 81,11
FS:	4,7 \pm 0,32	65,6 \pm 5,56	147,1 \pm 10,14
'Nerac', K TS: N=6	29,0 \pm 2,44	444,4 \pm 26,13	972,7 \pm 27,63
FS:	3,6 \pm 0,31	56,0 \pm 3,29	122,6 \pm 3,48
Differenz in % TS / FS ^c	-23,5 / -23,4	-15,3 / -14,6	-17,4 / -16,0
p-Wert TS / FS ^d	>0,001 / >0,001	0,002 / 0,003	>0,001 / >0,001
Probenjahr 2006 (N = 12)			
'Rodelika', Ö TS: FS:	48,7 \pm 8,13 4,7 \pm 0,78	511,6 \pm 87,38 49,1 \pm 8,39	857,3 \pm 108,85 82,3 \pm 10,44
'Rodelika', K TS: FS:	46,0 \pm 2,83 4,0 \pm 0,25	513,4 \pm 40,34 45,2 \pm 3,55	842,9 \pm 66,27 74,2 \pm 5,83
Differenz in % TS / FS ^c	-- / -14,9	-- / --	-- / -9,8
p-Wert TS / FS ^d	0,227 / 0,005	0,942 / 0,094	0,655 / 0,011
'Nerac', Ö TS: FS:	44,2 \pm 2,43 3,2 \pm 0,18	530,0 \pm 51,51 38,7 \pm 3,76	786,7 \pm 101,43 57,4 \pm 7,40
'Nerac', K TS: FS:	28,3 \pm 2,54 2,5 \pm 0,22	374,6 \pm 28,81 32,6 \pm 2,51	737,3 \pm 109,01 64,1 \pm 9,48
Differenz in % TS / FS ^c	-36,0 / -21,9	-29,3 / -15,8	-- / -11,7
p-Wert TS / FS ^d	>0,001 / >0,001	>0,001 / >0,001	0,194 / 0,033

^a Die Buchstaben „Ö“ bzw. „K“ hinter dem Sortennamen kennzeichnen die Anbauverfahren „ökologischer Anbau“ bzw. „konventioneller Anbau“.

^b Angegeben ist die Konzentration in $\mu\text{g g}^{-1}$ jeweils bezogen auf die Frischsubstanz (FS) bzw. Trockensubstanz (TS).

^c Die Differenz ist nur dann angegeben, wenn sich die Paare signifikant voneinander unterscheiden. Dabei wird die Konzentration in der „Ö“-Probe zu 100 % gesetzt. Ein negatives Vorzeichen zeigt an, dass die Konzentration in der Probe aus konventionellem Anbau niedriger als in der aus ökologischem Anbau ist (*et vice versa*).

^d Die angegebene Signifikanz ist der p-Wert einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA).

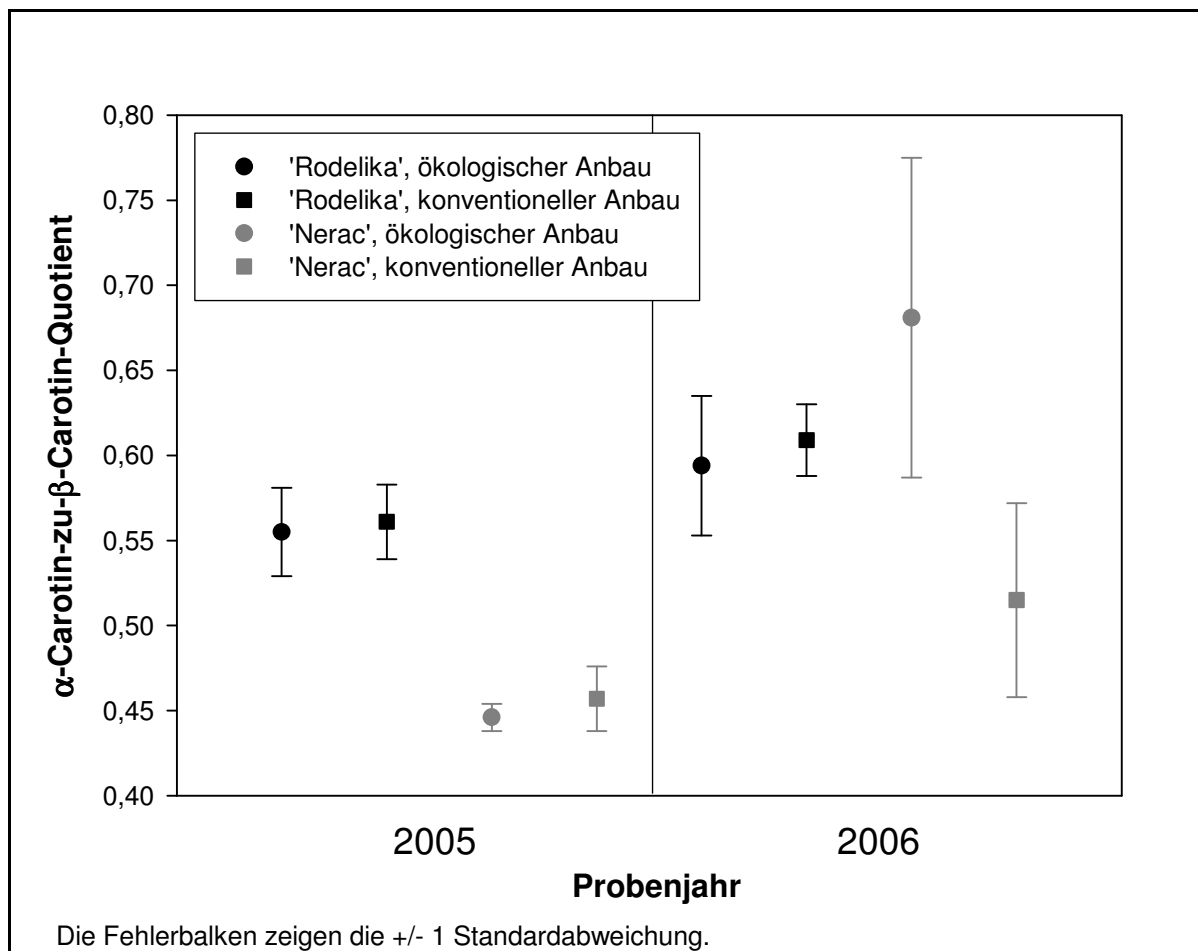


Abbildung 6 Vergleich der α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten je Anbauverfahren, Sorte und Probejahr

Zu Hypothese 2: Einfluss der einzelnen Faktoren des Versuchs auf die Konzentration der einzelnen Carotinoide

Um den Einfluss der einzelnen Versuchsfaktoren auf die beobachteten Größen zu charakterisieren, wurde das GLM angewandt. Die angewandten Modelle sind in Anlage S05 beschrieben.

Tabelle 15 Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der BfR-Möhrenproben

Probe	Probejahr	Sorte	Anbau	Interaktion Sorte * Anbau
Lutein TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,176$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,582$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,545$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,191$
Lutein FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,745$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,782$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,465$	p > 0,619 $\eta^2 = 0,003$
α -Carotin TS	p = 0,111 $\eta^2 = 0,028$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,210$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,360$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,211$
α -Carotin FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,864$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,606$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,233$	p = 0,189 $\eta^2 = 0,019$
β -Carotin TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,415$	p = 0,597 $\eta^2 = 0,003$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,126$	p = 0,367 $\eta^2 = 0,009$
β -Carotin FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,886$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,215$	p = 0,010 $\eta^2 = 0,071$	p = 0,215 $\eta^2 = 0,017$

Die grau hinterlegten Tabellenzellen weisen den jeweils größten signifikanten Einfluss eines Faktors / einer Wechselwirkung auf die Konzentration des jeweiligen Carotinoids aus.

Die Konzentration aller Carotinoide wird signifikant vom Anbau beeinflusst, die Wirkung ist jedoch gegenüber den anderen Teilfaktoren des Versuchs gering ($\eta^2 < 0,550$). Daneben gibt es eine signifikante Wechselwirkung mit geringer Wirkung von Sorte und Anbau auf die Konzentration von Lutein und α -Carotin in der Trockenmasse. Die Luteinkonzentration in der TS wird nahezu gleich stark von Sorte und Anbau beeinflusst. Die Konzentration von α -Carotin in der TS wird am stärksten durch das Anbauverfahren beeinflusst, wobei dieser Einfluss insgesamt gering ist ($\eta^2 = 0,360$). Dazu passt, dass sich das 'Rodelika'-Probenpaar des Probenjahres 2006 im Paarvergleich hinsichtlich dieser Messgröße nicht unterschied.

Die Luteinkonzentration wird von allen untersuchten Carotinoiden am stärksten durch den Anbau beeinflusst, der Einfluss ist etwa gleich stark wie der der Sorte. Dagegen werden die Konzentrationen von α -Carotin und β -Carotin am stärksten durch Sorte und Probenjahr determiniert.

Zu Hypothese 3: Evaluation der Systematik der Beeinflussung durch das Anbauverfahren durch Klassifizierung der Proben

Es wurde gezeigt, dass Sorte und Probenjahr zum Teil einen den des Anbauverfahrens übersteigenden Einfluss auf die Konzentration der einzelnen Carotinoide haben. Eine Klassifizierung muss daher aufgrund solcher Merkmale (Bioindikatoren) erfolgen, auf die der Einfluss des Anbauverfahrens über Jahre und Sorten systematisch wirkt. Als einziges Merkmal kommt die Luteinkonzentration in der Trockenmasse in Frage, wie sich aus Tabelle 16 ergibt.

Tabelle 16 Übersicht pro Probenjahr, wie der Anbau auf die einzelnen Messgrößen wirkt

Merkmal	2005	2006
Lutein TS	Ö > K	Ö > K
Lutein FS	Ö > K	nicht konsistent
α -Carotin TS	Ö > K	nicht konsistent
α -Carotin FS	nicht konsistent	nicht konsistent
β -Carotin TS	Ö > K	nicht konsistent
β -Carotin FS	nicht konsistent	nicht konsistent

Ein konsistenter Zusammenhang besteht dann, wenn anhand der Messgröße die Differenzierung aller Probenpaare auf dieselbe Weise möglich ist.

Messgrößen werden systematisch durch einen Einflussfaktor beeinflusst, wenn sich die Proben anhand dieser Messgrößen hinsichtlich des Einflussfaktors vollständig klassifizieren lassen¹. Als statistisches Tool für die Klassifizierung² der Proben wurde die Diskriminanzanalyse angewendet (vgl. 3.4.8).

Wenn nur die Luteinkonzentration in der TS als unabhängige Variable in die Diskriminanzanalyse einbezogen wird, können durch die Diskriminanzanalyse nur 69,8 % der Fälle richtig klassifiziert werden (vgl. Tabelle 16). Durch Einbeziehen der anderen, nicht konsistent differenzierenden, Carotinoide steigt erwartungsgemäß der Anteil richtig klassifizierter Fälle nur geringfügig (um 1 %). Werden jedoch zusätzlich Sorte und Anbaujahr

¹ Das Set dieser Messgrößen könnte unter dieser Prämisse als „Bioindikator“ bezeichnet werden.

² „Klassifizierung“ bedeutet dabei die Zuordnung einer Probe aufgrund der Funktionswerte der Diskriminanzanalyse zu den bei der Analyse als Gruppierungsvariable angegebenen Klassen (hier: Herkunft aus ökologischem bzw. konventionellem Anbau). Eine „richtige Klassifizierung“ liegt dann vor, wenn die Gruppierung einer Probe durch die Diskriminanzfunktionen der tatsächlichen Herkunft entspricht.

als unabhängige Variablen einbezogen, steigt die Zahl korrekt klassifizierter Fälle auf 84,4 % (auch dies zeigt den großen Einfluss dieser Variablen auf die Carotinoidkonzentration).

Die fehlerhaft klassifizierten Messgrößen betreffen zum größten Teil (73,3 %; vgl. Tabelle 17) die 'Rodelika'-Proben des Jahres 2006. Diese Proben unterschieden sich nicht hinsichtlich der Luteinkonzentration in der TS. Die 'Nerac'-Proben werden fast vollständig korrekt klassifiziert. Die beiden Klassifizierungsgrößen Luteinkonzentration in der TS und Sorte sind in der Diskriminanzfunktion etwa gleich stark gewichtet¹.

Tabelle 17 Fehlerhaft in der Diskriminanzanalyse mit der Luteinkonzentration in der TS, der Sorte und dem Probenjahr als erklärende Variablen klassifizierte Fälle der BfR-Möhrenproben

Probe			Fehlerhaft klassifizierte Fälle	Prozent
2005	'Rodelika'	Ö	1	6,7 %
		K	2	13,3 %
	'Nerac'	Ö	0	--
		K	1	6,7 %
2006	'Rodelika'	Ö	7	46,6 %
		K	4	26,6 %
	'Nerac'	Ö	0	--
		K	0	--
Summe			15	100 %

Die Buchstaben „Ö“ bzw. „K“ bezeichnen den Faktor Anbauverfahren in den Ausprägungen „Ökologischer Anbau“ bzw. „Konventioneller Anbau“

Die Luteinkonzentration in der TS ist eine systematisch durch das Anbauverfahren beeinflusste Messgröße. Der Einfluss des Anbauverfahrens gegenüber den anderen untersuchten Faktoren ist jedoch zu gering, um eine vollständig richtige Klassifizierung der Proben zuzulassen.

¹ standardisierte kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten: Sorte=1,102; Lutein TS=1,491

5.1.2 Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben

Die untersuchten Erzeugerproben variieren hinsichtlich der Faktoren Sorte, Standort und Anbauverfahren. Sie stammen von landwirtschaftlichen Produktionsbetrieben. Damit soll eine Bandbreite möglicher Anbaubedingungen des ökologischen und konventionellen Landbaus abgebildet werden (vgl. die Ausführungen in 1.4 auf Seite 10ff.). Damit die Proben eines Betriebspaars als Grundlage eines Paarvergleichs unmittelbar verglichen werden können, stammen sie von verschiedenen, geografisch jedoch nahe beieinander liegenden Standorten.

Das Gebiet, aus dem die Erzeugerproben stammten, liegt in einem Bereich homogener Böden (Jungmarsch). Aufgrund der homogenen Böden und der geringen geografischen Entfernung der Betriebe voneinander (siehe Tabelle 5 auf Seite 20) sowie ihrer ähnlichen Entfernung von der Küste der Nordsee kann der Faktor „Standort“ als gering variierend angesehen werden (bezogen auf Klima und Boden).

Weiterhin unterschieden sich die Möhren hinsichtlich der Sorten (*cv.* 'Nerac' und *cv.* 'Narbonne'). Beide Sorten sind Hybriden. Für diesen Faktor liegt kein ausgewogenes Experimentaldesign vor, da die Sorte 'Narbonne' nur von einem Betriebspaar angebaut wurde. Daher kann das 'Narbonne'-Probenpaar und damit der Faktor Sorte und nur begrenzt in die Auswertung einbezogen werden.

Zu Hypothese 1: Differenzierung im Paarvergleich

Ein Vergleich der Proben auf Ebene der Betriebspaare ist in Tabelle 18 gegeben.

Die beiden Sorten weisen eine vergleichbare Lutein- und β -Carotin-Konzentration auf, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer α -Carotin-Konzentration. Ob dieser Unterschied auf unterschiedliche Sorte oder Reife zurückzuführen ist, kann anhand des Datensatzes - mangels Wiederholungen für die Sorte 'Narbonne' - nicht geklärt werden. Die 'Nerac'-Proben variieren zwischen den Standorten hinsichtlich ihrer Carotinoidkonzentration nur wenig.

Bei der Probe des **Standortes Y** weist die aus konventionellem Anbau stammende Variante eine höhere Luteinkonzentration (und so auch für die anderen Carotinoide) auf als die aus ökologischem Anbau stammende Variante. Für alle anderen untersuchten Proben, die hinsichtlich der Anbauverfahren „ökologischer Anbau“ vs. „konventioneller Anbau“ variierten¹, lag entweder kein anbauspezifischer Unterschied oder eine gegenüber der Variante aus ökologischem Anbau niedrigere Luteinkonzentration vor. Dies passt zu den Ergebnissen der BfR-Proben. An den Erzeugerproben wurde die Carotinoidkonzentration auch durch die Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL) in Karlsruhe bestimmt (KAHL & BUSSCHER, 2007). Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt eine Inkongruenz ausschließlich bei dem Betriebspaar vom Standort Y. Möglicherweise ist es zu einer Verwechslung bei den Proben gekommen.

Das **Betriebspaar F** weist eine besonders große Paardifferenz der Carotinoidkonzentrationen auf. Dies könnte auf die verdorbenen Proben zurückzuführen sein (betrifft die Proben aus

¹ Dies betrifft die Möhren-Probenensemble „BfR-Proben“ der Jahre 2005 und 2006 sowie die „Erzeugerproben“.

dem ökologisch wirtschaftenden Betrieb, siehe 3.1.2, Seite 20). Dazu passt auch, dass die ökologische Probe des Standortes F hinsichtlich ihres α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten aus der Gruppe der 'Nerac'-Möhren vollkommen heraus fällt (siehe Abbildung 7).

Tabelle 18 Paarvergleich der Erzeugerproben (Möhren)

Probe ^a	Lutein ^b	α -Carotin ^b	β -Carotin ^b	
Sorte 'Narbonne'				
Standort E, Ö	TS:	37,7 \pm 0,52	455,2 \pm 11,46	952,9 \pm 24,49
	FS:	4,3 \pm 0,06	51,9 \pm 1,31	108,6 \pm 2,79
Standort E, K	TS:	29,9 \pm 1,01	421,8 \pm 15,97	906,5 \pm 31,67
	FS:	3,4 \pm 0,12	48,1 \pm 1,82	103,3 \pm 3,61
Differenz in % TS / FS ^c	-20,7 / -20,9	-7,3 / -7,3	-- / --	
p-Wert TS / FS ^d	>0,001 / >0,001	0,015 / 0,015	0,060 / 0,060	
Sorte 'Nerac'				
Standort F, Ö	TS:	35,3 \pm 1,12	384,7 \pm 6,22	748,6 \pm 11,97
	FS:	3,9 \pm 0,12	42,3 \pm 0,68	82,3 \pm 1,32
Standort F, K	TS:	26,3 \pm 345,4	345,4 \pm 1,88	850,1 \pm 8,49
	FS:	2,9 \pm 38,3	38,3 \pm 0,21	94,4 \pm 0,94
Differenz in % TS / FS ^c	-25,5 / -25,6	-10,2 / -9,5	13,6 / 14,7	
p-Wert TS / FS ^d	>0,001 / >0,001	>0,001 / >0,001	>0,001 / >0,001	
Standort G, Ö	TS:	28,1 \pm 0,66	384,3 \pm 9,28	921,1 \pm 32,07
	FS:	3,3 \pm 0,08	44,6 \pm 1,08	106,8 \pm 3,72
Standort G, K	TS:	28,0 \pm 0,41	368,7 \pm 7,71	819,0 \pm 22,74
	FS:	3,0 \pm 0,04	39,1 \pm 0,82	86,8 \pm 2,41
Differenz in % TS / FS ^c	-- / -9,8	-4,1 / -12,3	-11,1 / 18,7	
p-Wert TS / FS ^d	0,909 / 0,002	0,066 / 0,001	0,006 / >0,001	
Standort H, Ö	TS:	34,0 \pm 1,91	390,6 \pm 11,22	945,3 \pm 9,98
	FS:	3,9 \pm 0,22	45,3 \pm 1,3	109,7 \pm 1,13
Standort H, K	TS:	28,7 \pm 1,50	373,4 \pm 9,00	858,2 \pm 17,66
	FS:	3,1 \pm 0,16	40,7 \pm 0,98	93,5 \pm 1,92
Differenz in % TS / FS ^c	-15,6 / -20,5	-- / -10,2	-9,2 / -14,8	
p-Wert TS / FS ^d	0,009 / 0,002	0,073 / 0,003	0,001 / >0,001	
Standort Y, Ö	TS:	28,9 \pm 0,27	376,9 \pm 2,83	827,3 \pm 7,34
	FS:	3,2 \pm 0,03	41,8 \pm 0,31	91,8 \pm 0,81
Standort Y, K	TS:	32,4 \pm 1,19	372,8 \pm 3,30	879,7 \pm 4,49
	FS:	3,5 \pm 0,13	40,3 \pm 0,36	95,0 \pm 0,48
Differenz in % TS / FS ^c	12,1 / 9,4	-- / -3,6	6,3 / 3,5	
p-Wert TS / FS ^d	0,001 / 0,004	0,110 / 0,001	>0,001 / 0,001	

Die Stichprobengröße betrug N = 4 (außer Standort H N=3).

^a Die Buchstaben „Ö“ bzw. „K“ hinter dem Sortennamen kennzeichnen die Anbauverfahren „ökologischer Anbau“ bzw. „konventioneller Anbau“.

^b Angegeben ist die Konzentration in $\mu\text{g g}^{-1}$ jeweils bezogen auf die Frischsubstanz (FS) bzw. Trockensubstanz (TS).

^c Die Differenz ist nur dann angegeben, wenn sich die Paare signifikant voneinander unterschieden. Dabei wird die Konzentration in der „Ö“-Probe zu 100% gesetzt. Ein negatives Vorzeichen zeigt an, dass die Konzentration in der Probe aus konventionellem Anbau niedriger als in der aus ökologischem Anbau ist (*et vice versa*).

^d Die angegebene Signifikanz ist der p-Wert einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA).

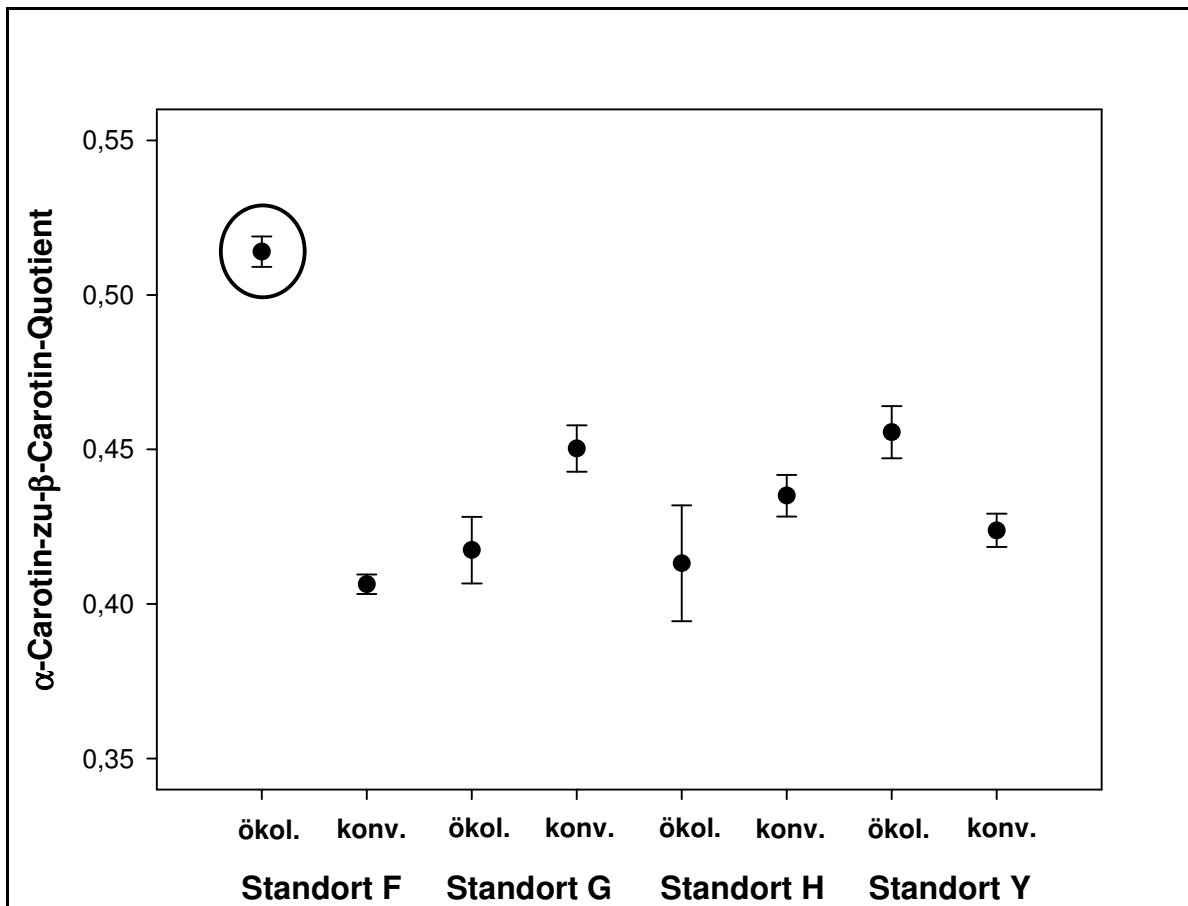


Abbildung 7 α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten der Erzeugerproben (nur Sorte 'Nerac') je Standort und Anbauverfahren

Im weiteren Vergleich der Erzeugerproben mit den BfR-Proben, die aus derselben Region kamen und bei denen eine der beiden Sorten ebenfalls 'Nerac' war, kann festgestellt werden, dass nur die Luteinkonzentration der konventionellen Proben zwischen den Probenensembles vergleichbar ist. Die Konzentration der anderen Carotinoide lag zwischen 25 und 46 % höher bei den BfR-Proben bezogen auf die Erzeugerproben. Die Ursache hierfür kann nicht eindeutig geklärt werden. Mögliche Ursachen sind die unterschiedliche Reife der Proben (verschiedene Erntetermine), Effekte der Probenaufbereitung (Transport, Lagerung, Konservierung) und evtl. des Standortes. Dies unterstreicht, dass diese Aspekte einer hohen Aufmerksamkeit bedürfen.

Für die weiteren statistischen Analysen wurde das die Sorte 'Narbonne' anbauende Betriebspaar vom Standort E ausgeschlossen. Weiterhin wurde das Betriebspaar am Standort F ausgeschlossen, da die vom ökologisch wirtschaftenden Betrieb angelieferten Proben sich nicht in einem marktfähigen Zustand befanden (vgl. 3.1.2) und damit zu den Proben der anderen Betriebspaare nicht vergleichbar sind. Die Proben des Standortes Y werden in die Analysen **einbezogen, aber** bei der Auswertung differenziert betrachtet.

Zu Hypothese 2: Einfluss der einzelner Faktoren des Versuchs auf die Konzentration der einzelnen Carotinoide

Die Ergebnisse der Analyse mit dem GLM sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19 Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der Erzeugerproben (Möhren)

	Standort	Anbau	Interaktion Standort * Anbau
Lutein TS	p = 0,628 $\eta^2 = 0,372$	p = 0,835 $\eta^2 = 0,027$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,780$
Lutein FS	p = 0,646 $\eta^2 = 0,354$	p = 0,493 $\eta^2 = 0,257$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,818$
α -Carotin TS	p = 0,495 $\eta^2 = 0,505$	p = 0,101 $\eta^2 = 0,808$	p = 0,219 $\eta^2 = 0,173$
α -Carotin FS	p = 0,532 $\eta^2 = 0,468$	p = 0,085 $\eta^2 = 0,837$	p = 0,001 $\eta^2 = 0,576$
β -Carotin TS	p = 0,759 $\eta^2 = 0,241$	p = 0,461 $\eta^2 = 0,290$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,834$
β -Carotin FS	p = 0,702 $\eta^2 = 0,298$	p = 0,273 $\eta^2 = 0,528$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,893$

Die grau hinterlegten Tabellenzellen weisen den jeweils größten signifikanten Einfluss eines Faktors / einer Wechselwirkung auf die Konzentration des jeweiligen Carotinoids aus.

Bei allen Carotinoiden wirkt der Anbau bzw. der Anbau in Interaktion mit dem Standort stärker als der Faktor Standort. Der Faktor Standort hat keinen signifikanten Einfluss auf die Konzentration der Carotinoide. Dies unterstützt die Annahme, dass die Standorte annähernd homogene Bedingungen aufweisen. Im Umkehrschluss kann aber insofern aus den Daten **nicht** die Frage nach dem Einfluss der Variation des Faktors „Standort“ auf die Carotinoidkonzentration beantwortet werden. Die mangelnde Signifikanz des Faktors Anbau allein bei der Mehrzahl der Carotinoide erklärt sich aus dem inversen Einfluss des Anbauverfahrens am **Standort Y**.

Im Gegensatz zu den BfR-Proben liegt hier ein großer Einfluss des Anbauverfahrens (in Interaktion mit dem Standort) auf die β -Carotin- und die Luteinkonzentration vor. Es fehlt hier aber der Einfluss des Probenjahres, der bei den BfR-Proben besonders stark war. Bei den BfR-Proben zeigte sich ebenfalls bei der Sorte 'Nerac' (im Gegensatz zu der BfR-Vergleichssorte 'Rodelika') eine größere Differenzierung der Luteinkonzentration. Dies deutet darauf hin, dass die Beeinflussung der Carotinoidkonzentration durch das Anbausystem stark sortenabhängig sein dürfte.

Zu Hypothese 3: Evaluation der Systematik der Beeinflussung durch das Anbauverfahren durch Klassifizierung der Proben

Da sich – aufgrund des Probenpaares vom Standort Y – hier keine konsistent klassifizierende Messgröße auffinden lässt, wurde die Diskriminanzanalyse mit allen Carotinoiden durchgeführt. Dabei wurde zuerst ein Datensatz klassifiziert, der nur die 'Nerac'-Erzeugerproben enthielt (ohne den **Standort F**). **Dieser Datensatz wurde zu 100 % richtig klassifiziert**. Dabei war – analog zu den BfR- und UniKa-Proben – die Luteinkonzentration besonders stark in der Diskriminanzfunktion gewichtet¹.

Die Problematik hinsichtlich eines Einbezugs der Proben von den Betriebspaaren der Standorte E und F wurden dargestellt. Trotzdem wurden mit Hilfe der so ermittelten

¹ standardisierte kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten: Lutein TS = 9,644; Lutein FS = -10,705

Diskriminanzfunktion Funktionswerte für diese Proben des Probenensembles „Erzeugerproben“ berechnet und anhand derer eine Klassifizierung dieser Proben durchgeführt (zum Ergebnis siehe Abbildung 8). Dies soll präsentieren, wie eine Nutzung der Carotinoide als Bioindikator an unbekanntem Proben vor sich gehen könnte (sogenannte „*cross classification*“).

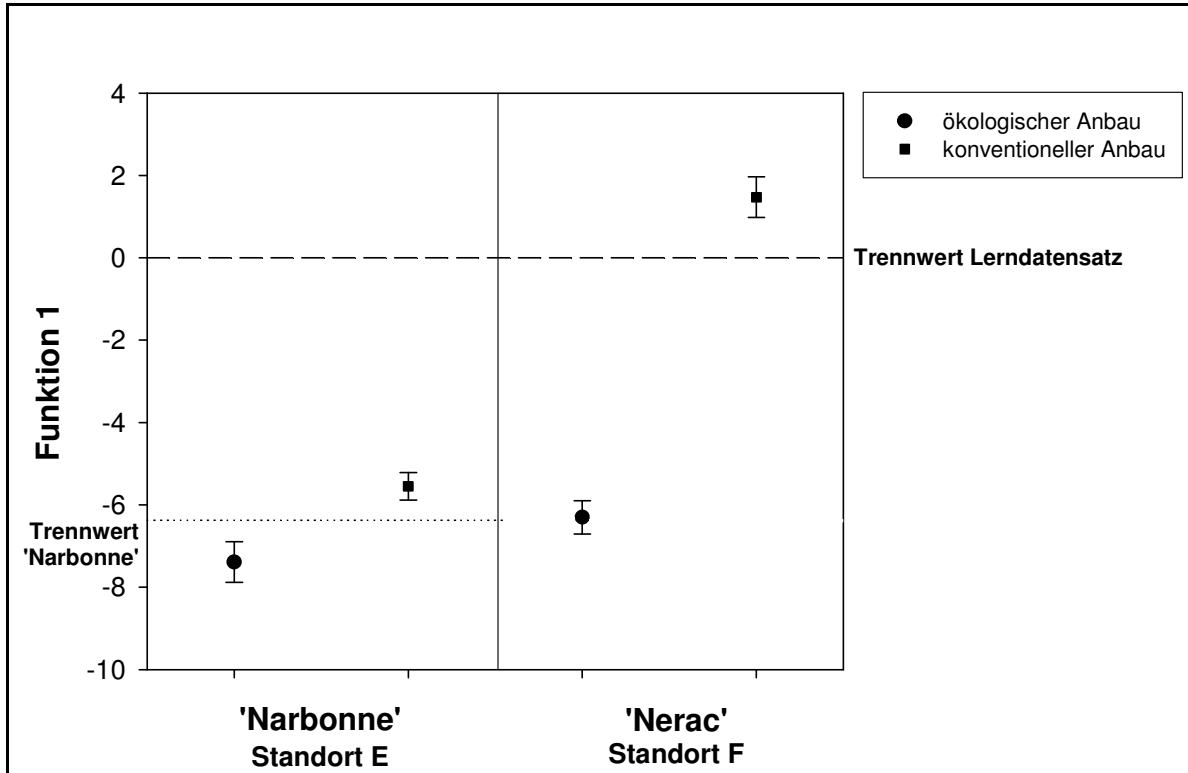


Abbildung 8 Funktionswerte der Diskriminanzfunktion (ermittelt aus den Erzeugerproben, Standorte G, H und Y) angewandt auf die Betriebspaare Standort E und F

Legende zu Abbildung 8: Im Lerndatensatz werden die Gruppen durch die Funktion 1 wie folgt gruppiert: Funktion 1 < 0 → „ökologischer Anbau“ bzw. Funktion 1 > 0 → „konventioneller Anbau“.

Abbildung 8 zeigt, dass die beiden Probenpaare aus dem Erzeuger-Probenensemble ('Nerac', Standort F und 'Narbonne', Standort E) anhand der mit den Ergebnissen der Diskriminanzanalyse des Lerndatensatzes ermittelten Funktionswerte in zwei Gruppen unterteilt werden können. Dabei wird das 'Nerac'-Probenpaar vom Standort F – richtig anhand des aus dem Lerndatensatz ermittelten Trennwertes klassifiziert. Der Mittelwert der Funktion 1 für die ökologische Probe ist – wie schon aufgrund des stark abweichenden α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten zu erwarten – relativ weit vom Gruppenzentroiden aus dem Lerndatensatz entfernt.

Für das 'Narbonne'-Probenpaar muss ein *Offset* des Trennwertes gegenüber dem Lerndatensatz von -6,37 berücksichtigt werden (Abbildung 8). Unter Berücksichtigung dieses *Offsets* lässt sich auch dieses Probenpaar jedoch korrekt klassifizieren. Insofern ist die Sorte – wie bei den BfR-Proben bereits gezeigt – eine wichtige Größe, die bei einer Klassifizierung von Möhren nach Anbau mittels der Carotinoidkonzentration zu beachten ist.

Trotz der im Ergebnis für dieses Probenensemble nachgewiesenen Systematik der Beeinflussung der Carotinoidkonzentration (besonders des Luteins) durch den Anbau kann nicht auf eine Eignung als Bioindikator geschlossen werden. Als Grund hierfür sind neben der

fehlenden Wiederholung des Probenjahres insbesondere die widersprüchlichen Ergebnisse bei den BfR-Proben anzuführen.

5.1.3 Variation innerhalb eines Anbauverfahrens: UniKa – Proben

Ergänzend zum Einfluss des Anbauverfahrens als Ganzes wurde anhand der Proben aus dem UniKa-Versuch der Einfluss zweier Düngungsstufen auf die Carotinoidkonzentration von zwei Möhrensorten ('Rothild' und 'Rodelika') untersucht. Dies dient der Erhebung ergänzender Informationen für die **Hypothese 2**. Die untersuchten Sorten sind typisch für den ökologischen Landbau. Die Düngung ist ein wichtiger Teilfaktor des Anbauverfahrens, auch bei der Unterscheidung ökologischer und konventioneller Anbauverfahren (MITCHELL & CHASSY, 2004). Der Feldversuch wurde nach Prinzipien des ökologischen Landbaus bewirtschaftet. Es wurden Proben aus zwei Anbaujahren untersucht.

An den zwei bisher beschriebenen Probenensembles (BfR- und Erzeugerproben) wurde die Variation **zwischen** den Anbauverfahren untersucht. Mit den UniKa-Proben sollen Erkenntnisse darüber gewonnen werden, wie stark die Variation **innerhalb eines** Anbauverfahrens ist.

Paarvergleich

Die Sorten unterscheiden sich hinsichtlich der Zusammensetzung und Konzentration der Carotinoide. Insgesamt hatten die Möhren des Probenjahres 2006 mehr Carotinoide¹ als die des Probenjahres 2005 (umgekehrt zu den BfR-Proben; vgl. Tabelle 20). Die Düngungsvarianten unterscheiden sich im Paarvergleich nur hinsichtlich der Luteinkonzentration (mit einer Ausnahme), worauf weiter unten noch detailliert eingegangen wird.

Im Jahr 2005 sind die Standardabweichungen der Mittelwerte von α -Carotin und β -Carotin der 'Rothild'-Proben höher als die der 'Rodelika'-Proben. Dies ist für das Probenjahr 2006 ebenfalls zu beobachten, jedoch nur in Bezug auf die Luteinkonzentration. Letzteres ist ein Einfluss der Probennahme (Variation der Feldwiederholungen gegenüber Bulkproben), wie sich anhand der Abbildung 9 exemplarisch für die Luteinkonzentration in der TS zeigen lässt.

¹ Summe der Konzentrationen der gemessenen Carotinoide

Tabelle 20 Paarvergleich der UniKa-Möhrenproben

Probe		Lutein ^a		α-Carotin ^a		β-Carotin ^a	
Probenjahr 2005 (N = 6 je Variante, Bulkproben = ohne Feldwiederholungen)							
'Rothild', -N	TS	32,1	± 0,56	334,8	± 18,67	756,7	± 49,49
	FS	3,8	± 0,07	39,1	± 2,18	88,5	± 5,78
'Rothild', +N	TS	34,0	± 0,56	331,1	± 4,67	737,7	± 9,43
	FS	4,4	± 0,07	40,4	± 0,57	89,4	± 1,14
Differenz in % TS / FS ^b		-- / 7,9		-- / --		-- / --	
p-Wert TS / FS ^c		0,055 / 0,05		0,932 / 0,202		0,402 / 0,730	
'Rodelika', -N	TS	39,2	± 1,37	366,9	± 8,25	695,4	± 20,18
	FS	5,5	± 0,19	51,7	± 1,16	98,1	± 2,85
'Rodelika', +N	TS	39,6	± 0,95	363,2	± 8,94	703,2	± 10,18
	FS	5,7	± 0,14	52,3	± 1,29	101,3	± 1,46
Differenz in % TS / FS ^b		-- / --		-- / --		-- / 3,3	
p-Wert TS / FS ^c		0,572 / 0,102		0,474 / 0,441		0,421 / 0,034	
Probenjahr 2006 (N = 16 je Variante; mit Feldwiederholungen)							
'Rothild', -N	TS:	30,5	± 4,14	410,0	± 53,50	1003,8	± 70,28
	FS:	4,2	± 0,74	56,2	± 9,89	137,1	± 15,18
'Rothild', +N	TS:	35,6	± 1,83	423,4	± 35,49	1013,7	± 74,04
	FS:	4,6	± 0,75	55,0	± 4,61	131,8	± 9,63
Differenz in % TS / FS ^b		16,7 / --		-- / --		-- / --	
p-Wert TS / FS ^c		0,008 / 0,099		0,412 / 0,688		0,706 / 0,244	
'Rodelika', -N	TS:	36,5	± 1,83	413,4	± 29,49	902,6	± 111,20
	FS:	5,9	± 0,54	67,2	± 8,76	147,3	± 26,45
'Rodelika', +N	TS:	40,7	± 3,95	429,5	± 40,70	963,8	± 74,01
	FS:	6,2	± 0,60	65,3	± 6,19	146,5	± 11,25
Differenz in % TS / FS ^b		11,5 / --		-- / --		-- / --	
p-Wert TS / FS ^c		0,001 / 0,195		0,210 / 0,476		0,077 / 0,911	

^a Die Konzentration ist in $\mu\text{g g}^{-1}$ jeweils bezogen auf die Frischsubstanz (FS) bzw. Trockensubstanz (TS) angegeben.

^b Die Differenz ist nur dann angegeben, wenn sich die Paare signifikant voneinander unterscheiden. Dabei wird die Konzentration in der „-N“-Probe zu 100 % gesetzt. Das Vorzeichen ist negativ, wenn die Konzentration in der „+N“-Probe niedriger als in der der „-N“-Probe ist.

^c Signifikanz bestimmt mit einfaktorieller ANOVA

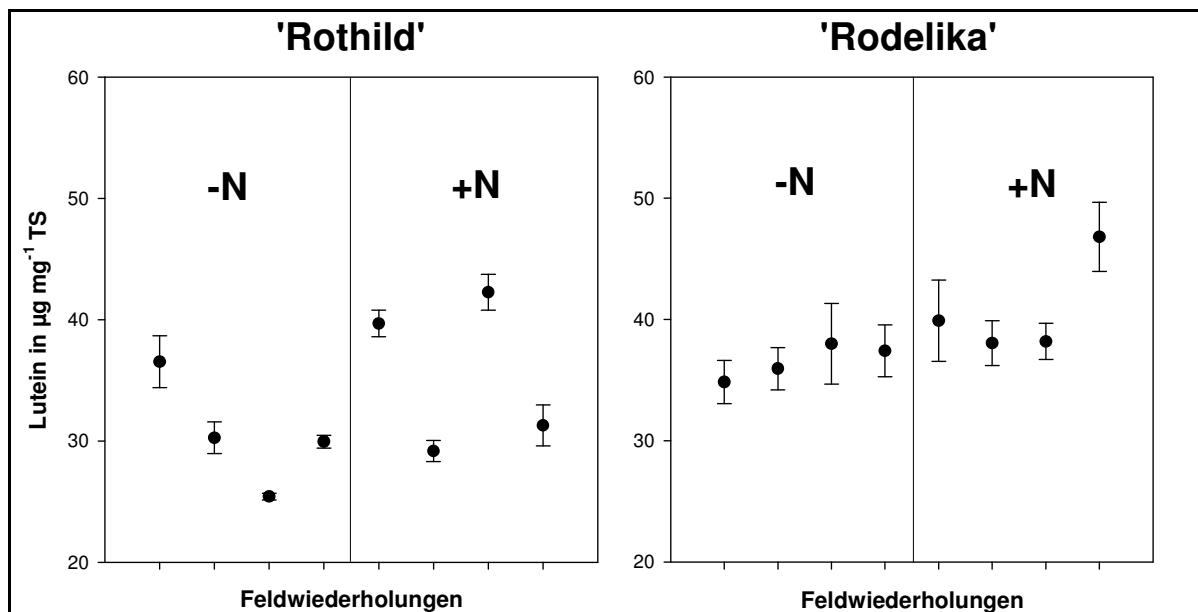


Abbildung 9 Grafische Darstellung der Variation der Luteinkonzentration in der TS der UniKa-Möhrenproben des Probenjahres 2006 über Feldwiederholungen, Behandlungen und Sorten

Einfluss der Teilfaktoren des Versuches auf die Konzentration der einzelnen Carotinoide

Aufgrund der unterschiedlichen Probenahme erschien eine Analyse mit dem GLM als nicht zweckmäßig, da die Probenjahre nicht vergleichbar sind. Anhand der Ergebnisse der Tabelle 20 kann jedoch – analog zu den BfR- und Erzeugerproben – ein erheblicher Einfluss des Probenjahres und ein dagegen geringerer Einfluss der Sorte auf die Carotinoidkonzentrationen abgeleitet werden. Der kleine Einfluss der Sorte lässt sich mit den geringen genetischen Unterschieden der beiden Sorten begründen. Die Sorte 'Rodelika' entstand durch Massenauslese aus der Sorte 'Rothild' (HENATSCH, 2002).

Im Vergleich der Probenjahre hinsichtlich des α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten (Abbildung 10) wird deutlich, dass in 2005 ein größerer Unterschied zwischen den Sorten bestand als in 2006. Die Düngungsstufen einer Sorte waren dabei aber gleich reif. Ebenso unterschieden sich unabhängig vom Probenjahr die Quotienten für die 'Rothild'-Proben nur wenig. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Möhren im Jahr 2005 nicht vollständig ausdifferenziert (reif) waren. Es lässt sich daraus vermuten, dass die Beeinflussung der Luteinkonzentration durch die Düngestufen reifeabhängig sein könnte, sich der Effekt des Anbaus auf die Luteinkonzentration also mit zunehmender Reife mehr manifestiert.

Im Ergebnis hat die Variation des Teilfaktors „Düngung“ einen signifikanten Einfluss auf die Luteinkonzentration der untersuchten Möhren aus ökologischem Anbau. Diese Variation (Differenzen des potentiellen Biomarkers Luteinkonzentration um bis zu 17 % TS bzw. 8 % FS) ist der Variation im Vergleich der Anbauverfahren gegenüberzustellen. Auch hier hat – wie bei den anderen untersuchten Proben – das Probenjahr den größten Einfluss auf die Carotinoidkonzentration. Die sich genetisch wenig unterscheidenden Sorten beeinflussen die Carotinoidkonzentration dagegen nur wenig.

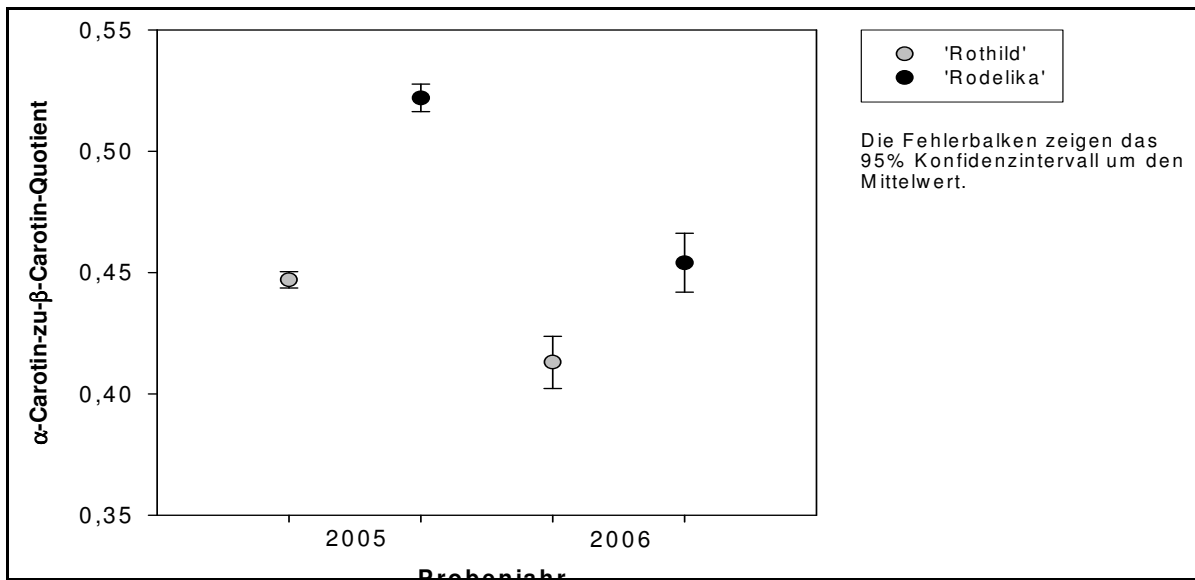


Abbildung 10 Vergleich der α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotienten der beiden Sorten und Probenjahre der UniKa-Möhrenproben.

5.2 Möhre – Polyphenole

Auf eine Wiedergabe einer ausführlichen deskriptiven Statistik wird an dieser Stelle (bei den Polyphenolen) verzichtet. Dies schien aufgrund der Vielzahl von Einzelstoffen, die im Rahmen der Auswertung der Polyphenolmuster herangezogen werden, zur Wahrung der Übersichtlichkeit geboten. Eine Dokumentierung erfolgt aber im Rahmen der statistischen Auswertung (siehe Anhang S0).

Weiterhin wurde die Darstellung der Differenzierung auf die wesentlichen Einzelstoffe beschränkt. Da das Ziel war, anhand der Konzentration dieser Einzelstoffe zwischen Anbauverfahren bzw. Düngungsstufen zu differenzieren, wurde nach den Einzelstoffen gesucht, die eine einheitliche Abhängigkeit vom Versuchsfaktor zeigten. Dafür wurden die Substanzen selektiert, bei denen sich die Konzentration dieser Einzelstoffe wiederholbar (über zwei Probenjahre) je Sorte **signifikant** zwischen den Probenpaaren unterschieden. Zudem sollte auch das Vorzeichen der Differenz der Konzentration dieser Einzelstoffe **konsistent** über beide Probenjahre sein.

5.2.1 Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: BfR – Proben

Zu Hypothese 1: Differenzierung im Paarvergleich

Nur bei einem Teil der untersuchten Polyphenole unterscheidet sich die Konzentration im Paarvergleich zwischen den Anbauverfahren. Diese Unterschiede sind bei einer noch geringeren Zahl über beide Jahre konsistent. Im Vergleich der Sorten 'Rodelika' und 'Nerac' gibt es keine Übereinstimmung hinsichtlich der konsistent und signifikant beeinflussten Einzelstoffe. Dies lässt wiederum darauf schließen, dass die Konzentration der phenolischen Stoffe stärker von Sorte und Anbaujahr (Klima etc.) beeinflusst wird als durch das Anbauverfahren. Tabelle 21 gibt einen Überblick über Einzelstoffe, bei denen eine konsistente und signifikante Beeinflussung durch das Anbauverfahren vorliegt.

Abbildung 11 illustriert dieses Phänomen. Bei beiden Sorten ist eine stärkere Differenzierung durch das Anbauverfahren im Probenjahr 2006 festzustellen. Während bei 'Rodelika' die Proben aus ökologischem Anbau überwiegend höhere Konzentrationen der Einzelstoffe gegenüber der konventionellen Variante aufweisen, ist bei 'Nerac' keine klare Richtung erkennbar. Insofern ist kein klarer Trend in der von BRANDT & MØLGAARD(2001) postulierten Weise erkennbar, dass Pflanzen aus ökologischem Anbau höhere Konzentrationen von sekundären Pflanzenstoffen aufweisen.

Tabelle 21 Übersicht, auf welche der phenolischen Einzelstoffe der BfR-Proben sich der Faktor „Anbau“ im Paarvergleich signifikant und konsistent über die Probenjahre auswirkt (aufgeteilt nach Sorte)

Sorte	Konzentration bezogen auf TS	p-Wert 2005 / 2006	Konzentration bezogen auf FS	p-Wert 2005 / 2006	
'Rodelika'	04_Unbekannt	--- / <0,001	04_Unbekannt	--- / < 0,001	
	05_4HBA	--- / <0,001	05_4HBA	0,029 / <0,001	
	06_CQA	<0,001 / ---	06_CQA	<0,001 / 0,018	
	07_5-CQA	0,003 / < 0,001	07_5-CQA	0,003 / <0,001	
	08_Unbekannt	--- / 0,003			
	12_CQA	--- / <0,001	12_CQA	--- / 0,005	
	13_CQA	--- / <0,001	13_CQA	--- / <0,001	
	14_CQA	--- / <0,001			
	15_CQA	--- / <0,001			
	16_CQA	--- / <0,001	16_CQA	--- / <0,001	
			17_Unbekannt	--- / 0,003	
	18_Unbekannt	<0,001 / <0,001	18_Unbekannt	<0,001 / <0,001	
	19_Unbekannt	<0,001 / <0,001	19_Unbekannt	<0,001 / <0,001	
	20_Unbekannt	0,001 / 0,020	20_Unbekannt	0,004 / 0,002	
	'Nerac'			01_Unbekannt	<0,001 / <0,001
				04_Unbekannt	0,025 / <0,001
		05_4-HBA	--- / <0,001	05_4-HBA	--- / <0,001
		07_5-CQA	--- / <0,001	07_5-CQA	--- / 0,004
		09_Unbekannt	<0,001 / <0,001	09_Unbekannt	<0,001 / <0,001
		10_Unbekannt	--- / <0,001	10_Unbekannt	--- / <0,001
12_CQA		0,005 / <0,001	12_CQA	0,005 / 0,050	
			13_CQA	0,026 / 0,038	
			14_CQA	0,041 / 0,042	
			15_CQA	0,026 / 0,035	
		16_CQA	0,011 / <0,001		
		19_Unbekannt	--- / 0,003		

Die Tabelle führt die Einzelstoffe auf, bei denen sich die Konzentration des jeweiligen Einzelstoffes in Abhängigkeit vom Anbauverfahren konsistent über die beiden Jahre und zumindest in einem Jahr signifikant unterscheidet. Zusätzlich wird der p-Wert eines Kruskal-Wallis-H-Tests auf paarweise Unterschiede für die beiden Probenjahre angegeben, sofern $p < 0,05$.

Die Einzelstoffe, die sich in beiden Jahren im Paarvergleich der Düngungsstufen signifikant und konsistent unterscheiden, sind grau unterlegt.

Auffällig waren **unsystematische** Unterschiede in den Streuungsmaßen einzelner Polyphenole zwischen den Jahren. Diese sind darauf zurückzuführen, dass bei den betreffenden Einzelstoffen eine große Variation zwischen den Feldwiederholungen auftrat. Diese war zum Teil auf eine einzelne Feldwiederholung zurückzuführen (illustriert in Abbildung 12). Die Probennahme und -aufbereitung wurden nach standardisierten Verfahren durchgeführt. Sie können daher nicht die Ursache der Unterschiede bei den Streuungsmaßen sein. Die Unterschiede können daher auf eine starke Beeinflussung der Konzentration der untersuchten Einzelstoffe durch Mikroeinflüsse¹ abgeleitet werden. Welcher Art diese Einflüsse sein könnten, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

¹ Das sind Einflüsse, die auf Ebene der Feldwiederholung einer Versuchsvariante wirken.

Aufgrund der beschriebenen Varianz einzelner Polyphenole zwischen den Feldwiederholungen lag keine Normalverteilung der Residuen für die Konzentration vor. Für die induktive Statistik wurden daher nichtparametrische Tests herangezogen.

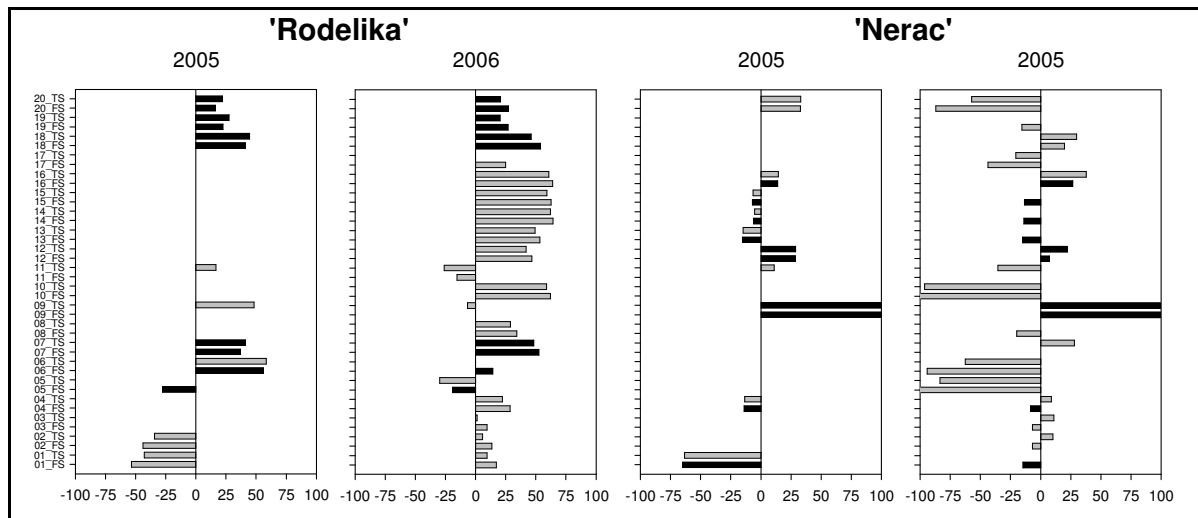


Abbildung 11 Vergleich der Differenzen im Paarvergleich der phenolischen Einzelstoffe der BfR-Möhrenproben

Legende zu Abbildung 11: Die Balken geben den Unterschied der relativen Konzentration im Paarvergleich in Prozent an, wobei die Variante „ökologischer Anbau“ jeweils zu 100 % gesetzt wurde. Werte größer Null auf der X-Achse zeigen damit für die entsprechende Komponente eine höhere Konzentration bei der ökologischen Variante. Auf der Y-Achse sind die Einzelkomponenten abgetragen wobei die laufende Nummer des Einzelstoffes gefolgt von „_TS“ für die auf die TS bezogene Konzentration bzw. „_FS“ für die auf die FS bezogene Konzentration vermerkt ist.

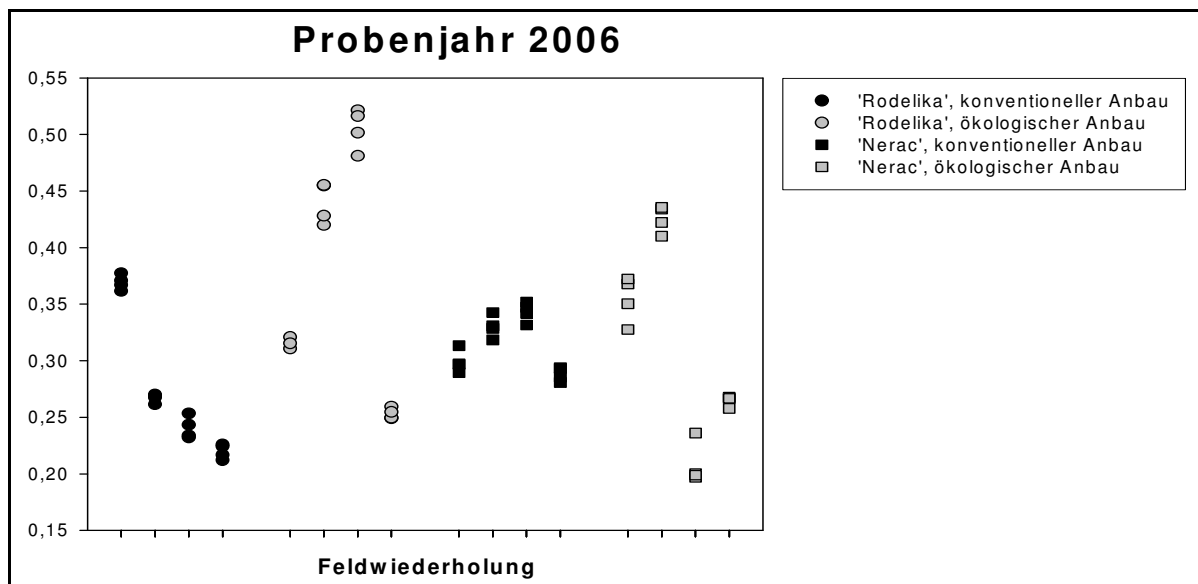


Abbildung 12 Illustration der Variation der phenolischen Einzelstoffe zwischen den Feldwiederholungen einer Variante, dargestellt am Beispiel des Einzelstoffes „8_Unbekannt“

Zu Hypothese 2: Einfluss der einzelner Faktoren des Versuchs auf die Konzentration der einzelnen Carotinoide

Wegen der nicht vorliegenden Normalverteilung der Residuen kam eine Anwendung des GLM für die Bestimmung der Stärke des Einflusses der nicht dem Anbauverfahren zuzuordnenden Teilfaktoren des Versuchs nicht in Frage. Um trotzdem Anhaltspunkte für den Einfluss dieser

Faktoren auf das Polyphenolmuster zu gewinnen, wurde die Diskriminanzanalyse als Tool herangezogen. Wie in Abschnitt 3.4.8 beschrieben, wurden die Proben mittels Diskriminanzanalyse nach einer sogenannten Dummyvariablen gruppiert, die alle untersuchten Faktorstufen beinhaltet (siehe Legende von Abbildung 13). Im Gegensatz zum GLM wird hier aber nicht die Wirkung auf einen Einzelstoff untersucht, sondern auf das gesamte Set von Messwerten (Polyphenolmuster).

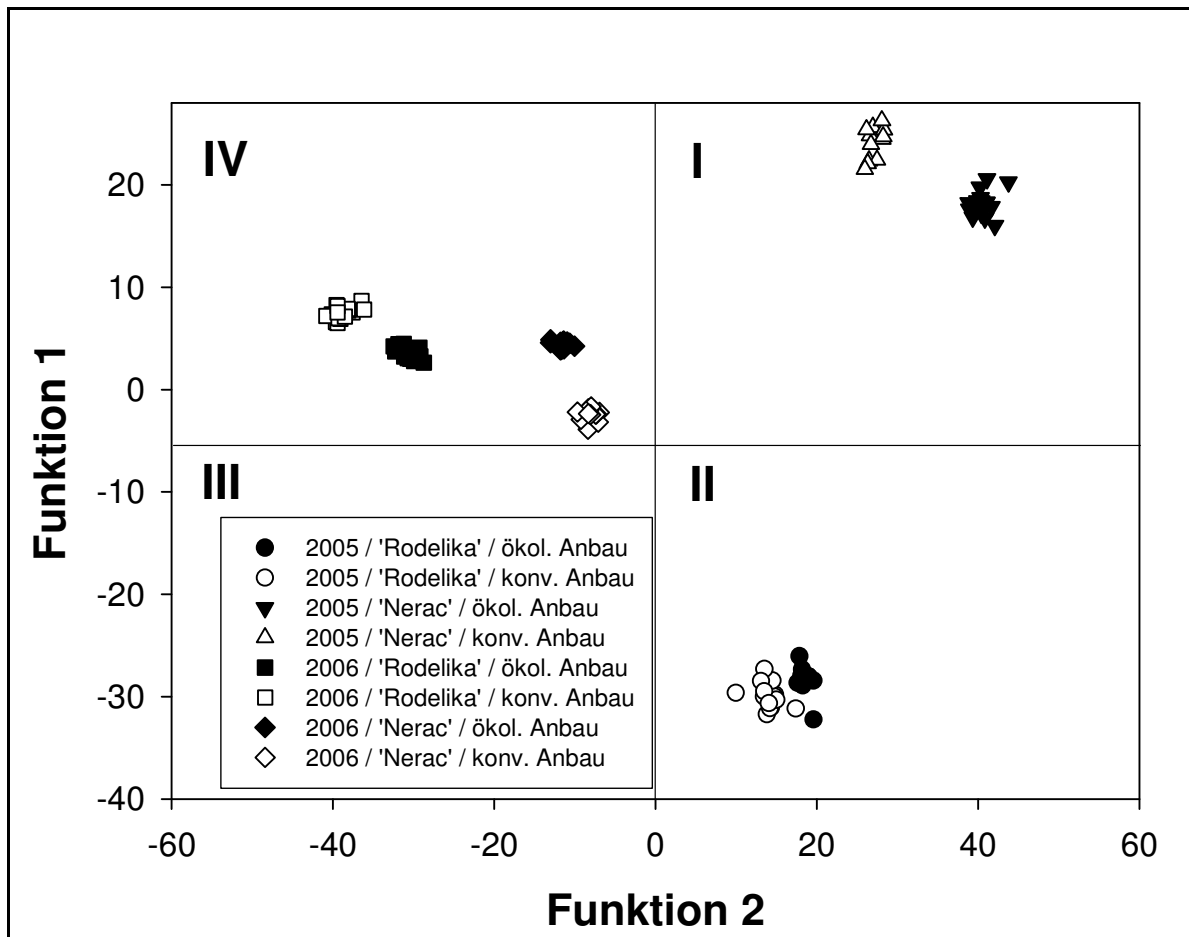


Abbildung 13 Einfluss der Versuchsfaktoren auf die Polyphenolkonzentrationen der BfR-Möhren. Grafische Darstellung einer Gruppierung mittels Diskriminanzanalyse (Gruppen siehe Legende)

In Abbildung 13 liegen die Proben des Jahres 2005 in zwei Quadranten (I und II), und zwar jede der beiden Sorten in einem der Quadranten. Dagegen konzentrieren sich die Proben des Jahres 2006 im IV. Quadranten, die Sorten liegen dichter beieinander, sind jedoch getrennt. Das Anbausystem hat den geringsten Einfluss auf die Polyphenolkonzentrationen (ablesbar im Abstand der Probenpaare). Zusammenfassend wirken die Faktoren in der Reihenfolge Probenjahr > Sorte > Anbau.

Zu Hypothese 3: Evaluation der Systematik der Beeinflussung durch das Anbauverfahren durch Klassifizierung der Proben

Es wurde festgestellt, dass sich die Konzentration einzelner Polyphenole im Paarvergleich über Jahre, nicht jedoch über Sorten hinweg signifikant und konsistent unterschied. Gleichzeitig wurde ein großer Einfluss des Probenjahres und der Sorte auf das Polyphenolmuster festgestellt. Um die Frage zu beantworten, ob eine Klassifizierung nach Anbau über Sorten und Jahre hinweg mittels des Polyphenolmusters möglich ist, wurde eine Diskriminanzanalyse

durchgeführt. Es wurde eine Gruppierung nach Anbausystem anhand der Konzentrationen aller gemessenen Polyphenole (FS und TS) als erklärende Variablen durchgeführt.

Die Proben konnten mittels Diskriminanzanalyse **vollständig** korrekt klassifiziert werden. Unter Einbezug nur der sich bei jeweils einer der Sorten konsistent und signifikant unterscheidenden Einzelstoffe wurde eine zu 97,5 % korrekte Klassifizierung ermittelt.

Die phenolischen Einzelstoffe 16_CQA (TS und FS), 15_CQA (TS), 01_Unbekannt (FS) gehen am stärksten gewichtet in die Diskriminanzfunktion ein. Diese Stoffe sind identisch mit den bei der Sorte 'Nerac' signifikant und konsistent durch das Anbauverfahren beeinflussten Polyphenolen.

Im Ergebnis kann gezeigt werden, dass mittels des Polyphenolmusters als einem Set von Messwerten offenbar der Einfluss von Sorte und Probenjahr so kompensiert wird, dass die im Vergleich dazu geringere Beeinflussung des Anbauverfahrens zur Klassifizierung aus den Daten „gefiltert“ werden kann. Ob dies auch an breiter variierenden Proben gelingt, soll anhand der in Folge beschriebenen Erzeugerproben geprüft werden.

5.2.2 Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben

Zu **Hypothese 1: Differenzierung im Paarvergleich**

Die nachfolgende Tabelle gibt zuerst wiederum eine Übersicht. Für die 'Narbonne'-Proben werden die phenolischen Einzelstoffe aufgeführt, die sich zwischen den Anbauverfahren signifikant unterscheiden. Für 'Nerac' wird dagegen gezeigt, welche der Einzelstoffe sich konsistent und signifikant über Standorte unterscheiden. Diese Differenzierung wird mit den 'Nerac'-Proben der BfR-Proben verglichen.

Tabelle 22 Übersicht über die konsistenten (nur 'Nerac') und signifikanten Einflüsse auf die ausgewerteten phenolischen Einzelstoffe bei den Erzeugerproben

Sorte	Konzentration bezogen auf TS	Übereinstimmung BfR		Konzentration bezogen auf FS	Übereinstimmung BfR	
		k & s	Vorzeichen		k & s	Vorzeichen
'Narbonne'	04_Unbekannt			04_Unbekannt		
	05_4-HBA			05_4-HBA		
	06_CQA			06_CQA		
	08_Unbekannt			08_Unbekannt		
	09_Unbekannt			09_Unbekannt		
'Nerac'	14_CQA	NEIN		14_CQA	NEIN	
	15_CQA	NEIN		15_CQA	JA	JA
	16_CQA	JA	NEIN	16_CQA	JA	NEIN
	17_Unbekannt	NEIN			NEIN	

Aufgeführt sind die Einzelstoffe, die sich signifikant ('Narbonne' und 'Nerac') und über alle Standorte konsistent (nur 'Nerac') im Paarvergleich auf Ebene der Anbauverfahren unterscheiden.

Abkürzungen:

„k&s“ = wird dieser Einzelstoff bei den BfR-Proben, Sorte 'Nerac', ebenfalls als konsistent und signifikant ausgewiesen?

„Vorzeichen“ = weist die Differenz der Konzentration im Paarvergleich dasselbe Vorzeichen bei den BfR- Und Erzeugerproben auf?

Die Aussagekraft der Tabelle 22 bezüglich der Sorte 'Narbonne' ist mangels Wiederholungen sehr eingeschränkt und soll daher hier nicht weiter Erwähnung finden. Bei 'Nerac' finden sich

insgesamt sieben Messgrößen bei denen standortübergreifend eine konsistente Beeinflussung durch das Anbauverfahren nachweisbar ist. Drei dieser Stoffe wurden auch bei den BfR-Proben konsistent und signifikant beeinflusst. Jedoch wird nur ein Einzelstoff auch gleichlautend beeinflusst (d.h. gleiches Vorzeichen der Paardifferenz).

Bei der Betrachtung der Carotinoide wurde ausgeführt, dass die BfR-Proben mit den Erzeugerproben nur bedingt vergleichbar sind. Die wurde mit Unterschieden bei Probenaufbereitung und Versuchsaufbau begründet. Die unterschiedliche Beeinflussung der Polyphenolkonzentrationen durch das Anbauverfahren könnte ebenfalls hierauf zurückzuführen sein.

Bei der Auswertung der Carotinoide der Erzeugerproben fielen die Probenpaare von den Standorten F und Y durch Anomalitäten auf. Daher wurde besonders bei diesen Probenpaaren auf Unterschiede zum Rest geachtet, was jedoch angesichts der wenigen zum Vergleich zur Verfügung stehenden Referenzproben (ebenfalls nur zwei Probenpaare) schwierig war. Unter dieser Einschränkung waren keines der Probenpaare von den Standorten F und Y hinsichtlich der Polyphenolkonzentration auffällig. Einzig der Einzelstoff „17_Unbekannt“ fiel durch eine besonders hohe Paardifferenz beim Probenpaar vom Standort F auf (siehe Abbildung 14). Die mangelnde Marktfähigkeit der Proben aus ökologischem Anbau vom Standort F hat insofern – außer möglicherweise beim Einzelstoff „17_Unbekannt“ – keinen erkennbaren Einfluss auf das Polyphenolmuster.

Bei den BfR-Proben wurden große Streubreiten einzelner phenolischer Stoffe bei einzelnen Feldwiederholungen gefunden. Analog dazu waren bei einzelnen phenolischen Stoffen bei den Erzeugerproben die Schwankungen zwischen den Standorten relativ groß. Die Schwankung an einem Standort wurde nicht geprüft, da je Betrieb nur eine repräsentative Mischprobe gezogen wurde.

Auch bei den Erzeugerproben kann wiederum nicht die von BRANDT & MØLGAARD postulierte Hypothese bestätigt werden, dass Proben aus ökologischem Anbau höhere Konzentrationen von sekundären Pflanzenstoffen aufweisen. Vielmehr sind auch hier überwiegend niedrigere Konzentrationen der untersuchten phenolischen Inhaltsstoffe bei den ökologischen gegenüber den konventionellen Proben im Paarvergleich zu finden (Abbildung 14).

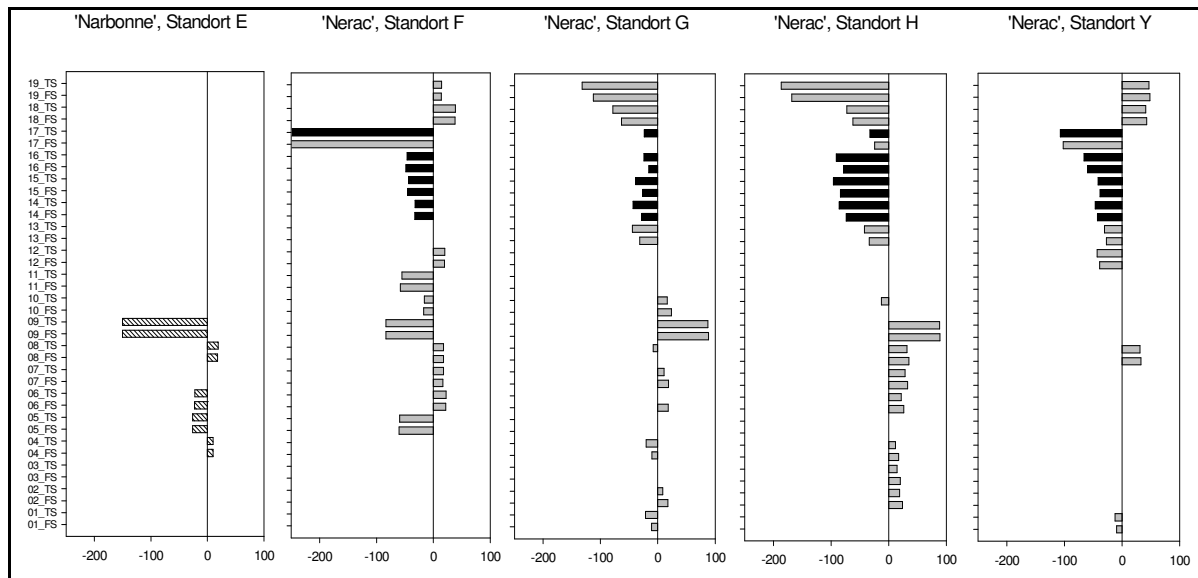


Abbildung 14 Vergleich der Differenzen im Paarvergleich der phenolischen Einzelstoffe der Erzeuger-Möhrenproben

Legende zu Abbildung 14: Die Darstellung dient nicht dem Vergleich auf einzelstofflicher Basis, sondern dem Mustervergleich. Die Balken geben den Unterschied der relativen Konzentration im Paarvergleich in Prozent an, wobei die Variante „-N“ jeweils zu 100 % gesetzt wurde. Werte größer Null auf der X-Achse zeigen damit für die entsprechende Komponente eine höhere Konzentration bei der ökologischen Variante. Auf der Y-Achse sind die Einzelkomponenten abgetragen, wobei die laufende Nummer des Einzelstoffes gefolgt von „_TS“ für die auf die TS bezogene Konzentration bzw. „_FS“ für die auf die FS bezogene Konzentration vermerkt ist.

Zu Hypothese 2: Einfluss der einzelnen Faktoren des Versuchs auf die Konzentration der einzelnen Carotinoide

Anhaltspunkte für den Einfluss der Faktoren wurden wiederum mittels Diskriminanzanalyse (Klassifizierung nach Faktorkombination Sorte x Standort x Anbau) gesucht, da auch hier keine Normalverteilung der Residuen gegeben war. Das Ergebnis dieser Analyse zeigt Abbildung 15. Im Gegensatz zu den BfR-Proben hat die Sorte einen relativ geringen Einfluss auf das Polyphenolmuster. Hierbei ist aber zu beachten, dass andere Sorten miteinander verglichen wurden und der Faktor Probenjahr nicht untersucht wurde. Zusätzlich tritt als neuer Faktor die Variation des Standortes in Erscheinung.

Der Abstand der Gruppenzentroiden¹ der Probenpaare ist unterschiedlich groß. Dies stützt die Annahme großer Unterschiede des Standorteinflusses – analog zum postulierten starken Standortunterschied im Mikrobereich bei den BfR-Proben. Bei der Sorte 'Narbonne' ist dieser Abstand am geringsten, was aber mangels Wiederholung nicht auf die Sorte zurückzuführen ist. Erkennbar ist hier eine Trennung der Anbauverfahren bei den 'Nerac'-Proben über die Diskriminanzfunktion 1 in der Weise, dass die Proben aus ökologischem Anbau im Paarvergleich kleinere Funktionswerte aufweisen als ihre Pendants aus konventionellem

¹ Die Gruppenzentroiden sind in Abbildung 15 nicht dargestellt, da diese die Übersichtlichkeit der Grafik verschlechtern würden.

Anbau. Für die hier untersuchten Proben der Sorte 'Nerac' ist insofern der Einfluss von Standort¹ und Anbau etwa gleich groß.

Für die Sorte 'Narbonne' ist eine Trennung durch das Anbauverfahren durch die Diskriminanzfunktion 2 erkennbar. Dies passt zu der bei den BfR-Proben gefundenen sortenabhängig unterschiedlichen Differenzierung der Polyphenolmuster durch den Anbau.

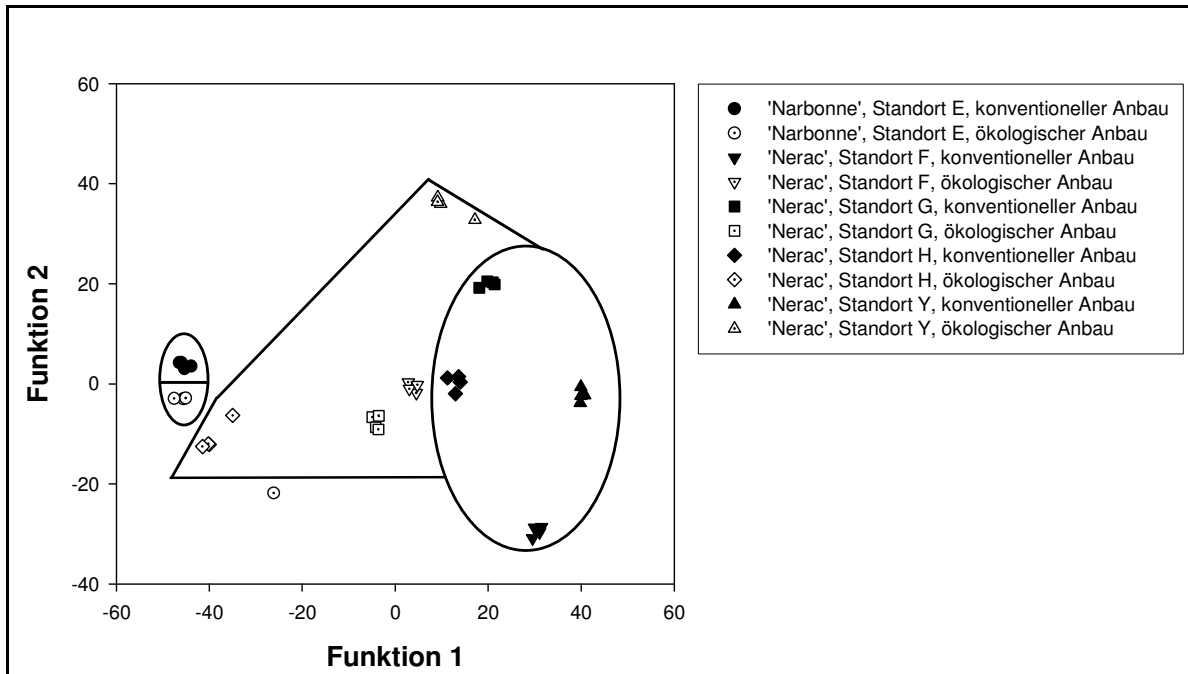


Abbildung 15 Grafische Darstellung der Funktionswerte der ersten und zweiten Diskriminanzfunktion aus einer Diskriminanzanalyse der ausgewerteten Polyphenole der Erzeugerproben gruppiert nach der Kombination aller Versuchsfaktoren

Zu Hypothese 3: Evaluation der Systematik der Beeinflussung durch das Anbauverfahren durch Klassifizierung der Proben

Die Klassifizierung wurde wiederum mittels einer Diskriminanzanalyse durchgeführt. Als Gruppierungsvariable wurde das Anbauverfahren eingesetzt. Alle Messgrößen wurden in die Analyse einbezogen.

Analog zu den Carotinoiden wurde die Diskriminanzanalyse zuerst nur für die Proben von den Standorten G, H und Y durchgeführt. Diese Proben wurden zu 100 % richtig klassifiziert. Hinsichtlich der Probe F war – im Gegensatz zu den Carotinoiden – bei den Polyphenolen kein eindeutiger systematischer Unterschied aufgrund der nicht marktfähigen Qualität der Proben aus dem ökologischen Betrieb festzustellen. Die zu gruppierenden Standorte wurde daher um dieses Betriebspaar erweitert und eine zweite Diskriminanzanalyse durchgeführt. Auch für das so erweiterte Probenspektrum war eine zu 100% korrekte Klassifizierung möglich.

Abschließenden wurden auch die 'Narbonne'-Proben mit in die Diskriminanzanalyse einbezogen. Im Ergebnis konnten durch die Diskriminanzanalyse fast alle Proben klassifiziert

¹ Zu beachten ist weiterhin, dass auch im Faktor Standort eine anbauverfahrensbezogene Komponente enthalten ist. Die Betriebe an den einzelnen Standorten produzierten – abgesehen von der Einhaltung der EU-Ökoverordnung – nicht nach denselben Verfahren. Daher ist davon auszugehen, dass auch zwischen den Betrieben **eines** Anbauverfahrens Unterschiede bestanden (z.B. im Zeitpunkt bestimmter Kulturmaßnahmen).

werden (97,5 % richtige Klassifizierung). Dieses Ergebnis ist wegen des eingeschränkten Probenumfangs hinsichtlich der Sorte 'Narbonne' nur begrenzt aussagefähig.

Die Diskriminanzfunktion wurde ausschließlich aufgrund der Konzentrationen bezogen auf die TS berechnet, da die auf FS bezogenen Messwerte den Toleranztest nicht erfüllten. Die Wichtung der einzelnen phenolischen Komponenten in der Diskriminanzfunktion unterscheidet sich wiederum von den vorhergehenden Probenensembles. Hier ist die Komponente mit der laufenden Nummer 17 besonders stark gewichtet. Ebenfalls stark gewichtet sind jedoch – wie bei den BfR-Proben – die CQA-Isomere mit den Nummer 15 und 16. Dies könnte darauf hindeuten, dass das Anbausystem besonders auf die Konzentration dieser Einzelstoffe wirkt.

Im Ergebnis ist eine Klassifizierung nach Anbausystem für eine Sorte auch über mehrere Standorte und Sorten anhand der Polyphenolkonzentration der Proben möglich. Eine über das Erzeuger-Probenensemble hinausgehende *cross-validation* der Klassifizierung an den BfR-Proben erschien aufgrund der unterschiedlichen Probennahme und -aufbereitung als nicht sinnvoll.

5.2.3 Variation innerhalb eines Anbauverfahrens: UniKa – Proben

Die UniKa-Proben wurden hier wiederum mit dem Ziel untersucht, ergänzende Informationen für **Hypothese 2** zu erhalten.

Paarvergleich

Eine Übersicht, welche der ausgewerteten Polyphenole sich konsistent über die Probenjahre und signifikant zwischen den Düngungsstufen unterscheiden, gibt die folgende Tabelle.

Tabelle 23 Übersicht, auf welche der phenolischen Einzelstoffe sich der Faktor „Düngung“ konsistent über die Probenjahre auswirkt (aufgeteilt nach Sorte)

Sorte	Konzentration bezogen auf TS	p-Wert 2005 / 2006	Konzentration bezogen auf FS	p-Wert 2005 / 2006
'Rothild'	04_Unbekannt	(0,016 / 0,018)		
	11_Unbekannt	(0,006 / ---)		
'Rodelika'	04_Unbekannt	(0,018 / 0,049)		
	06_CQA	(--- / 0,011)	06_CQA	(0,025 / 0,016)
	07_5-CQA	(0,004 / ---)	07_5-CQA	(0,004 / ---)
			08_Unbekannt	(0,027 / <0,001)
			15_CQA	(--- / 0,001)

Die Tabelle führt die Einzelstoffe auf, bei denen sich die Konzentration des jeweiligen Einzelstoffes in Abhängigkeit von der Düngungsstufe konsistent über die beiden Jahre und zumindest in einem Jahr signifikant unterscheidet. Zusätzlich wird der p-Wert eines Kruskal-Wallis-H-Tests auf paarweise Unterschiede für die beiden Probenjahre angegeben, sofern $p < 0,05$.

Die Einzelstoffe, die sich in beiden Jahren im Paarvergleich der Düngungsstufen signifikant und konsistent unterscheiden sind grau unterlegt.

Nur wenige Einzelstoffe unterscheiden sich signifikant zwischen den Düngungsstufen. Dies steht im Gegensatz zu den anderen beiden Versuchen, die Anbauverfahren miteinander verglichen. Allein der phenolische Einzelstoff mit der Bezeichnung „04_Unbekannt“ unterscheidet sich konsistent über Sorten und Jahre und signifikant zwischen den Düngungsstufen. Die Konzentration wird allerdings durch die Düngungsstufe je nach Sorte unterschiedlich beeinflusst ('Rothild': $-N > +N$; 'Rodelika': $-N < +N$). Auch beeinflussen Sorte und Probenjahr den Betrag des Konzentrationsunterschiedes. Ein konsistenter und signifikanter Einfluss zeigt sich bei einem Stoff ('Rothild') bzw. drei Stoffen ('Rodelika'). Keiner dieser phenolischen Einzelstoffe wird bei **beiden** Sorten signifikant und konsistent beeinflusst. Wie bei den anderen beiden Probenensembles wird das Polyphenolmuster sortenabhängig durch den anbaubezogenen Versuchsfaktor (hier Düngung) beeinflusst.

In der Definition des ökologischen Anbaus wurde dieser vom konventionellen Anbau so abgegrenzt, dass sich zwischen den Anbauverfahren **mehrere** Teilfaktoren hinsichtlich ihrer Intensität unterscheiden. Bei den UniKa-Proben wurde gegenüber den BfR- und Erzeugerproben eine reduzierte Anzahl konsistent und signifikant beeinflusster Einzelstoffe gefunden. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Differenzierung der Polyphenolmuster mit zunehmender Anzahl und Intensität der sich unterscheidenden Teilfaktoren des Anbauverfahrens ebenfalls steigt. Die Versuche sind aber wegen der unterschiedlichen Standorte und teilweise unterschiedlichen Sorten nur bedingt vergleichbar.

Weiterhin zeigen sich bei der Sorte 'Rodelika' im Vergleich zur 'Rothild' an mehr Einzelstoffen zumindest partiell signifikante und über die Probenjahre konsistente Unterschiede. Insgesamt

sind die die Paarunterschiede bei 'Rodelika' kleiner als bei 'Rothild'. Die Vorzeichen und Beträge der Unterschiede unterscheiden sich deutlich zwischen den Jahren (Abbildung 16).

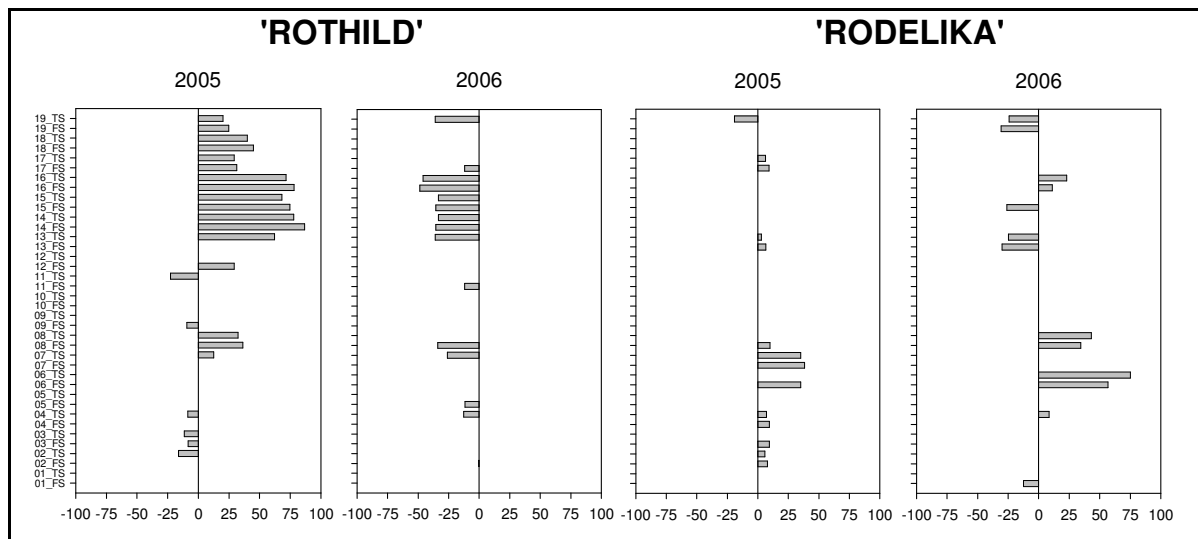


Abbildung 16 Vergleich der Differenzen im Paarvergleich der phenolischen Einzelstoffe der UniKa-Möhrenproben

Legende zu Abbildung 16: Die Balken geben den Unterschied der relativen Konzentration im Paarvergleich in Prozent an, wobei die Variante „-N“ jeweils zu 100 % gesetzt wurde. Auf der Y-Achse sind die Einzelkomponenten abgetragen, wobei die laufende Nummer des Einzelstoffes gefolgt von „_TS“ für die auf die TS bezogene Konzentration bzw. „_FS“ für die auf die FS bezogene Konzentration vermerkt ist.

Keiner der signifikant und konsistent beeinflussten Einzelstoffe zeigt die Differenzierung sowohl bei Bezug der Konzentration auf Trockenmasse als auch auf Frischsubstanz. Die statistische Analyse dieser beiden Ausprägungen der Konzentration eines Einzelstoffes ist insofern sinnvoll.

Abschätzung des Einflusses der Versuchsfaktoren

Wie bei den Carotinoiden bereits erläutert, sind die Probenjahre der UniKa-Proben aufgrund der unterschiedlichen Probennahmen nur bedingt vergleichbar. Aufgrund der Vielzahl von Messgrößen ist eine Abschätzung des Einflusses anhand der deskriptiven Statistik – wie bei den Carotinoiden vorgenommen – sehr schwierig. Deshalb wurde – trotz der nicht vergleichbaren Probennahme – auf die Diskriminanzanalyse als Tool zum Abschätzen des Faktoreinflusses zurückgegriffen.

Die Abbildung 17 zeigt die Gruppierung anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen. Die Proben des Jahres 2006 (II. Quadrant) liegen relativ nahe zueinander. Anders die Proben des Jahres 2005 bei denen die 'Rothild'-Proben (III. Quadrant) und die 'Rodelika'-Proben (IV. Quadrant) stärker voneinander abgegrenzt werden. Dies deutet auf einen großen Einfluss des Probenjahres hin, wie er auch bei den BfR-Proben gefunden wurde. Die Distanzen zwischen den Faktoren Sorte und Anbau sind zwischen den Probenjahren aufgrund der unterschiedlichen Probennahme nicht vergleichbar.

Im Probenjahr 2005 ist der Einfluss der Sorte etwa gleich groß wie der Einfluss des Probenjahres. Die Sortenunterschiede im Probenjahr 2006 sind deutlich geringer als im Probenjahr 2005. Dies ist aber nicht allein auf einen Einfluss der Probenjahre zurückzuführen. Vielmehr ist dies ein Effekt der Variation der Feldwiederholungen. Die Düngungsstufe hat

einen sortenabhängig unterschiedlichen Einfluss. Während für die Sorte 'Rothild' für beide Probenjahre eine deutliche Trennung der Proben auf Ebene des Anbaus in Abbildung 17 zu erkennen ist, ist dies für 'Rodelika' nur im Probenjahr 2005 der Fall.

Der Einfluss der untersuchten Faktoren auf das Polyphenolmuster ist nicht abschließend einschätzbar, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass das Probenjahr den größten Einfluss hat.

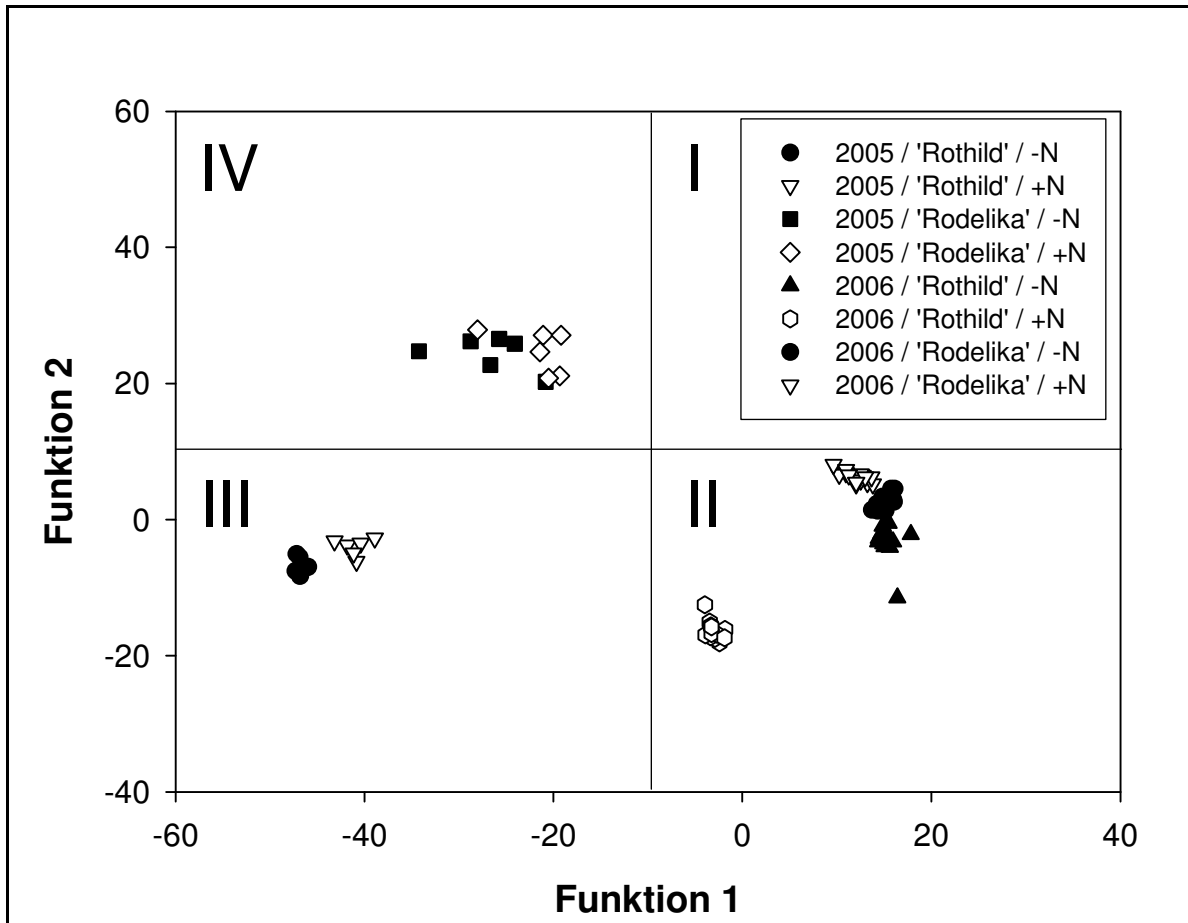


Abbildung 17 Grafische Darstellung der Funktionswerte der ersten und zweiten Diskriminanzfunktion aus einer Diskriminanzanalyse der ausgewerteten Polyphenole der UniKa-Proben gruppiert nach der Kombination aller Versuchsfaktoren

5.3 Weizen – Xanthophylle

5.3.1 Vergleich mehrerer Anbauverfahren an einem Standort: DOK-Weizen

Mit dem Material aus dem DOK-Versuch können Weichweizenproben, die aus insgesamt fünf Versuchsvarianten/Anbauverfahren stammen, miteinander verglichen werden. Zwei dieser Varianten entsprechen den Richtlinien des ökologischen Landbaus. Diese Varianten unterteilen sich in eine organisch-biologische (O2) und eine biologisch-dynamische Variante (D2). Weitere zwei Varianten stellen konventionelle Verfahren dar. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der Düngung mit organischem Dünger/Mist (K2) bzw. rein mineralischem Dünger (M). Weiterhin wird eine ungedüngte Variante (N) in den Vergleich einbezogen. Da bei dieser Variante keinerlei Düngung über einen längeren Zeitraum vorgenommen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Nährstoffverfügbarkeit bei dieser Variante in einem subnormalen bzw. für normale Anbauverfahren untypischen Bereich befindet. Die Variante bildet insofern ein Extrem ab und repräsentiert kein Produktionsverfahren. Durch einen Sortenwechsel von 2005 auf 2006 sind die Ergebnisse zwischen den Probenjahren nur eingeschränkt vergleichbar.

Zu Hypothese 1: Differenzierung im Paarvergleich

Die Konzentrationen liegen – mit Ausnahme der N-Variante - im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte. Die Zeaxanthinkonzentration macht rund 10 % ('Titlis') bzw. 20 % ('Runal') der Luteinkonzentration aus. Die einem Anbauverfahren zugeordneten Varianten unterscheiden sich nicht signifikant. Auch ist keine durchgehend signifikante Trennung der einzelnen Varianten und Anbauverfahren möglich. Die Differenzierung der Proben durch die auf die TS bzw. auf die FS bezogene Konzentration unterscheidet sich nicht (vgl. Tabelle 25). Nur die Proben des Erntejahres 2005 werden anhand der Zeaxanthinkonzentration auf Ebene der Anbauverfahren differenziert. Für die Luteinkonzentration ergibt sich das Umgekehrte, indem die Proben des Anbaujahres 2006, nicht jedoch die des Anbaujahres 2005 nach Anbau (auf Ebene der Varianten) differenziert werden (Abbildung 18). Dabei kann nicht abschließend geklärt werden, ob dies auf die unterschiedlichen Sorten oder den Einfluss des Probenjahres zurückzuführen ist.

In beiden Jahren unterscheidet sich die Luteinkonzentration der Proben auf Ebene des Anbauverfahrens signifikant, wenn die einem Anbauverfahren zugehörigen Varianten zusammengefasst werden (Tabelle 24).

Die Luteinkonzentration differenziert insofern die DOK-Proben auf Ebene des Anbaus (ökologisch versus konventionell). Gleichzeitig ist die Differenz zwischen den Proben so klein, dass eine hohe Zahl an Probenwiederholungen nötig ist, um die Differenz statistisch abzusichern.

Tabelle 24 Deskriptiver Paarvergleich der DOK-Proben

Probe		Lutein ^a	Zeaxanthin ^a
Erntejahr 2005, Sorte 'Titlis'			
N	TS:	2,2 ± 0,18	0,23 ± 0,010
	FS:	2,0 ± 0,16	0,20 ± 0,008
D2	TS:	1,7 ± 0,14	0,20 ± 0,030
	FS:	1,5 ± 0,13	0,17 ± 0,027
O2	TS:	1,7 ± 0,10	0,20 ± 0,015
	FS:	1,5 ± 0,08	0,17 ± 0,013
D2 + O2 (ökolog. Varianten)	TS:	1,7 ± 0,12	0,20 ± 0,023
	FS:	1,5 ± 0,10	0,17 ± 0,021
K2	TS:	1,6 ± 0,08	0,18 ± 0,013
	FS:	1,4 ± 0,07	0,16 ± 0,012
M	TS:	1,6 ± 0,14	0,18 ± 0,018
	FS:	1,4 ± 0,12	0,16 ± 0,016
K2 + M (konvent. Varianten)	TS:	1,6 ± 0,11	0,18 ± 0,015
	FS:	1,4 ± 0,09	0,16 ± 0,014
Erntejahr 2006, Sorte 'Runal'			
N	TS:	1,8 ± 0,05	0,34 ± 0,018
	FS:	1,6 ± 0,05	0,31 ± 0,017
D2	TS:	1,5 ± 0,12	0,29 ± 0,016
	FS:	1,4 ± 0,10	0,26 ± 0,015
O2	TS:	1,6 ± 0,07	0,31 ± 0,025
	FS:	1,5 ± 0,06	0,28 ± 0,022
D2 + O2 (ökolog. Varianten)	TS:	1,6 ± 0,10	0,30 ± 0,024
	FS:	1,4 ± 0,09	0,27 ± 0,022
K2	TS:	1,4 ± 0,04	0,31 ± 0,022
	FS:	1,2 ± 0,03	0,28 ± 0,019
M	TS:	1,4 ± 0,15	0,32 ± 0,030
	FS:	1,2 ± 0,13	0,29 ± 0,027
K2 + M (konvent. Varianten)	TS:	1,3 ± 0,11	0,32 ± 0,026
	FS:	1,2 ± 0,10	0,29 ± 0,024

Die Stichprobengröße betrug $N = 16$. Die konventionellen bzw. ökologischen Varianten wurden so zusammengefasst, als wären die jeweiligen Feldwiederholungen/Messwerte statistisch gleichwertig. Insofern beträgt die Stichprobengröße für die zusammengefassten Varianten $N = 32$.

^a Die Konzentration ist in $\mu\text{g g}^{-1}$ jeweils bezogen auf die Frischsubstanz (FS) bzw. Trockensubstanz (TS) angegeben.

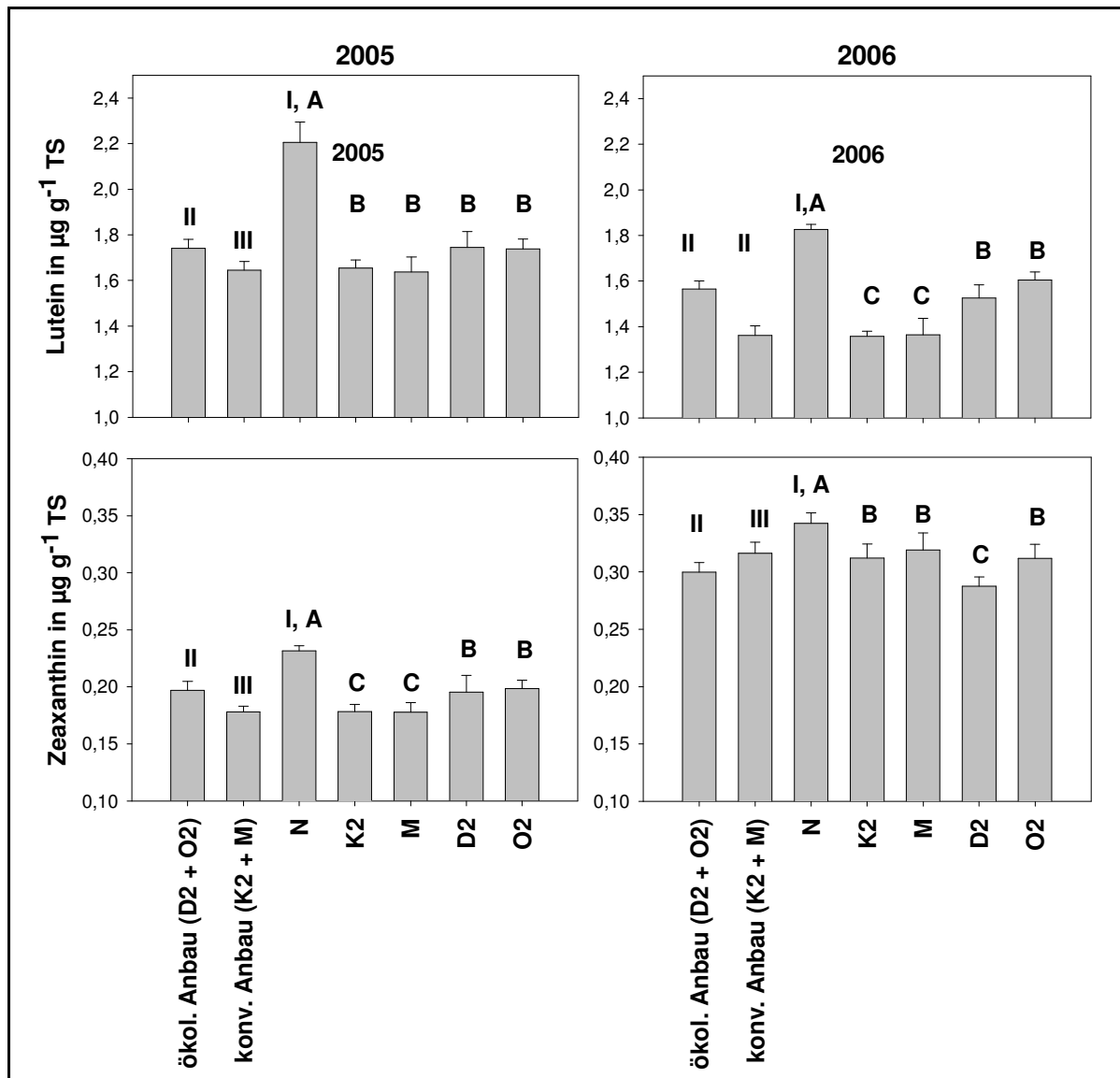


Abbildung 18 Vergleich der auf die TS bezogenen Konzentrationen von Lutein und Zeaxanthin der DOK-Proben, aufgeteilt nach Probenjahren

Legende zu den Abbildungen 18: Dargestellt ist der Vergleich der nach Anbau zusammengefassten Varianten (ökologischer, konventioneller Anbau und N-Variante, römische Zahlen) und der einzelnen Varianten (Buchstaben). Unterschiedliche römische Zahlen bzw. Buchstaben über den jeweiligen Kategorien zeigen eine auf dem Niveau $\alpha=5\%$ signifikante Differenz zwischen den entsprechenden Varianten (Tukey-B-Test).

Zu Hypothese 2: Einfluss der Teilfaktoren des Versuchs auf die Konzentration der einzelnen Xanthophylle

Das für das GLM wird angewendete Modell wird in Anlage S05 beschrieben. Die Ergebnisse der Analyse mit dem GLM sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25 Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der DOK-Weizenproben (mit allen Versuchsvarianten bzw. den auf Ebene der Anbauverfahren zusammengefassten Varianten)

	Jahr/Sorte	Versuchsfaktor	Wechselwirkung Jahr/Sorte* Anbaussystem
Versuchsfaktor = DOK-Variante (N, K2, M, D2, O2)			
Lutein TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,571$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,734$	p = 0,001 $\eta^2 = 0,120$
Lutein FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,484$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,743$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,126$
Zeaxanthin TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,897$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,401$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,161$
Zeaxanthin FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,907$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,405$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,163$
Versuchsfaktor = Anbau (N, konventioneller Anbau [K2 + M], ökologischer Anbau [D2 + O2])			
Lutein TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,576$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,728$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,104$
Lutein FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,499$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,736$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,112$
Zeaxanthin TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,877$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,364$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,132$
Zeaxanthin FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,889$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,366$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,134$

Die grau hinterlegten Tabellenzellen weisen den jeweils größten signifikanten Einfluss eines Faktors / einer Wechselwirkung auf die Konzentration des jeweiligen Xanthophylls aus.

Alle in das GLM einbezogenen Teilfaktoren wirken signifikant auf die Xanthophyllkonzentration. Dabei wirkt der Faktor Jahr/Sorte bei der Zeaxanthinkonzentration am stärksten, bei der Luteinkonzentration dagegen der Anbau. Die beiden Varianten des GLM unterscheiden sich diesbezüglich nicht. Der nichtadditive Effekt von Jahr/Sorte und Versuchsfaktor im Vergleich zu den Wirkungen der Einzelfaktoren ist gering.

Zu Hypothese 3: Evaluation der Systematik der Beeinflussung durch das Anbauverfahren durch Klassifizierung der Proben

Die Klassifizierung wurde aufgrund der unterschiedlichen Sorten in den beiden Erntejahren für jedes Jahr separat durchgeführt. Dabei werden nur die auf TS bezogenen Konzentrationen einbezogen, da sich diese hinsichtlich der Differenzierung nicht von den auf FS bezogenen Konzentrationen unterscheiden. Die Klassifizierung erfolgt nach den auf Ebene des Anbaus zusammengefassten Proben (Gruppierung nach „ökologischer Anbau“ versus „konventioneller Anbau“). Die N-Variante wird nicht als eigene Gruppe in die Klassifizierung mit einbezogen, da sie subnormale Anbaubedingungen repräsentiert. Sie wurde aber anhand der ermittelten Diskriminanzfunktion zu einem der beiden Anbauverfahren gruppiert.

Die Proben des Jahres 2005 werden zu 63 %, die des Jahres 2006 zu 92 % richtig klassifiziert. Abbildung 19 zeigt, dass dabei der Anteil richtig klassifizierter Messwerte im Jahr 2005 bei den ökologischen Varianten des Jahres 2005 kleiner als bei den konventionellen Varianten ist. Dies liegt an einer überwiegenden Zuordnung der Proben aus der Variante D2 zu den Proben aus konventionellem Anbau.

In 2006 sind die Messwerte aus beiden Anbauverfahren etwa zu gleichen Anteilen richtig klassifiziert. Der Einfluss des Anbauverfahrens auf die Xanthophyllkonzentration ist insofern sorten- und/oder jahresabhängig unterschiedlich groß.

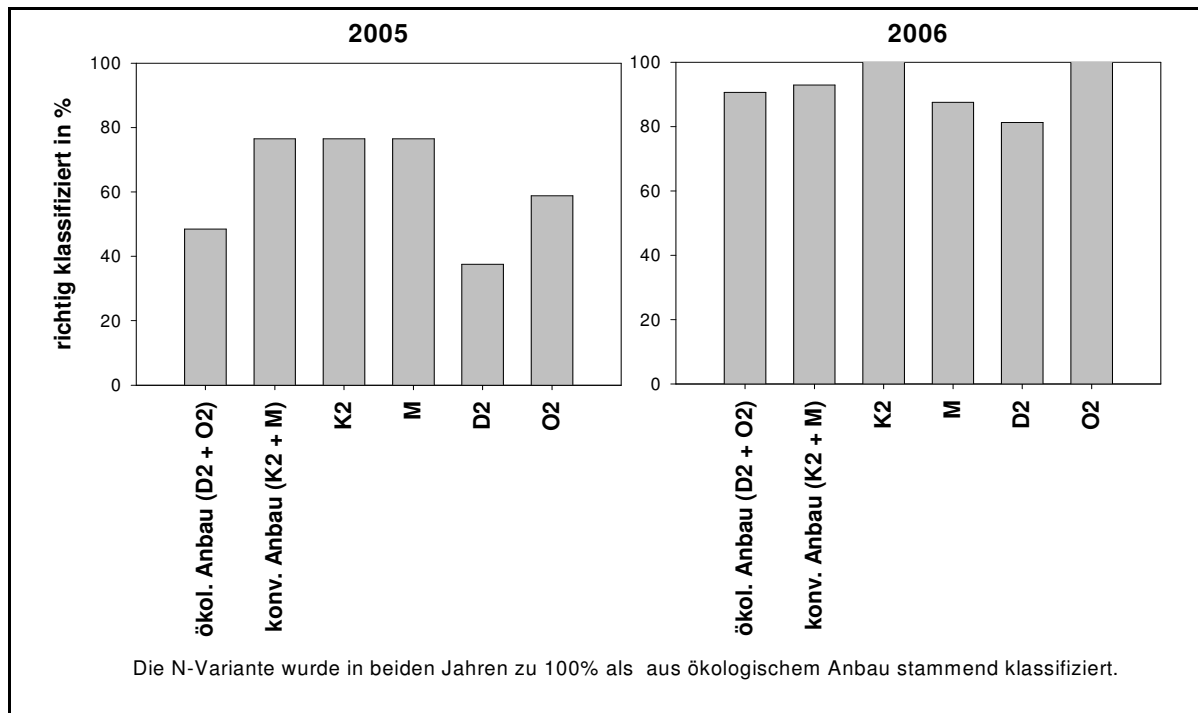


Abbildung 19 Ergebnis der Diskriminanzanalyse: Anteil der durch die Diskriminanzanalyse richtig klassifizierten Fälle je Anbauverfahren. Aufgeteilt nach DOK-Variante für die beiden Jahre 2005 und 2006

Zusammenfassend war ein systematischer Einfluss auf die Xanthophyllkonzentration durch das Anbauverfahren feststellbar. Das Anbauverfahren wirkte in der Weise, dass Proben aus ökologischem Anbau höhere Luteinkonzentrationen aufwiesen, als Proben aus konventionellem Anbau. Die Variation der Lutein- und Zeaxanthinkonzentration innerhalb der Anbauverfahren im Vergleich zur Variation zwischen den Anbauverfahren war insbesondere im Erntejahr 2005 zu groß, um eine vollständige Klassifizierung der Messwerte nach Anbau zu ermöglichen.

5.3.2 Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: MASCOT-Proben

Die Proben variieren hinsichtlich der Faktoren Anbauverfahren (ökologischer und konventioneller Anbau) und Weizenart (*Triticum aestivum* L. [Abkürzung TA] und *Triticum durum* L. [Abkürzung TD]). Sie stammen – im Gegensatz zu den anderen untersuchten Probenensembles – aus mediterranem bzw. subtropischem Klima (Pisa, Italien). Es handelt sich um Material aus einem in drei Blöcken randomisiert angelegten Feldversuch. Es wurde Material aus den Erntejahren 2005 und 2006 untersucht. Wegen der Blockung des Versuches sind die Anbauverfahren auf Ebene der Blöcke und der Block in die Analyse mit dem GLM einzubeziehen und zu vergleichen.

Zu Hypothese 1: Differenzierung im Paarvergleich

Bei den **Weichweizenproben** gibt es keine über alle Blöcke signifikanten Unterschiede der Xanthophyllkonzentration. Die Unterschiede zwischen den Blöcken sind etwa gleich hoch wie die Unterschiede zwischen den Anbauvarianten (Δc_{Lutein} 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ bis 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$). Die Proben weisen in beiden Jahren etwa gleiche Lutein- und Zeaxanthinkonzentrationen auf. In der Tendenz weisen die Proben aus ökologischem Anbau höhere Luteinkonzentrationen auf als die aus konventionellem Anbau (in beiden Probenjahren zwei von drei Blöcken). Dies stimmt mit dem bei den DOK-Proben beobachteten Effekt überein.

Bei den **Hartweizenproben** sind die Unterschiede der Xanthophyllkonzentration ebenfalls nicht durchgehend signifikant. Nur im zweiten Jahr kann in der Tendenz eine niedrigere Xanthophyllkonzentration (Lutein und Zeaxanthin) bei den ökologischen Anbauvarianten (zwei von drei Blöcken) festgestellt werden. Dies ist ein zum Weichweizen inverses Verhalten. Auch hier sind die Differenzen zwischen den Blöcken etwa gleich groß zu den Differenzen zwischen den Anbauvarianten. Auffällig in beiden Anbaujahren ist, dass die Luteinkonzentration der konventionellen Anbauvarianten zwischen den Blöcken stärker schwankt als die der ökologischen Varianten.

Tabelle 26 Paarvergleich der MASCOT-Proben (*Triticum aestivum* L.)

Probe ^a		Lutein ^b	Zeaxanthin ^b
Erntejahr 2005			
Block 1, Ö	TS:	1,2 ± 0,01	0,19 ± 0,008
	FS:	1,0 ± 0,01	0,16 ± 0,009
Block 1, K	TS:	1,1 ± 0,04	0,25 ± 0,007
	FS:	0,9 ± 0,04	0,21 ± 0,008
Differenz TS / FS ^c		8,3 / 10,0	-31,5 / -37,5
p-Wert		< 0,001 / < 0,001	< 0,001 / < 0,001
Block 2, Ö	TS:	1,2 ± 0,01	0,24 ± 0,011
	FS:	1,0 ± 0,02	0,20 ± 0,013
Block 2, K	TS:	1,2 ± 0,02	0,21 ± 0,007
	FS:	1,0 ± 0,03	0,18 ± 0,006
Differenz TS / FS ^c		-- / --	12,5 / 10,0
p-Wert		0,094 / 0,094	0,024 / 0,024
Block 3, Ö	TS:	1,3 ± 0,03	0,26 ± 0,010
	FS:	1,1 ± 0,02	0,22 ± 0,008
Block 3, K	TS:	1,2 ± 0,03	0,26 ± 0,014
	FS:	1,0 ± 0,04	0,22 ± 0,012
Differenz TS / FS ^c		7,7 / 9,1	-- / --
p-Wert		0,011 / 0,011	0,909 / 0,909
Erntejahr 2006			
Block 1, Ö	TS:	1,2 ± 0,02	0,23 ± 0,003
	FS:	1,1 ± 0,02	0,21 ± 0,004
Block 1, K	TS:	1,2 ± 0,04	0,28 ± 0,013
	FS:	1,1 ± 0,03	0,25 ± 0,012
Differenz TS / FS ^c		-- / --	-21,7 / -19,0
p-Wert		0,835 / 0,615	0,001 / 0,001
Block 2, Ö	TS:	1,4 ± 0,02	0,27 ± 0,018
	FS:	1,2 ± 0,02	0,24 ± 0,015
Block 2, K	TS:	1,2 ± 0,01	0,26 ± 0,015
	FS:	1,0 ± 0,01	0,22 ± 0,018
Differenz TS / FS ^c		14,3 / 16,7	-- / --
p-Wert		<0,001 / <0,001	0,310 / 0,418
Block 3, Ö	TS:	1,3 ± 0,03	0,29 ± 0,023
	FS:	1,2 ± 0,03	0,29 ± 0,020
Block 3, K	TS:	1,2 ± 0,02	0,27 ± 0,023
	FS:	1,0 ± 0,02	0,24 ± 0,020
Differenz TS / FS ^c		7,7 / 16,6	-- / --
p-Wert		<0,001 / <0,001	0,489 / 0,486

Die minimale Stichprobengröße betrug N = 3, im Regelfall N=4.

^a Die Abkürzungen stehen für „Ö“ = ökologische Anbauvariante und „K“ = konventionelle Anbauvariante.

^b Die Konzentration ist in µg g⁻¹ jeweils bezogen auf die Frischsubstanz (FS) bzw. Trockensubstanz (TS) angegeben.

^c Die Differenz (Variante „Ö“ minus Variante „K“) ist – sofern signifikant - in % bezogen auf die ökologische Variante angegeben. Der p-Wert bezieht sich auf eine ANOVA der beiden Varianten.

Tabelle 27 Paarvergleich der MASCOT-Proben (*Triticum durum* L.)

Probe ^a		Lutein ^b	Zeaxanthin ^b
Erntejahr 2005			
Block 1, Ö	TS:	3,9 ± 0,22	0,28 ± 0,021
	FS:	3,3 ± 0,19	0,24 ± 0,018
Block 1, K	TS:	4,0 ± 0,09	0,27 ± 0,011
	FS:	3,4 ± 0,07	0,23 ± 0,010
Differenz TS / FS ^c		-- / --	-- / --
p-Wert		0,801 / 0,801	0,204 / 0,204
Block 2, Ö	TS:	3,7 ± 0,04	0,21 ± 0,007
	FS:	3,2 ± 0,03	0,18 ± 0,006
Block 2, K	TS:	4,1 ± 0,09	0,32 ± 0,005
	FS:	3,5 ± 0,08	0,27 ± 0,005
Differenz TS / FS ^c		-10,8 / -9,4	-52,4 / -50,0
p-Wert		<0,001 / <0,001	<0,001 / <0,001
Block 3, Ö	TS:	3,8 ± 0,09	0,26 ± 0,008
	FS:	3,2 ± 0,10	0,22 ± 0,007
Block 3, K	TS:	3,6 ± 0,06	0,30 ± 0,003
	FS:	3,0 ± 0,05	0,26 ± 0,002
Differenz TS / FS ^c		5,0 / 6,3	-15,4 / -18,2
p-Wert		0,015 / 0,015	<0,001 / <0,001
Erntejahr 2006			
Block 1, Ö	TS:	3,1 ± 0,08	0,28 ± 0,16
	FS:	2,8 ± 0,07	0,25 ± 0,14
Block 1, K	TS:	3,9 ± 0,17	0,38 ± 0,03
	FS:	3,5 ± 0,15	0,34 ± 0,03
Differenz TS / FS ^c		-25,8 / -28,0	-35,7 / -36,0
p-Wert		<0,001 / <0,001	0,002 / 0,002
Block 2, Ö	TS:	3,3 ± 0,14	0,31 ± 0,029
	FS:	3,0 ± 0,13	0,27 ± 0,026
Block 2, K	TS:	3,2 ± 0,04	0,29 ± 0,03
	FS:	2,9 ± 0,03	0,25 ± 0,02
Differenz TS / FS ^c		-- / --	-- / --
p-Wert		0,175 / 0,200	0,830 / 0,803
Block 3, Ö	TS:	3,2 ± 0,03	0,30 ± 0,021
	FS:	2,8 ± 0,03	0,27 ± 0,019
Block 3, K	TS:	4,4 ± 0,09	0,40 ± 0,051
	FS:	3,9 ± 0,08	0,36 ± 0,045
Differenz TS / FS ^c		-27,3 / -39,3	-33,3 / -33,3
p-Wert		<0,001 / <0,001	0,012 / 0,010

Die minimale Stichprobengröße betrug N = 3, im Regelfall N=4.

^b Die Abkürzungen stehen für „Ö“ = ökologische Anbauvariante und „K“ = konventionelle Anbauvariante.

^a Die Konzentration ist in µg g⁻¹ jeweils bezogen auf die Frischsubstanz (FS) bzw. Trockensubstanz (TS) angegeben.

^c Die Differenz (Variante „Ö“ minus Variante „K“) ist – sofern signifikant – in % bezogen auf die ökologische Variante angegeben. Der p-Wert bezieht sich auf eine Varianzanalyse der beiden Varianten.

Zu Hypothese 2: Einfluss der Teilfaktoren des Versuchs auf die Konzentration der einzelnen Xanthophylle

Wegen der inversen Wirkung des Anbaus bei den beiden Weizenarten wurde die Analyse mit dem GLM getrennt für *Triticum aestivum* L. und *Triticum durum* L. durchgeführt, um den

Effekt des Anbaus zu separieren. Der Block wurde als zusätzlicher Faktor mit ins Modell aufgenommen.

Tabelle 28 Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der MASCOT-Weizenproben

	Jahr	Block	Anbau
<i>Triticum aestivum</i> L.			
Lutein TS	p = 0,027 $\eta^2 = 0,119$	p = 0,012 $\eta^2 = 0,201$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,407$
Lutein FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,446$	p = 0,032 $\eta^2 = 0,162$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,414$
Zeaxanthin TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,356$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,336$	p = 0,216 $\eta^2 = 0,039$
Zeaxanthin FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,506$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,342$	p = 0,203 $\eta^2 = 0,041$
<i>Triticum durum</i> L.			
Lutein TS	p = 0,001 $\eta^2 = 0,237$	p = 0,318 $\eta^2 = 0,053$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,264$
Lutein FS	p = 0,081 $\eta^2 = 0,071$	p = 0,343 $\eta^2 = 0,050$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,266$
Zeaxanthin TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,388$	p = 0,383 $\eta^2 = 0,045$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,387$
Zeaxanthin FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,503$	p = 0,394 $\eta^2 = 0,043$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,388$

Die grau hinterlegten Tabellenzellen weisen den jeweils größten signifikanten Einfluss eines Faktors / einer Wechselwirkung auf die Konzentration des jeweiligen Xanthophylls aus.

Die Blöcke unterscheiden sich nur bei den Weichweizenproben signifikant. Dies kann so interpretiert werden, dass der angebaute Weichweizen stärker auf lokale Unterschiede in Boden und Mikroklima reagiert als der Hartweizen bzw. insgesamt weniger an die Bedingungen des Standortes angepasst ist. Jahr und Anbau wirken etwa gleich stark auf die Luteinkonzentration bei beiden Weizenarten (außer Lutein TS bei *Triticum aestivum* L.). Die Zeaxanthinkonzentration wird nur bei dem Hartweizen signifikant durch den Anbau und dabei etwa gleich stark wie durch den Faktor Probenjahr beeinflusst. Insgesamt ist die Wirkung der betrachteten Faktoren mit $\eta^2 < 0,55$ als vergleichsweise gering einzuschätzen. Die Proben unterscheiden sich – wie an der deskriptiven Statistik bereits beschrieben – insgesamt nur geringfügig.

Zu Hypothese 3: Evaluation der Systematik der Beeinflussung durch das Anbauverfahren durch Klassifizierung der Proben

Da bei Weichweizen nur die Luteinkonzentration, bei Hartweizen jedoch auch die Zeaxanthinkonzentration signifikant durch das Anbauverfahren beeinflusst wird, wurde die Diskriminanzanalyse getrennt für jede Weizenart durchgeführt. Dabei wurde für Weichweizen nur die Luteinkonzentration, für Hartweizen jedoch beide Xanthophylle als Klassifizierungskriterium in die Analyse einbezogen.

Bei den Weichweizenproben konnten mit der Diskriminanzanalyse 70,4 %, bei den Hartweizenproben 80,9 % der Proben richtig klassifiziert werden. Wie aus Abbildung 20 ersichtlich, betreffen die falsch klassifizierten Messwerte ausschließlich die Blöcke, bei denen keine signifikante Trennung durch die in die Diskriminanzanalyse einbezogenen Xanthophylle möglich war. Die nicht kongruente Differenzierung (Hartweizen, 2005, Block2: c_{Lutein}

ökologische > konventionelle Anbauvariante) führt dagegen erwartungsgemäß nicht zu einer falschen Klassifizierung.

Im Ergebnis ist die Faktorwirkung der Anbauvariante auf die Xantophyllkonzentration auch bei den MASCOT-Proben zu gering als dass die Proben vollständig klassifiziert werden könnten.

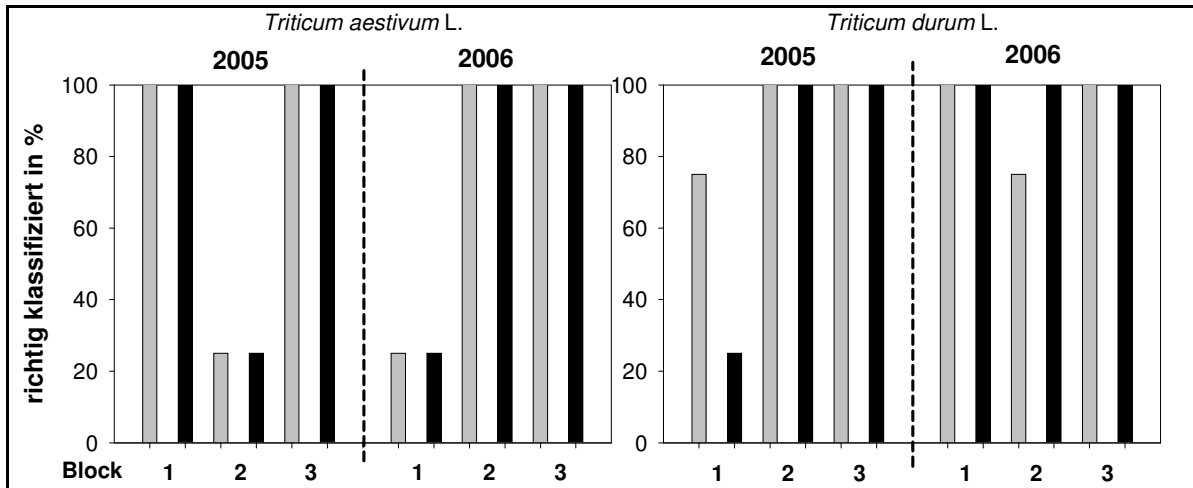


Abbildung 20 Ergebnis der Diskriminanzanalyse: Anteil richtig klassifizierter Fälle der MASCOT-Proben je Anbauvariante, Block, Erntejahr und Weizenart

Legende zu Abbildung 20: Die grauen Balken zeigen die ökologisch angebauten, die schwarzen die konventionell angebauten Varianten getrennt nach Blöcken und Anbaujahren für die beiden Weizenarten.

5.3.3 Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen an Proben aus Praxisbetrieben beschrieben. Bei diesen Proben, die von Betriebspaaren stammten, die jeweils ökologisch bzw. konventionell anbauen, wurden nur Proben des Probenjahres 2005 untersucht. Die Proben kamen von sechs deutschen Betriebspaaren. Dabei lagen die als Betriebspaar definierten Betriebe zum Teil nur in großräumiger Nachbarschaft (vgl. Tabelle 4 auf Seite 19). Bei den Proben handelte es sich um insgesamt drei Sorten, wobei nur zwei Sorten von mindestens zwei Betriebspaaren angebaut wurden (nicht balanciertes Experimentaldesign).

Zu Hypothese 1: Differenzierung im Paarvergleich

In Tabelle 29 ist gezeigt, dass die Lutein- und Zeaxanthinkonzentrationen im selben Bereich liegen wie die anderen untersuchten Weichweizenproben. Bei den Probenpaaren wurden nur vereinzelt signifikante Unterschiede im Lutein- und Zeaxanthingehalt der Probenpaare gefunden.

Von den an mehreren Standorten angebauten Sorten weist die Sorte 'Capo' eine größere Variation über die Standorte auf als die Sorte 'Ludwig'. Dies kann aber nicht auf die Sorte zurückgeführt werden, da die Sorten nicht jeweils am selben Standort angebaut wurden (kein *cross-over*).

Die bei den DOK- und MASCOT-Proben gefundene tendenziell höhere Luteinkonzentration bei Proben aus ökologischem Anbau bestätigt sich an den Erzeugerproben nur zum Teil. Wo sich bei einzelnen Betriebspaaren anbaubedingte signifikante Unterschiede ergeben, weist die aus ökologischem Anbau stammende Probe die jeweils höhere Luteinkonzentration auf.

Tabelle 29 Paarvergleich der Erzeugerproben

Probe ^a		Lutein ^b	Zeaxanthin ^b
Sorte 'Ludwig'			
Standort U, Ö	TS	1,5 ± 0,07	0,22 ± 0,017
	FS	1,3 ± 0,06	0,20 ± 0,019
Standort U, K	TS	1,4 ± 0,05	0,22 ± 0,008
	FS	1,3 ± 0,04	0,20 ± 0,008
Differenz TS / FS ^c		-- / --	-- / --
p-Wert		0,061 / 0,064	0,895 / 0,913
Standort V, Ö	TS	1,5 ± 0,09	0,31 ± 0,017
	FS	1,3 ± 0,08	0,28 ± 0,015
Standort V, K	TS	1,5 ± 0,05	0,27 ± 0,011
	FS	1,3 ± 0,04	0,24 ± 0,010
Differenz TS / FS ^c		-- / --	12,9 / 14,2
p-Wert		0,411 / 0,457	0,021 / 0,023
Sorte 'Bussard'			
Standort W, Ö	TS	1,2 ± 0,07	unterhalb der Nachweisgrenze
	FS	1,1 ± 0,07	
Standort W, K	TS	1,1 ± 0,02	unterhalb der Nachweisgrenze
	FS	0,9 ± 0,01	
Differenz TS / FS ^c		8,3 / 18,2	
p-Wert		0,006 / 0,006	
Sorte 'Capo'			
Standort X, Ö	TS	1,2 ± 0,07	0,19 ± 0,006
	FS	1,1 ± 0,06	0,17 ± 0,006
Standort X, K	TS	1,2 ± 0,03	0,13 ± 0,011
	FS	1,0 ± 0,02	0,11 ± 0,010
Differenz TS / FS ^c		-- / --	31,6 / 35,3
p-Wert		0,709 / 0,735	<0,001 / <0,001
Standort Y, Ö	TS	1,0 ± 0,03	0,20 ± 0,006
	FS	0,9 ± 0,02	0,18 ± 0,006
Standort Y, K	TS	1,0 ± 0,01	0,17 ± 0,002
	FS	0,9 ± 0,01	0,15 ± 0,002
Differenz TS / FS ^c		< 5,0 / < 5,0	15,0 / 16,7
p-Wert		0,024 / 0,032	<0,001 / <0,001
Standort Z, Ö	TS	1,3 ± 0,03	0,13 ± 0,008
	FS	1,2 ± 0,03	0,11 ± 0,007
Standort Z, K	TS	1,3 ± 0,04	0,14 ± 0,008
	FS	1,1 ± 0,04	0,12 ± 0,007
Differenz TS / FS ^c		-- / --	-- / --
p-Wert		0,476 / 0,504	0,075 / 0,073

Die Stichprobengröße betrug N=4. Die Entfernung zwischen den Betrieben eines Betriebspaares betrug mehr als 10 km für die Standorte U, W und X.

^a Die Abkürzungen stehen für „Ö“ = ökologische Anbauvariante und „K“ = konventionelle Anbauvariante.

^b Die Konzentration ist in µg g⁻¹ jeweils bezogen auf die Frischsubstanz (FS) bzw. Trockensubstanz (TS) angegeben.

^c Die Differenz (Variante „Ö“ minus Variante „K“) ist – sofern signifikant - in % bezogen auf die ökologische Variante angegeben. Der p-Wert bezieht sich auf eine Varianzanalyse der beiden Varianten.

Zu Hypothese 2: Einfluss der Teilfaktoren des Versuchs auf die Konzentration der einzelnen Xanthophylle

Da kein balanciertes Experimentaldesign vorliegt, muss das GLM auf Ebene der Sorten angewandt werden. Somit kann für die Sorte 'Bussard' kein Einfluss des Standortes abgeleitet werden.

Tabelle 30 Ergebnisse der Analyse mit dem GLM der Erzeuger I-Weizenproben (Sorten 'Ludwig' und 'Capo')

	Standort	Anbau
Sorte 'Ludwig'		
Lutein TS	p = 0,377 $\eta^2 = 0,066$	p = 0,045 $\eta^2 = 0,295$
Lutein FS	p = 0,491 $\eta^2 = 0,040$	p = 0,054 $\eta^2 = 0,276$
Zeaxanthin TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,837$	p = 0,067 $\eta^2 = 0,252$
Zeaxanthin FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,506$	p < 0,001 $\eta^2 = 0,342$
Sorte 'Capo'		
Lutein TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,910$	p = 0,121 $\eta^2 = 0,116$
Lutein FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,910$	p = 0,151 $\eta^2 = 0,100$
Zeaxanthin TS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,688$	p = 0,004 $\eta^2 = 0,375$
Zeaxanthin FS	p < 0,001 $\eta^2 = 0,688$	p = 0,005 $\eta^2 = 0,369$

Die grau hinterlegten Tabellenzellen weisen den jeweils größten signifikanten Einfluss eines Faktors / einer Wechselwirkung auf die Konzentration des jeweiligen Xanthophylls aus.

Wie nach den Ergebnissen des Paarvergleiches zu erwarten, zeigt der Anbau bei den Sorten 'Ludwig' und 'Capo' nur eine geringe Wirkung auf die Xanthophyllkonzentration ($\eta^2 < 0,38$). Der Standort beeinflusst dagegen die Konzentration beider Xanthophylle bei 'Capo' und von Zeaxanthin bei 'Ludwig' verhältnismäßig stark ($\eta^2 < 0,5$). Zu beachten ist, dass im Faktor Anbau auch eine Standortkomponente enthalten sein könnte, da nicht alle Betriebe in unmittelbarer Nachbarschaft lagen und damit unterschiedliche Standortbedingungen aufgewiesen haben könnten. Aus dem Paarvergleich ist aber kein systematischer Einfluss des Abstandes der Betriebspaare ersichtlich (Tabelle 29).

Um Anhaltspunkte für den Einfluss des Faktors Sorte zu bekommen, wurde mit den Daten eine Diskriminanzanalyse durchgeführt. Dabei wurde nach Sorte klassifiziert. Auf dieser Basis können 95,7 % der Probenmesswerte korrekt klassifiziert werden, was für einen großen Sorteneinfluss auf die Xanthophylle spricht. Abbildung 21 zeigt, dass die Sorten durch die Diskriminanzfunktion 1 gut voneinander getrennt werden. Bei den Sorten 'Capo' und 'Ludwig' ist nicht klar erkennbar, ob der Sorten- oder der Standorteinfluss höher ist. Insbesondere die 'Capo'-Proben streuen verhältnismäßig stark über die Standorte.

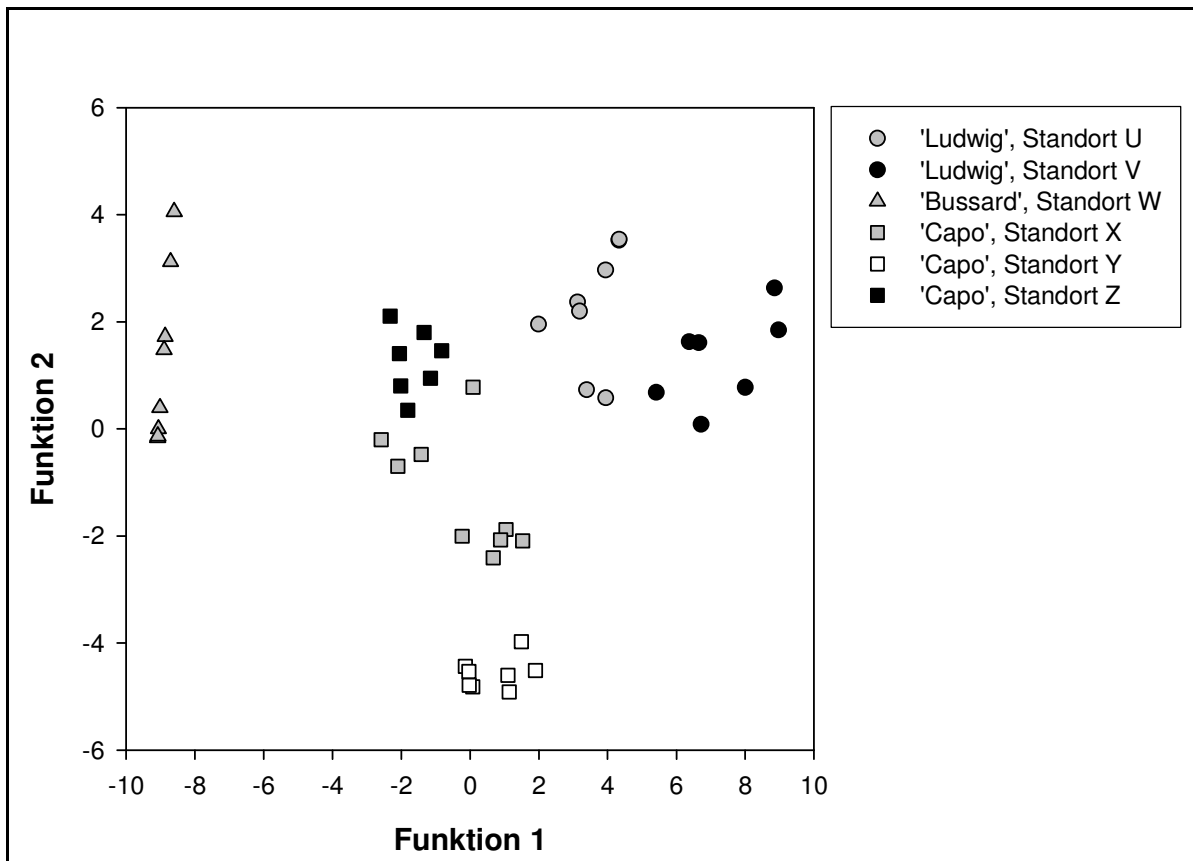


Abbildung 21 Gruppierung der Sorten und Standorte der Erzeugerproben mittels Diskriminanzanalyse

Zu Hypothese 3: Evaluation der Systematik der Beeinflussung durch das Anbauverfahren durch Klassifizierung der Proben

Die Proben wurden mittels Diskriminanzanalyse nach Anbauverfahren klassifiziert. Wie angesichts der geringen Faktorwirkung des Anbaus zu erwarten war, wurden nur 59,6 % der Fälle korrekt klassifiziert. Die Proben der Sorte 'Ludwig' werden komplett als aus ökologischem, die der Sorte 'Bussard' bis auf eine aus konventionellem Anbau stammend klassifiziert.

Wenn die Diskriminanzanalyse – analog zu den in den vorhergehenden Kapiteln untersuchten Probenensembles – für jede Sorte separat durchgeführt wird, können zwischen 75 % und 100 % der Fälle korrekt klassifiziert werden. Dabei wird die Sorte 'Bussard' vollständig richtig klassifiziert, die Sorten 'Capo' und 'Ludwig' jedoch nur zum Teil. Dies ist kongruent zu den Ergebnissen des Paarvergleichs.

6 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse in je einem Unterkapitel für jede Stoffgruppe und jedes Produkt diskutiert.

6.1 Möhre - Carotinoide

Die gemessene Carotinoidkonzentration¹ der Proben lag in einem Bereich von 100 - 250 $\mu\text{g g}^{-1}$ FS. In einer Studie mit orangefarbenen Möhren (SIMON & WOLFF, 1987; SIMON, 1987) wird die hohe genetische Variabilität für die Carotinoidkonzentration, die in einem Bereich von 41 - 475 $\mu\text{g g}^{-1}$ FS lag, aufgezeigt. Dies deckt sich mit den hier erhobenen Daten. Im Vergleich der Proben eines Probenjahres von einem Standort zeigen sich bei den UniKa- und den BfR-Proben Sortenunterschiede, die nur etwa 10 % - 20 % der Carotinoidkonzentration, bezogen auf die TS der jeweils carotinoidreichsten Sorte, ausmachen. Die Carotinoidkonzentration der untersuchten Sorten ist insofern vergleichbar.

Unter anderem von ROUX (1965) wird gezeigt, dass dem Anbaujahr zuzuordnende Einflüsse wie die Temperaturkurve und die Wasserverfügbarkeit die Carotinoidkonzentration der Möhren stark beeinflussen. Dazu passt, dass bei den eigenen Messungen große Unterschiede der Carotinoidkonzentration zwischen den Erntejahren gefunden wurden. Einzelne Proben zeigten eine Halbierung (BfR-Proben) bzw. Verdoppelung (UniKA-Proben) der Carotinoidkonzentration in der FS im Vergleich der Probenjahre 2005 und 2006. Diese fällt jedoch bezüglich der Konzentration in der FS deutlicher aus als bei Bezug auf die TS (zwischen den Jahren bestanden große Unterschiede in der TS). Es liegt nahe, dies mit Unterschieden im Wasserhaushalt des Bodens zu erklären.

Bei einer Untersuchung von 19 orangefarbenen Möhrensorten von vier Standorten in Finnland (HEINONEN, 1990) variierte die Zusammensetzung der Carotinoide im Bereich von 1,2 % bis 5 % für Lutein, 27 % bis 42 % für α -Carotin und 56 % - 71 % für β -Carotin (bezogen auf die Summe der Konzentrationen dieser drei Carotinoide²). Dies deckt sich gut mit den Messergebnissen dieser Arbeit, bei denen sich Variationen des Carotinoidmusters im Bereich von 2,12 % - 3,18 % für Lutein, 28 % - 39 % für α -Carotin und 58 % - 70 % für β -Carotin ergaben. Abbildung 22 zeigt, dass die Variation des Carotinoidmusters zwischen den Sorten etwa gleich groß der Variation innerhalb der Sorten ist. Hierbei ist zu bemerken, dass ein direkter Vergleich der Carotinoidmuster zwischen den Sorten nur bei gleicher Reife der Proben möglich ist, da die Reife das Konzentrationsverhältnis von α -Carotin zu β -Carotin beeinflusst (BANGA & DE BRUYN, 1964; HABBEN, 1972; BARANSKA *et al.*, 2006). Daher wurde der Quotient in dieser Arbeit genutzt, um Proben einer Sorte hinsichtlich ihrer Reife zu vergleichen. Es zeigten sich Differenzen, in den meisten Fällen jedoch nicht zwischen den Anbauverfahren bzw. Düngungsstufen, sondern zwischen Sorten und Probenjahren.

¹ Summe der Konzentrationen von Lutein, α -Carotin und β -Carotin

² eigene Berechnungen aus den publizierten Daten

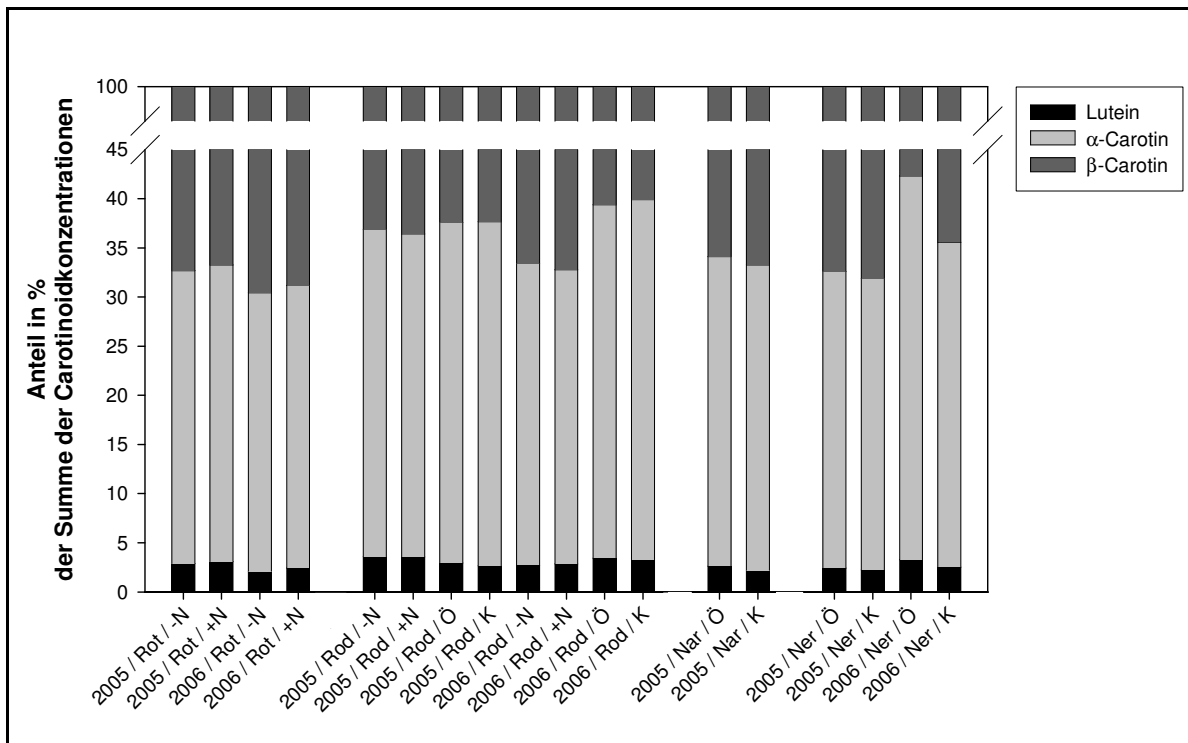


Abbildung 22 Carotinoidmuster aufgeteilt nach Sorte, Anbaujahr und Düngungsstufe / Anbau der untersuchten Möhrenproben

Legende zu Abbildung 22: Die Kategorien sind nach Sorte gruppiert und innerhalb der Gruppen nach Probenjahr und Behandlung sortiert. Die Beschriftung der Kategorien setzt sich zusammen aus dem Probenjahr, der Sorte (Rot = 'Rothild'; Rod = 'Rodelika'; Nar = 'Narbonne'; Ner = 'Nerac') und der Behandlung (-N = UniKa-Proben, ohne Düngung; +N = dito mit 150 kg N; Ö = ökologischer Anbau; K = konventioneller Anbau).

Anhand der UniKa-Proben wurde untersucht, wie sich eine differenzierte **Düngung** - als wichtiger Teilfaktor des Anbauverfahrens (MITCHELL & CHASSY, 2004) - unter Bedingungen des ökologischen Landbaus - auf die Carotinoidkonzentration auswirkt. Die hier verglichenen Varianten einer Düngung von 150 kg Stickstoffäquivalent als Hornspäne vs. einer diesbezüglichen Nulldüngung erscheinen als durchaus praxisüblich. Hornspäne liefern im Gegensatz zu mineralischen Düngemitteln erst durch das Wirken der Bodenorganismen pflanzenverfügbaren Stickstoff. Daher ist die Wirkung dieses Düngemittels an die Lebensbedingungen dieser Organismen und damit an den Klimaverlauf (Temperatur, Niederschlag) gebunden (JENKINSON, 1988). Die Menge an verfügbarem Stickstoff könnte sich insofern zwischen den beiden Probenjahren unterscheiden haben.

In der Literaturübersicht wurde gezeigt, dass mit steigender N-Zufuhr (mineralische Düngung) die Carotinoidkonzentration der Proben steigt. Dazu passt die in beiden Probenjahren gefundene signifikante ($p < 0,05$) positive Korrelation zwischen der Lutein- und der Protein-N-Konzentration¹. Die Protein-N-Konzentration war erwartungsgemäß positiv mit der Düngung korreliert (bei den UniKa-Proben). Zwischen der Düngungsstufe bzw. der Protein-N-Konzentration und der Summe der Carotinoidkonzentrationen (vergleichbar mit dem in der Literatur untersuchten „Carotinoidgehalt“) konnte jedoch kein signifikanter Zusammenhang gefunden werden, wie dies nach der Literatur zu erwarten gewesen wäre.

¹ Diese Messgröße wurde im Rahmen der Bestimmung des Physiologischen Aminosäurestatus im Rahmen des Projektes 02OE170f (KAHL & BUSSCHER, 2007) ermittelt.

Möglicherweise wiesen die in der Literatur beschriebenen Proben aufgrund der dort applizierten, zum Teil hohen, Düngermengen eine unterschiedliche Reife bei der Probenahme auf. Die in der Literatur beschriebene Beeinflussung der Carotinoide durch die N-Düngung könnte insofern eine Autokorrelation zwischen Reife, N-Düngung und „Carotinoidgehalt“ gewesen sein. Dass bei den hier untersuchten Proben – die eine vergleichbare Reife der Probenpaare aufwiesen – keine Korrelation zwischen N-Düngung und Carotinoidkonzentration auftrat, spricht für diese Theorie. Die gefundene Beeinflussung der Konzentrationen der untersuchten Carotinoide war im Vergleich zu der Beeinflussung durch das Anbauverfahren (untersucht an den BfR- und Erzeugerproben) gering. Da die Versuche hinsichtlich der Anbaubedingungen nicht vergleichbar waren, besteht hier zur Absicherung dieser Aussage weiterer Forschungsbedarf.

Das **Anbauverfahren** („ökologischer Anbau“ versus „konventioneller Anbau“) beeinflusst die Konzentration aller drei gemessenen Carotinoide signifikant. Im Paarvergleich werden allerdings nicht für alle Carotinoide signifikante Unterschiede gefunden. LECLERC *et al.* (1991) zeigt an der Untersuchung von insgesamt 12 Betriebspaaren (2 Versuchsjahre x 6 Betriebe) ebenfalls eine signifikante Beeinflussung der β -Carotin-Konzentration durch den Anbau. Dabei wurden bei Proben aus konventionellem Anbau gegenüber aus ökologischem Anbau stammenden Proben eine um rund 14 % geringere Konzentration in der TS gefunden, während der Unterschied für die FS nicht signifikant war. Die Ergebnisse auf Ebene eines Paarvergleichs der Betriebspaare sind in der Arbeit von LECLERC *et al.* (1991) leider nicht dokumentiert.

Diese Ergebnisse stehen in teilweisem Widerspruch zu den hier gewonnenen Erkenntnissen. Eine höhere β -Carotin-Konzentration der ökologischen gegenüber den konventionellen Proben wurde bei den BfR-Proben und drei der fünf Erzeugerproben gefunden. Dabei war die Konzentration nicht immer für die auf die TS bezogene, wohl aber in diesen Fällen auf die FS bezogene Konzentration signifikant. Die signifikanten Unterschiede waren nur gering und schwankten zwischen 6 % und 18 % bezogen auf die Konzentration der jeweiligen ökologischen Variante. Bei einem der beiden Betriebspaare, bei denen die Probe aus ökologischem Anbau nicht die höhere β -Carotin-Konzentration aufwies, konnte dies auf Einflüsse der Probenbehandlung zurückgeführt werden. Für die andere Probe liegt eine den eigenen Messungen widersprechende Parallelmessung vor (gemessen durch das BfEL im Rahmen des Projektes 02OE170f, vgl. KAHL & BUSSCHER, 2007), nach der die ökologische Variante die höhere Carotinoidkonzentration aufweist.

Hinsichtlich der anderen Carotinoide unterscheidet sich die α -Carotin-Konzentration in weniger als der Hälfte der Paarvergleiche signifikant zwischen den Anbauverfahren. Die Luteinkonzentration, bezogen auf die FS, ist bei den konventionellen Proben um 15 – 25 % niedriger als bei den ökologisch angebauten Proben¹. Dieser Unterschied ist bei allen Probenpaaren signifikant. Die Differenz der auf die TS bezogenen Luteinkonzentration ist dagegen nur bei sieben der neun Paare signifikant. Es bestehen daher Anhaltspunkte für eine systematische Beeinflussung der Luteinkonzentration in der FS durch den ökologischen im Vergleich zum konventionellen Anbau.

¹ Ausnahme ist die Erzeugerprobe vom Standort Y, dort ist die Differenz umgekehrt.

Weiterhin bestehen nach den hier untersuchten Proben Anhaltspunkte dafür, dass die Beeinflussung der Luteinkonzentration durch das Anbausystem sortenabhängig ist. Dabei wird nicht das Vorzeichen der Differenz zwischen den Anbauverfahren durch die Sorte beeinflusst, sondern der Betrag der Differenz. So fiel die Differenz der Luteinkonzentrationen bei der Sorte 'Nerac' höher aus als bei der Sorte 'Rodelika'.

Im Vergleich der Variation durch die Düngung als Teilfaktor des Anbauverfahrens (UniKa-Proben) mit der Variation durch den Anbau (BfR- und Erzeugerproben) ist die Spannweite der Differenz durch den Anbau größer als durch die Düngung. Die Versuche sind aber nur sehr eingeschränkt vergleichbar.

Fraglich war weiterhin, ob die Konzentration von α -Carotin und β -Carotin zwischen den Probenpaaren vergleichbar waren. Dies setzt voraus, dass die Reife der Proben vergleichbar ist bzw. die Proben voll ausgereift sind. Mangels eines verlässlichen Indikators für die Reife der Proben konnte dieser kritische Punkt nicht sichergestellt werden. Bei einzelnen Proben deutete der α -Carotin-zu- β -Carotin-Quotient auf Differenzen bei der Reife hin. Da die Reife der am meisten die Carotinoidkonzentration determinierende Faktor ist (AFSSA, 2003), scheint es schon angesichts eines fehlenden validen Reifekriteriums fraglich, ob die Carotinoidkonzentration als Authentizitätskriterium für eine Routineprüfung eingesetzt werden kann.

Nur die Luteinkonzentration in der FS war eine konsistent und signifikant differenzierende Messgröße für die Klassifizierung der Proben nach Anbauverfahren¹.

Der Einfluss der nicht dem Anbauverfahren zuzuordnenden Faktoren² überlagerte aber den Einfluss des Anbauverfahrens so stark, dass keine valide Klassifizierung möglich war. Daher konnten die Proben nicht vollständig klassifiziert werden. Auch der Einbezug der anderen, nicht konsistent differenzierenden Messgrößen, brachte keine Verbesserung. Im Ranking der Wirkung der untersuchten Einflussgrößen auf die Carotinoidkonzentration steht das Anbauverfahren mit der geringsten Wirkung an letzter Stelle.

Zusammenfassend war bei den hier untersuchten Proben aus **definierter** Herkunft keine vollständig richtige Klassifizierung der Proben nach Anbausystem möglich. Außerdem wurde eine starke Sortenabhängigkeit der Beeinflussung der Luteinkonzentration als einzigem systematisch beeinflussten Carotinoid durch das Anbausystem festgestellt. Weil die Bandbreite der Teilfaktoren des Anbausystems *in natura* erheblich größer sein dürfte als bei den hier untersuchten Proben, sind die Carotinoide nicht als potentieller Biomarker für eine Authentizitätsprüfung auf Herkunft aus ökologischem Anbau geeignet.

¹ Außer: Probenpaar vom Standort Y .

² Geprüft für Sorte und Probenjahr (vor allem klimatische Einflüsse). Einfluss des Standortes lässt sich nicht abschließend klären.

Im Bezug auf die Hypothesen können folgende Aussagen getroffen werden:

1. Im Paarvergleich von Proben aus ökologischem und konventionellem **Anbau** weisen Probenpaare von einem Standort hinsichtlich einzelner Carotinoide signifikante Unterschiede auf. Nur die Luteinkonzentration in der FS wird durch das Anbauverfahren konsistent über Standorte, Sorten und Probenjahre beeinflusst¹. **Die Hypothese ist anzunehmen.**
2. Eine Abschätzung der Stärke des Einflusses nicht dem Anbauverfahren zuzuordnender Faktoren (siehe Fußnote 2 auf Seite 86) auf die Carotinoidkonzentration von Möhren ist möglich. Die untersuchten Faktoren (Sorte und Probenjahr) haben einen deutlich größeren Einfluss als das Anbauverfahren. Der Einfluss des Standortes war an den untersuchten Proben nicht abschließend quantifizierbar. Die Stärke des Einflusses der untersuchten Faktoren kann in folgende Rangordnung gebracht werden: Probenjahr > Sorte > Anbau. **Die Hypothese ist anzunehmen.**
3. Die Beeinflussung der Carotinoidkonzentration, insbesondere der Luteinkonzentration in der FS, ist systematisch. Die Variation zwischen den Anbauverfahren ist aber im Vergleich zur Variation innerhalb der Anbauverfahren nicht groß genug, um eine vollständige Klassifizierung der Proben nach Anbau zuzulassen. **Die Hypothese ist abzulehnen.**

Es wird daher eingeschätzt, dass sich die Carotinoide nicht als Biomarker für die Authentizitätsprüfung von Möhren auf Herkunft aus ökologischem Anbau eignen.

¹ Ausnahme: Probenpaar vom Standort Y

6.2 Möhre - Polyphenole

Das Polyphenolmuster von Möhren wurde bisher nur wenig untersucht. Übereinstimmend kommen die Studien zu dem Ergebnis, dass 5-CQA der am höchsten konzentrierte phenolische Einzelstoff ist und 40 % bis 60 % der Gesamtphenolkonzentration ausmacht.

Bei den im Rahmen dieser Studie untersuchten Proben wurde 5-CQA als am höchsten konzentrierter phenolischer Einzelstoff mit Konzentrationen von $2,68 \mu\text{g g}^{-1}\text{FS}$ bis $39,64 \mu\text{g g}^{-1}\text{FS}$ gefunden. Die in der Literatur publizierten Daten weisen ebenfalls eine erhebliche Spannweite von $2 \mu\text{g g}^{-1}\text{FS}$ bis $8 \mu\text{g g}^{-1}\text{FS}$ (KLAIBER *et al.*, 2005) bis $23 \mu\text{g g}^{-1}\text{FS}$ bis $121 \mu\text{g g}^{-1}\text{FS}$ (WINTER *et al.*, 1987) je nach verwendeter Extraktionsmethode und je untersuchte Proben auf. Die gemessenen Konzentrationen erscheinen vor diesem Hintergrund als valide. Bei den hier untersuchten Proben wurde die Konzentration von 5-CQA stark durch dem Probenjahr zuzuordnende Einflüsse determiniert. Auf Sortenebene war die Konzentration vergleichbar. Einzelne Feldwiederholungen fallen mit anormal hohen 5-CQA-Konzentrationen auf (Abbildung 23). Dies ist auf eine große Variation zwischen den Feldwiederholungen einer Variante zurückzuführen.

Eine solche Variation wurde auch für verschiedene andere phenolische Einzelstoffe gefunden. Es konnte aber kein systematischer Einfluss von Behandlung oder Sorte auf die Variation der Feldwiederholungen festgestellt werden. Vielmehr scheinen Mikrounterschiede des Standortes einen erheblichen Einfluss auf das Polyphenolmuster zu haben. Dies zeigte sich auch im Vergleich der Standorte der Erzeugerproben.

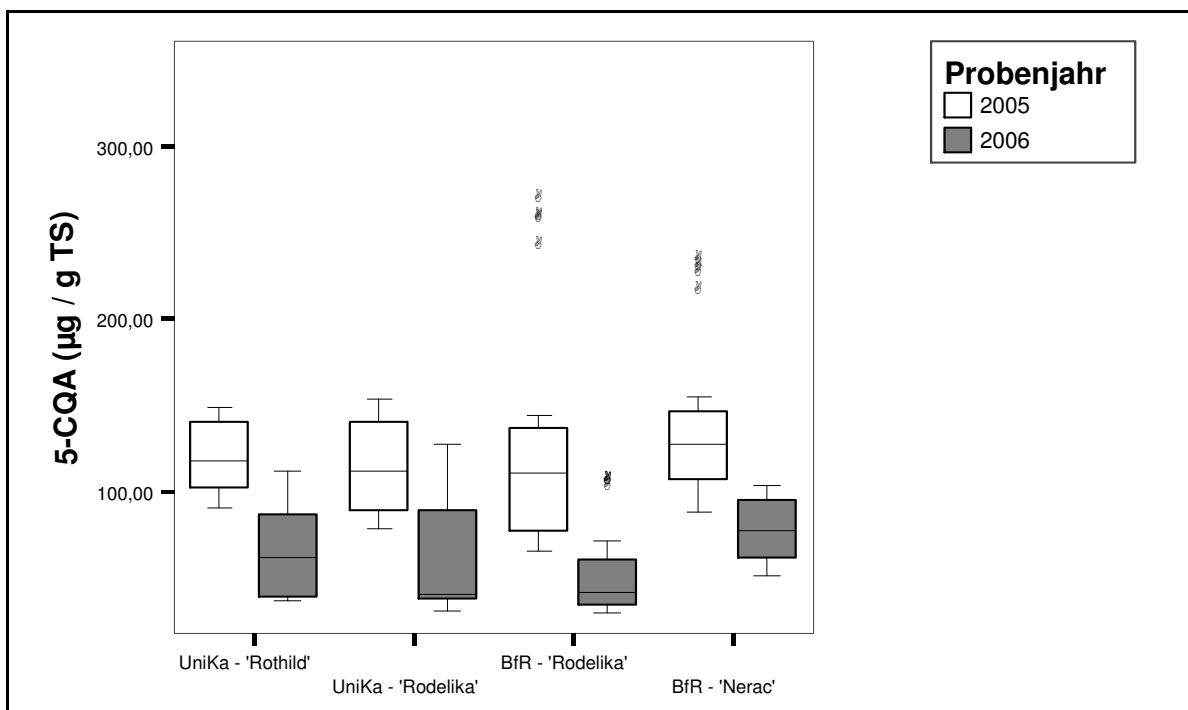


Abbildung 23 Boxplots für die 5-CQA-Konzentration der untersuchten Möhrenproben, dargestellt je Sorte und Probenjahr. Die Ausreißer betreffen jeweils einzelne Feldwiederholungen.

Der Anbau beeinflusst die auf TS oder FS bezogenen Konzentrationen der Einzelstoffe uneinheitlich. Es findet sich unter den ausgewerteten Polyphenolen kein Einzelstoff, der über Sorten, Standorte und Probenjahre hinweg gleich durch das Anbauverfahren differenziert wird. Wird jedoch dieser Vergleich auf einem Probenensemble beschränkt, finden sich auf Ebene der Sorten Einzelstoffe, die konsistent und signifikant durch das Anbauverfahren beeinflusst werden. Das Anbauverfahren wirkt demzufolge sortenabhängig unterschiedlich auf die Konzentration der Polyphenole.

Wegen der hohen Variation innerhalb der Feldwiederholungen war keine Normalverteilung der Residuen gegeben. Eine Analyse der Wirkung der einzelnen Versuchsfaktoren auf die Konzentration der Polyphenole war deshalb nur eingeschränkt möglich. Es konnten Anhaltspunkte dafür gefunden werden, dass das Probenjahr den stärksten Einfluss hat. Dem nachgeordnet ist die Wirkung der Faktoren Standort, Sorte, Anbauverfahren und Düngung. Zur Abschätzung der Stärke der Einflussfaktoren müssen weitere Versuche angestellt werden. Eine Anlage entsprechender Versuche in Blöcken wäre angesichts der hohen Variation der Feldwiederholungen empfehlenswert.

Bei den UniKa-Proben zeigte sich insbesondere eine gegenüber den anderen Proben reduzierte Anzahl von signifikant differenzierten Polyphenolen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Teilfaktoren eines Anbausystems (hier die Düngung) möglicherweise selektiv auf verschiedene Polyphenole wirken. Weitere Versuche, bei denen verschiedene Teilfaktoren unter den Bedingungen beider Anbauverfahren variiert werden, könnten hierüber Aufschluss bringen.

Eine Klassifizierung nach Anbauverfahren ist für die einzelnen Probenensembles mittels Diskriminanzanalyse anhand des Polyphenolmusters möglich. Im Gegensatz zur Klassifizierung mit dem Carotinoidmuster können hier Klassifizierungsmodelle gefunden werden, die über Sorten, Standorte und Probenjahre hinweg **vollständig** richtig klassifizieren. **Die Polyphenole sind insofern potentiell als Biomarker für die Prüfung der Authentizität von Möhrenproben aus ökologischem Anbau geeignet.**

Die Übertragung der Klassifizierungsmodelle von einem Probenensemble auf ein anderes erschien wegen der unterschiedlichen Probennahme und -aufbereitung nicht sinnvoll. Die Eignung der Polyphenole als Biomarker für Praxisproben muss daher an weiteren Proben evaluiert werden. Angesichts des gezeigten erheblichen Einflusses von Probenjahr, Sorte und Standort wäre die Untersuchung eines großen Spektrums von Praxisproben aus ökologischem und konventionellem Anbau sinnvoll. Hierbei sollte eine große Bandbreite von Standorten und Sorten einbezogen und die Versuche über mehrere Anbaujahre hinweg durchgeführt werden. Erst anhand eines solchen Datensatz können möglicherweise allgemeingültige Klassifizierungsmodelle für eine Authentizitätsprüfung entwickelt werden.

Hinsichtlich der Analytik wäre eine Verbesserung der Analysenzeit wünschenswert. Die derzeitige Analysendauer von 240 min (HPLC-Messung einer Probe) bedingt einen geringen Probendurchsatz. Gerade im Hinblick auf einen möglichen Praxiseinsatz ist eine Erhöhung des Probendurchsatzes unabdingbar.

BRANDT & MØLGAARD (2001) postulierten die Hypothese, dass Proben aus ökologischem gegenüber Proben aus konventionellem Anbau eine höhere Konzentration sekundärer

Pflanzenstoffe aufweisen. Dies konnte im Paarvergleich über Sorten und Standorte nicht bestätigt werden. Vielmehr war bei der überwiegenden Anzahl der Probenpaare genau das Umgekehrte der Fall. BRANDT & MØLGAARD (2001) begründen ihre Annahme mit der Funktion sekundärer Pflanzenstoffe als „*defense-related-compounds*“.

Wird die Wurzelrinde der Möhren verletzt, steigen die Konzentrationen von 4-HBA und CQA-Derivaten (BABIC *et al.*, 1993). Diese Verletzungen können sowohl mechanischer Art sein, als auch durch Schädlinge hervorgerufen werden. Hohe Konzentrationen der genannten Polyphenole sind also ein Indikator für solche Schädigungen sein. Bei den hier untersuchten Proben wurden im Paarvergleich höhere Konzentrationen überwiegend bei den konventionellen Proben gefunden. Dies impliziert, dass die Wurzelrinde der konventionellen Möhren stärker geschädigt worden sein könnte. Denkbar ist aber auch ein antagonistischer Effekt in der Weise, dass die konventionell angebauten Möhren eine höhere mechanische Empfindlichkeit aufweisen. Dies könnte eine Ursache geringeren Schädlingsdruckes im konventionellen Landbau sein (fehlende „Abhärtung“) oder mit der höheren Stickstoffdüngung zusammenhängen. Bezüglich des Ursache-Wirkungs-Zusammenhangs besteht weiterer Forschungsbedarf. Insbesondere fehlt offenbar noch Wissen über die physiologische Funktion der einzelnen Polyphenole und ihre Beziehung zueinander in der Möhrenwurzel.

In Bezug auf die aufgestellten Hypothesen können zusammenfassend folgende Aussagen getroffen werden:

1. Im Paarvergleich können Proben aus ökologischem und konventionellem Anbau anhand einzelner Polyphenole differenziert werden. **Die Hypothese ist anzunehmen.** Dabei erfolgt die Differenzierung auf Sortenebene für einzelne phenolische Einzelstoffe auch über Jahre konsistent. Über die Sortenebene hinaus kann jedoch bei keinem der Polyphenole eine konsistente Differenzierung gefunden werden.
2. Die Abschätzung des Einflusses der nicht verfahrensimmanenten Faktoren des Anbaus gegenüber den immanenten Faktoren kann nur eingeschränkt erfolgen. Anhaltspunkte bestehen für eine Rangordnung der Wirkung der Faktoren in der Reihenfolge Probenjahr > Sorte = Standort = Anbau eingeschätzt. **Die Hypothese wird eingeschränkt bestätigt.**
3. Der Einfluss des Anbauverfahrens auf das Polyphenolmuster ist systematisch. Auf Ebene eines Probenensembles ist die Variation innerhalb der Anbauverfahren im Vergleich zur Variation zwischen den Anbauverfahren groß genug, um eine Klassifizierung nach Anbauverfahren zu ermöglichen. **Die Hypothese ist anzunehmen. Die Polyphenole sind potentiell als Biomarker für die Authentizitätsprüfung von Möhren aus ökologischem Anbau geeignet.**

6.3 Weizen - Xanthophylle

Es wurden Luteinkonzentrationen in einem weiten Bereich von 1,0 bis 4,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS gefunden. Die Messergebnisse liegen innerhalb der für Hart- und Weichweizen in der Literatur angegebenen Bandbreite (HENTSCHEL *et al.*, 2002). Die Luteinkonzentrationen der Proben von *Triticum aestivum* L. liegen tendenziell im oberen Bereich der Spannbreite. ZHOU *et al.* (2005) weisen darauf hin, dass die gemessenen Luteinkonzentrationen stark von der verwendeten Extraktionsmethode abhängen. Insofern könnte die hier angewandte Methode eine besonders hohe Luteinausbeute erbringen. Eine Prüfung dieser Annahme wäre anhand eines Standardreferenzmaterials möglich, das für die Xanthophyllanalyse von Weizen bisher kommerziell nicht verfügbar ist.

Neben Lutein konnte in fast allen Proben Zeaxanthin nachgewiesen werden. Die gefundene Zeaxanthinkonzentration variiert im Bereich von 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS bis 0,40 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS. Dies deckt sich gut mit den von ADOM *et al.* (2003) gefundenen Konzentrationen im Bereich von 0,09 bis 0,32 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS.

Der Schwerpunkt der hier angestellten Untersuchungen lag in der Frage nach der Differenzierbarkeit von Proben aus unterschiedlichem Anbau anhand der Xanthophyllkonzentration. In der Literatur (exemplarisch bei ADOM *et al.*, 2003) wird beschrieben, dass große Differenzen hinsichtlich der Xanthophyllkonzentration zwischen den verschiedenen Weizenarten und -sorten bestehen. ZHOU *et al.* (2005) zeigen daneben an zwei Weizensorten, die an zwei Standorten angebaut wurden, auch einen erheblichen Einfluss des Standortes auf die Konzentration der Xanthophylle. Dieser signifikante Einfluss von Sorte und Standortparametern konnte an den hier untersuchten Proben ebenfalls gezeigt werden. Das zur Verfügung stehende Probenmaterial ließ jedoch aufgrund unterschiedlicher Experimentaldesigns keine systematische Abgrenzung der Faktoren Sorte, Anbaujahr, Standort und Anbauverfahren zu.

Ein durchgehend signifikanter Einfluss des Anbauverfahrens auf die Lutein- bzw. Zeaxanthinkonzentration der Proben besteht nicht. Für Lutein wurde jedoch eine signifikante Differenzierung bei den aus Langzeit-Feldversuchen stammenden Proben gefunden. In der Tendenz weisen Proben aus ökologischem Anbau eine höhere (*Triticum aestivum* L.) bzw. geringere (*Triticum durum* L.) Luteinkonzentration auf als ihre konventionell angebauten Pendants. Fraglich ist, worauf die unterschiedliche Differenzierung Hart- und Weichweizen beruht. Die Differenzierung der Weichweizenproben aus Langzeit-Feldversuchen konnte an den Erzeugerproben nur insofern bestätigt werden, als die signifikant unterschiedlichen Probenpaare analog zu den Proben aus den Feldversuchen anhand der Luteinkonzentration differenziert werden konnten (Luteinkonzentration: ökologischer Anbau > konventioneller Anbau).

Die Zeaxanthinkonzentration unterschied sich zwischen den Anbauverfahren nur partiell. Ebenso war eine Differenzierung zwischen den Anbauverfahren zum Teil nur aufgrund der auf die TS, zum anderen Teil nur aufgrund der auf die FS bezogenen Luteinkonzentration möglich. Dies unterstreicht, dass die Differenzierung der Luteinkonzentration durch den Anbau nur marginal ist.

Fraglich ist, worauf die Differenzierung der Luteinkonzentration durch das Anbauverfahren zurückzuführen ist. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der Luteinkonzentration und der Korngröße.

Ein Maß für die durchschnittliche Korngröße ist das Tausendkorngewicht. Da die Xanthophylle hauptsächlich in den Außenschichten des Kornes konzentriert sind¹ (HENTSCHEL *et al.*, 2002), sollte die Luteinkonzentration eine Funktion der geometrischen Oberfläche des Weizenkornes sein. Das Tausendkorngewicht lässt sich dagegen als Produkt aus dem durchschnittlichen Volumen und der durchschnittlichen Dichte der untersuchten Weizenkörner ausdrücken. Da mit wachsendem Volumen das Fläche-zu-Volumen-Verhältnis aller geometrischen Körper abnimmt², sollte die von der Größe der Oberfläche abhängige Luteinkonzentration mit sinkendem durchschnittlichen Kornvolumen (= sinkendes Tausendkorngewicht) ansteigen. Anders ausgedrückt würde demzufolge mit zunehmendem Tausendkorngewicht das Verhältnis von xanthophyllarmem Mehlkörper und xanthophyllreichen Organen (Aleuronschicht und Keimling) sinken, was einer Abnahme der Xanthophyllkonzentration gleichzusetzen wäre.

Daten für das Tausendkorngewicht standen nur für die DOK- und für die MASCOT-Proben zur Verfügung. Anhand der Daten dieser beiden Probenensembles wurde untersucht, ob eine Korrelation zwischen der Luteinkonzentration und dem Tausendkorngewicht besteht.

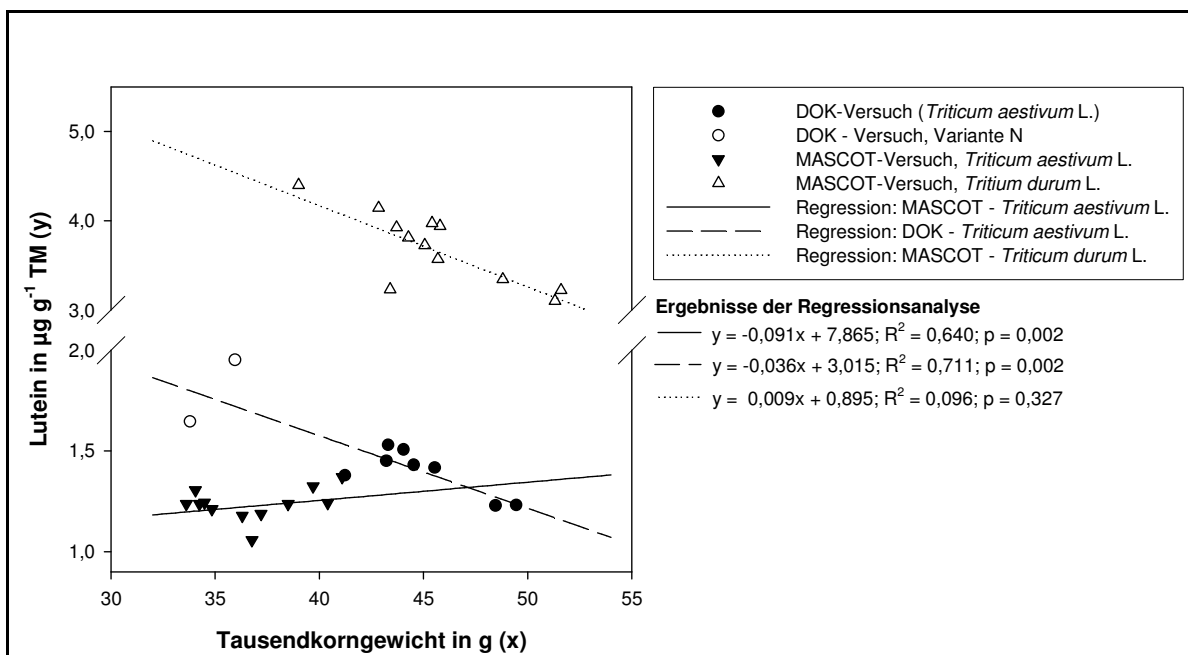


Abbildung 24 Korrelation zwischen dem Tausendkorngewicht und der Luteinkonzentration und Ergebnisse der entsprechenden Regressionsanalyse bei den DOK- und den MASCOT-Proben

Für die DOK- und die MASCOT-Hartweizenproben kann der vermutete Zusammenhang von Tausendkorngewicht und Luteinkonzentration bestätigt werden, nicht jedoch für die MASCOT-Weichweizenproben. Wie vermutet ist bei den Probengruppen mit signifikanter Korrelation ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Tausendkorngewicht und Luteinkonzentration zu finden. Die mangelnde Korrelation bei den MASCOT-

¹ insbesondere in der Aleuronschicht und im Keimling

² die Fläche wächst mit der zweiten, das Volumen jedoch mit der dritten Potenz

Weichweizenproben könnte an den geringen Unterschieden sowohl bei der Luteinkonzentration wie auch beim Tausendkorngewicht liegen.

Es kann also ein Zusammenhang in der Weise postuliert werden, dass die aus ökologischem Anbau stammenden Weichweizenkörner im Durchschnitt ein kleineres Volumen haben als die aus konventionellem Anbau stammenden. Die Folge daraus ist eine höhere Luteinkonzentration der aus ökologischem Anbau stammenden Proben. Die von den Weichweizenproben abweichende Differenzierung der Hartweizenproben kann damit auf eine abweichende Beeinflussung des Tausendkorngewichts durch das Anbauverfahren bei Hartweizen zurückgeführt werden¹. EREKUL *et al.* (2005) untersuchten den Einfluss einer differenzierten Stickstoffdüngung auf das Tausendkorngewicht und andere Qualitätsparameter bei Weizen in einem Langzeit-Feldversuch. Sie fanden, dass bei gleich hoher Stickstoffdüngung mit organischem bzw. mineralischem Dünger kein Unterschied zwischen den Tausendkorngewichten der Versuchsvarianten bestand. Insofern kann die hier beobachtete Differenzierung der Tausendkorngewichte und damit der Luteinkonzentration als Effekt des Anbauverfahrens verstanden werden.

Gleichwohl ist die Differenzierung der Anbauverfahren anhand der Luteinkonzentration – wegen der höheren Präzision der Methode – vorzuziehen. Eine Klassifizierung nach Anbauverfahren anhand der Luteinkonzentration im Sinne einer Authentizitätsprüfung ist aufgrund der nur zum Teil signifikanten und gegenüber den anderen Versuchsfaktoren geringeren Wirkung des Anbaus nur sehr eingeschränkt möglich. Inwiefern eine Erhöhung des Stichprobenumfangs und weitere methodische Verbesserungen im Sinne einer präziseren Bestimmung der Luteinkonzentration von Weizenproben hier eine Verbesserung bringen könnten, ist fraglich. Wie bei den Möhren gezeigt, steigt die Klassifizierungsgüte mit der Anzahl der in das Klassifizierungsmodell einbezogenen Messgrößen. Insofern erscheint es sinnvoll, andere Stoffgruppen hinsichtlich ihrer Differenzierung durch das Anbauverfahren zu untersuchen. Hierfür kämen neben den bei Möhren untersuchten Polyphenolen auch die Tocopherole als Stoffgruppe von hoher quantitativer Bedeutung im Weizen in Frage.

In Bezug auf die Hypothesen können folgende zusammenfassende Aussagen getroffen werden:

1. Die Proben konnten im Paarvergleich der Anbauverfahren nur teilweise anhand der Xanthophyllkonzentrationen unterschieden werden. Für *Triticum aestivum* L. wurde eine tendenzielle Differenzierung der Luteinkonzentrationen gefunden (ökologischer Anbau > konventioneller Anbau). Die Differenzierung weist für *Triticum durum* L. ein umgekehrtes Vorzeichen auf. **Die Hypothese ist abzulehnen.**
2. Eine Abschätzung, wie stark verfahrensimmanente Faktoren des Anbaus gegenüber nicht immanenten Faktoren wirken, ist aufgrund unterschiedlicher Versuchsdesigns bei den Probenensembles nur eingeschränkt möglich. Den stärksten Einfluss hat die Weizenart (Xanthophyllkonzentration: *Triticum durum* L. > *Triticum aestivum* L.).

¹ Daten zurückliegender Jahre zeigen aber, dass die Tausendkorngewichte der ökologischen Hartweizenproben – wie die der Weichweizenproben – in den Jahren 2002 und 2003 niedriger und in 2004 gleich denen der konventionellen Proben waren (BÀRBERI & MAZZONCINI, 2006). Möglicherweise ist die inkonsistente Beeinflussung der Tausendkorngewichte und damit der Luteingehalte auf den erst kurz bestehenden Versuch zurückzuführen. Die fünfjährige Rotation (Fruchtfolge) wurde in 2006 zum ersten Mal komplett durchlaufen.

Die Stärke der Einflüsse von Standort, Sorte und Probenjahr gegenüber den immanenten Faktoren des Anbaus ist uneinheitlich. **Die Hypothese ist abzulehnen.**

3. Eine vollständig richtige Klassifizierung der Proben nach Anbauverfahren war nicht möglich. Die Variation innerhalb der Anbauverfahren war im Vergleich zur Variation zwischen den Anbauverfahren zu groß. **Die Hypothese ist abzulehnen.**

Die Xanthophylle eignen sich nicht als Biomarker für eine Authentizitätsprüfung von Weizenproben aus ökologischem Anbau.

7 Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war eine Charakterisierung von Möhren- und Weizenproben aus definierter Herkunft (ökologischer bzw. konventioneller Anbau) anhand der Konzentration von Carotinoiden und Polyphenolen als Vertreter der Gruppe der sekundären Pflanzenstoffe. Dabei wurde das Ziel verfolgt, im Sinne einer Vorstudie die potentielle Eignung dieser Stoffgruppen als Bioindikator für eine Authentizitätsprüfung von Lebensmitteln aus ökologischem Landbau zu prüfen. Hierfür wurden Hypothesen aufgestellt, die für die untersuchten Stoffgruppen und Produkte separat in den vorhergehenden Abschnitten untersucht wurden.

Im Ergebnis dieser Studie war keine durchgehend signifikante Differenzierung der Carotinoide bei den Möhren bzw. Weizen durch das Anbauverfahren feststellbar. Die Carotinoide sind keine potentiellen Biomarker für eine Authentizitätsprüfung ökologischer Produkte. Dagegen waren bei Möhren untersuchten Polyphenole als potenzielles Authentizitätskriterium geeignet. Weitere Forschungen sollten auf letzterem Ergebnis aufbauen.

Hier erscheint eine Weiterentwicklung der analytischen Methoden als sinnvoll. Sie muss bei der Probennahme und Probenaufbereitung ansetzen. Anhand der Feldversuche wurde gezeigt, dass bereits auf Ebene der Feldwiederholungen große Unterschiede im Polyphenolmuster bestehen können. Hier muss untersucht werden, worauf dies beruht. Zu untersuchen ist weiterhin, welchen Einfluss Größensortierung, Reife und Stichprobengröße auf das Polyphenolmuster haben. Unter Anwendung der hieraus gewonnenen Erkenntnisse ist eine Standardprozedur für die Probennahme auf dem Feld zu erarbeiten.

Verletzungen an der Wurzelrinde im Probenaufbereitungsprozess (Waschen) sind unvermeidlich. Anhand der Literatur wurde gezeigt, dass solche mechanischen Verletzungen zu einer rapiden Veränderung des Polyphenolmusters führen. Wünschenswert wären daher Methoden, die möglichst ohne Verletzung der Wurzelrinde auskommen bzw. eine möglichst schnelle Konservierung des Polyphenolmusters ermöglichen. Um dies zu gewährleisten, wurden in dieser Arbeit zwei Methoden angewandt: a) Schockfrostung bei -20°C und b) Schockfrostung in flüssigem Stickstoff. Zu untersuchen ist, ob die Methoden eine vergleichbare Leistungsfähigkeit aufweisen und vergleichbare Ergebnisse liefern. Beide Methoden sind relativ aufwändig. Eine Weiter- bzw. Neuentwicklung der Methoden ist daher wünschenswert.

Die HPLC-Analysenzeit für eine Probe betrug 240 min. Dadurch bedingt ist ein geringer Probendurchsatz. Schnellere Analysemethoden existieren (Klaiber, 2005). Die hier angewandte Methode sollte mit dieser Methode verglichen und ggf. weiterentwickelt werden. Da die Authentizitätsprüfung maßgeblich auf der Vielzahl der ausgewerteten Einzelstoffe beruht, ist der Erfassung möglichst aller Einzelstoffe vor der Verringerung der Analysenzeit der Vorzug zu geben. Hierzu sollten auch neue Techniken wie die UPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatographie*) herangezogen werden.

Eine Erhöhung des Probendurchsatzes durch Verkürzung der Analysenzeit allein ist unter Umständen nicht ausreichend. Deshalb sollten Verfahren entwickelt werden, um die

Extraktion der Proben hinsichtlich des dafür notwendigen Zeitaufwandes zu optimieren. Denkbar wäre die Entwicklung eines Verfahrens unter Nutzung des Mikrowellenaufschlusses. Weiterhin könnte geprüft werden, ob durch Modifikationen oder die Anwendung von Gradienten beim Extraktionssolventen (z.B. Mischungen von Methanol und Wasser, vgl. Escribano-Bailon & Santos-Buelga, 2003) höhere Ausbeuten bei der Polyphenolextraktion möglich sind.

Bei der hier angewandten Extraktionsmethode für Polyphenole wurden auch Carotinoide mit extrahiert. Wünschenswert erscheint daher ein Aufreinigungsschritt bei der Probenvorbereitung, der selektiv die phenolischen Stoffe aus der Probenlösung extrahiert. Hierfür könnte einen SPE-Zwischenschritt (SPE = *Solid Phase Extraction*) etabliert werden. Durch diesen könnte ggf. die Konzentration im Rotationsverdampfer ersetzt werden. Als weniger geeignete Alternative erscheint die in der Literatur oft verwendete Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Ethylether/Ethylacetat (Escribano-Bailon & Santos-Buelga, 2003), vor allem wegen des Einsatzes des flüchtigen, explosiven und gesundheitsschädlichen Ethylethers.

Nicht alle in dieser Studie ausgewerteten Polyphenole konnten identifiziert werden. Unter Anwendung der bei KLAIBER et al. (2005) beschriebenen HPLC-Analysenmethode ließe sich ein Teil der Stoffe anhand der Retentionszeit und des Spektrums identifizieren. Weiterhin sollten bekannte Technologien für die Identifikation wie die Massenspektrometrie oder die Magnetresonanzspektroskopie eingesetzt werden. Die Anwendung der Massenspektrometrie über die Identifikation hinaus in der Routineanalyse sollte es ermöglichen, die Nachweisgrenze zu erniedrigen.

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit einer Authentizitätsprüfung mittels Analyse des Polyphenolmusters nur an einem kleinen Probenumfang untersucht. Die Klassifizierung hatte daher einen deskriptiven Charakter. In der Praxis gefordert ist jedoch eine vorhersagende Authentizitätsprüfung. Diese soll Proben, an die möglichst geringe Anforderungen hinsichtlich der Dokumentation von produkt- und prozessbezogenen Eigenschaften bestehen, auf ihre Herkunft aus ökologischem Anbau prüfen.

Die im Rahmen dieser Studie analysierten Proben stammten aus einem sehr eng umgrenzten geografischen Areal (Landkreis Dithmarschen). Für die weitere Entwicklung und Evaluation der Methode ist eine Ausweitung des Probenumfangs unabdingbar. Die in Abschnitt 5.1.2 aufgezeigte Methodik der *cross-classification* sollte zur weiteren Entwicklung angewendet werden. Hierzu sollte ein repräsentativer und hinsichtlich Standort und Sorte breit variierender Datensatz aufgenommen werden, der Polyphenolmuster von Proben aus ökologisch und konventionell produzierenden Erzeugerbetrieben enthält. Anhand dieses Datensatzes ist zu prüfen, ob eine Klassifizierung, wie in dieser Arbeit beschrieben, auch an breiter variierenden Proben möglich ist.

In Abschnitt 1.4 wurde hergeleitet, dass es Schnittmengen zwischen ökologischem und konventionellem Anbau gibt. So werden im ökologischen Anbau Kulturverfahren des konventionellen Anbaus benutzt. Gezeigt wurde, dass die Sorte einen großen Einfluss auf das Carotinoid- aber auch auf das Polyphenolmuster hat. Die Sorte ist jedoch kein im ökologischen Anbauverfahren regulierter Faktor. Durch EU-Verordnung 1452/2003 (Saatgutverordnung für den Ökolandbau) ist festgelegt, dass im ökologischen Landbau nur ökologisch erzeugtes Saatgut verwendet werden darf. Gleichzeitig werden Kriterien für eine ökologische Pflanzenzüchtung intensiv diskutiert (KEMPF, 2005). Angesichts des großen

Einflusses von Standort und Sorte auf die Konzentration der gefundenen sekundären Pflanzenstoffe könnte die Untersuchung dieser Pflanzeninhaltsstoffe für die Beurteilung des Züchterfolges herangezogen werden. Weitere Forschungen mit dem Ziel der Entwicklung entsprechender Indikatoren erscheinen lohnenswert. Durch die Auswahl geeigneter Sorten und deren Festschreibung in den Anbau Richtlinien des ökologischen Anbaus könnte – die Erbringung eines Nachweises der gesundheitlichen Wirkung einzelner Inhaltsstoffe vorausgesetzt – eine Abgrenzung ökologischer von konventioneller Lebensmittelqualität begründet werden. Weitere Voraussetzung hierfür wäre aber, dass diese für den ökologischen Anbau gezüchteten Sorten nicht im konventionellen Landbau verwendet werden dürfen (Sortenschutz).

Vor dem Hintergrund eines stark wachsenden Ökomarktes wird die Gefahr gesehen, dass durch Missbrauch oder die Aufweichung von Richtlinien die Abgrenzung ökologischer Lebensmittelqualität immer schwieriger wird (DEMETER, 2007). Im Hinblick auf eine Authentizitätsprüfung von ökologischen Lebensmitteln scheint es daher geboten, auch zwischen den verschiedenen Anbau Richtlinien zu differenzieren. Hinsichtlich der Anforderungen an eine ökologische Produktion ist ein deutlicher Gradient von der EU-Richtlinie über die Richtlinien der Anbauverbände bis hin zu evtl. Anforderungen einzelner Verarbeiter festzustellen. Der Authentizitätsbegriff ist ggf. aufgrund dieser Anforderungen zu definieren. Hier ergibt sich ein weiteres Forschungsfeld in der Weise, diese verschiedenen Produktqualitäten im Sinne einer Abgrenzung verschiedener ökologischer Qualitäten voneinander zu etablieren.

Einer der Gründe aus dem Carotinoide und Polyphenole als mögliche Authentizitätskriterien untersucht wurden, war deren postulierte gesundheitliche Relevanz (vgl. Abschnitt 1.2). Aufgrund ihrer möglicherweise positiven gesundheitlichen Eigenschaften werden die sekundären Pflanzenstoffe bei der Diskussion einer besonderen ökologischen Lebensmittelqualität aufgegriffen (BRANDT & MØLGAARD, 2001). Die gesundheitliche Bedeutung der Carotinoide und Polyphenole ist jedoch nicht unstrittig (vgl. Abschnitt 1.2). Abgesehen davon sind die in dieser Studie gefundenen Konzentrationsunterschiede im Paarvergleich ökologischer und konventioneller Produkte gering (< 20 %) und nicht durchgehend signifikant. Ein höherer gesundheitlicher Wert ökologisch angebaute Produkte gegenüber konventionell angebaute lässt sich daraus nicht herleiten.

Konträr zur These von BRANDT & MØLGAARD (2001), dass Lebensmittel aus ökologischem Anbau eine höhere Konzentration sekundärer Pflanzenstoffe aufweisen könnten, zeigten sich bei den Polyphenolen überwiegend niedrigere Konzentrationen in den ökologisch angebaute Möhren. Eine Wertung der gesundheitlichen Bedeutung dieser Tatsache ist nicht möglich. Zum einen wurden nicht alle Polyphenole identifiziert. Zum anderen ist wenig über die ernährungsphysiologische Bedeutung der Polyphenole als Einzelstoffe, in Interaktion mit anderen Stoffen und untereinander bekannt. Die positive gesundheitliche Wirkung einer an Obst und Gemüse reichen Ernährung lässt sich nicht auf die dadurch höhere Zufuhr einzelner Pflanzeninhaltsstoffe reduzieren (ERDMANN, 1999). Zusammenfassend erscheint der Ansatz, ökologische Lebensmittelqualität an der Konzentration einzelner sekundärer Pflanzenstoffe festzumachen, insgesamt als fraglich. Hier sind insbesondere weitere Forschungsergebnisse zur gesundheitlichen Relevanz sekundärer Pflanzenstoffe allgemein abzuwarten.

8 Literatur

- Abdel-Aal, E.S., J.C. Young, P.J. Wood & I. Rabalski (2002): Einkorn: A potential candidate for developing high Lutein wheat. *Cereal Chemistry* 79, 455-457.
- Adom, K.K., M. Sorrells & R.H. Liu (2003): Phytochemical Profiles and Antioxidant Activity of Wheat Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7825-7834.
- AFSSA, Agence Francaise de sécurité sanitaire des aliments (2003): Evaluation nutritionnelle et sanitaire des aliments issus de l'agriculture biologique. URL: <http://www.afssa.fr/ftp/afssa/basedoc/rapportagribio290703.pdf>. Aufgerufen am 13.08.2007.
- Ahlheim, K.-H. (1970): Duden / Wie gebraucht man Fremdwörter richtig? Mannheim/Leipzig/Wien/Zürich: Dudenverlag.
- Alasalvar, C., Grigor, J.M., Zhang, D., P. Quantick & F. Shahidi (2001): Comparison of Volatiles, Phenolics, Sugars, Antioxidant Vitamins, and Sensory Quality of Different Colored Carrot Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 1410-1416.
- Alföldi, T., J. Granado, E. Kieffer, U. Kretschmar, M. Morgner, U. Niggli, A. Schädeli, B. Speiser, F. Weibel, G. Wyss, G. Schmidt & W. Schmidt (2006): Qualität und Sicherheit von Bioprodukten. FiBL-Dossier 4. Frick: Forschungsinstitut für biologischen Landbau.
- Babic, I., C. Amiot, C. Nguyen-The & C. Aubert (1993): Changes in Phenolic Content in Fresh Ready-to-use Shredded Carrots during Storage. *Journal of Food Science* 58, 351-356.
- Banga, O. & J.W. de Bruyn (1955): Selection of carrots for carotene content. II. Subnormal content at low temperature. *Euphytica* 4, 183-189.
- Banga, O. & J.W. de Bruyn (1964): Carotenogenesis in roots. *Netherlands Journal of Agricultural Science* 12, 204-220.
- Baranska, M., R. Baranski, H. Schulz & T. Nothnagel (2006): Tissue specific accumulation of carotenoids in carrot roots. *Planta* 224 (5), 1028-1037.
- Bärberi, P. & Mazzoncini, M. (2006): The MASCOT (Mediterranean Arable Systems COMparison Trial) long-term experiment (Pisa, Italy). In: Raupp, J., C. Pekrun, M. Oltmanns & U. Köpke (Hrsg.): Long-term Field Experiments in Organic Farming. Berlin: Dr. Köster Verlag.
- Bassler, R. (Hrsg.) (1997): Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch). Darmstadt: VdLUFA-Verlag.
- Basu, H.N., A. del Vecchio, F. Flider & F. Orthoefer (2001): Nutritional and potential disease prevention properties of carotenoids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78, 665-675.
- Beckmann, E.O. & W. Pestemer (1975): Einfluss von Herbizidbehandlung bei unterschiedlicher Humusversorgung auf Ertrag und Inhaltsstoffe von Möhren. *Landwirtschaftliche Forschung* 28, 41-51.
- Bloksma, J. & M. Huber (2002): Growth and differentiation: Life processes in crops. Louis Bolk Instituut Publications GVV02eng. Louis Bolk Instituut. URL: <http://orgprints.org/4202/>
- Böhm, V. (2005): Email vom 17.11.2005.

- Bonti-Ankomah, S. & E.K. Yiridoe (2006): Organic and Conventional Food: A Literature Review of the Economics of Consumer Perceptions and Preferences. Nova Scotia: Organic Agriculture Centre of Canada.
- Booth, V.H. & S.O.S. Dark (1949): The influence of environment and maturity of total carotenoids in carrots. *Journal of Science of Food and Agriculture* 39, 226-236.
- Bordeleau, G., Myers-Smith, I., Midak, M. & Szeremeta, A. (2002): Food Quality: A comparison of organic and conventional fruits and vegetables. Den kongelige Veterinær- og Landbohøjskole, URL: <http://library.wur.nl/biola/bestanden/1744249.pdf>. Fredriksberg, Dänemark: Den kongelige Veterinær- og Landbohøjskole.
- Bourn, D. & J. Prescott (2002): A Comparison of the Nutritional Value, Sensory Qualities, and Food Safety of Organically and Conventionally Produced Foods. *Critical Reviews in Food and Nutrition* 42, 1-34.
- Brandt, K. & J.P. Mølgaard (2001): Featured Article: Organic agriculture: does it enhance or reduce the nutritional value of plant foods? *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81, 924-931.
- Britton, G., S. Liaaen-Jensen & H. Pfander (Hrsg.) (2004): Carotenoids. Handbook. Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser.
- Brosius, F. (2002): SPSS 11. Bonn: mitp Verlag.
- Bundesinstitut für Risikobewertung (Hrsg.) (2007): Bundesprogramm Ökologischer Landbau. Schlussbericht zum Projekt 03OE249: Vergleichende Studie zur Qualität von konventionell und ökologisch erzeugtem Gemüse am Beispiel der Allergenität. Frankfurt a. M.: Bundesanstalt für Ernährung und Landwirtschaft, Geschäftsstelle Bundesprogram Ökologischer Landbau, zur Veröffentlichung eingereicht.
- Burkhardt, S. & V. Böhm (2005): Optimierte Extraktion von Xanthophyllen aus verschiedenen Getreidearten und -erzeugnissen. *Lebensmittelchemie* 59, 128-128.
- Cabonaro, M. & M. Mattera (2001): Polyphenoloxidase activity and polyphenol levels in organically grown peach (*Prunus persica* L, cv Regina bianca) and pear (*Pyrus communis* L, cv. Williams). *Food Chemistry* 72, 419-424.
- Chen, M.C. (2005): Organic Fruits and Vegetables: Potential Health Benefits and Risks. *Nutrition Noteworthy* 7, Artikel 2.
- Colditz, G.A. (1987): Beta-carotene and cancer. In: Quebedeaux, B. & F. A. Bliss (Hrsg.): *Horticulture and Human Health*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc.
- Codex Alimentarius Commission der FAO (2001): Guidelines for the Production, Processing, Labelling and Marketing of Organically Produced Foods (GL 32 – 1999, Rev. 1 – 2001). Rom: FAO - Codex Alimentarius Commission.
- Dao, L. & M. Friedman (1992): Chlorogenic acid content of fresh and processed potatoes determined by ultraviolet spectrophotometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40, 2152-2156.
- Davies, A., A. Titterington & Cochrane, C. (1995): Who buys organic food? A profile of the purchasers of organic in Northern Ireland. *British Food Journal* 97, 17-23.
- Demeter Verband (2007): Bio-Hersteller gegen eine Aufweichung der EU-Ökoverordnung. Pressemitteilung vom 04.05.2007. URL: http://www.demeter.de/presse/pre_archiv_id-print.php?presse_id=437&pagegroup=Hilfe&pageaction=suchenfinden
- Erdman Jr, J. W. (1999): Variable bioavailability of carotenoids from vegetables. *American Journal of Clinical Nutrition* 70, 179-180

- Erekul, O., F. Ellmer, W. Koehn & F. Oenca (2005): Einfluss differenzierter Stickstoffdüngung auf Kornertrag und Backqualität bei Weizen. *Archives of Agronomy and Soil Science* 51, 523-540.
- Escribano-Bailon, M. & C. Santos-Buelga (2003): Polyphenol Extraction from Foods. In: C. Santos-Buelga & G. Williamson (Eds.): *Methods in Polyphenol Analysis*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- European Union (EU) (2000): *Der ökologische Landbau - Ein Leitfaden zur Gesetzgebung*. Luxemburg: Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften.
- EUROSTAT (2007): *Agriculture - Main Statistics 2005-2006*. EUROSTAT Pocketbooks 1-144. Luxemburg: EUROSTAT.
- FiBL (2006): *FiBL Dossier: Quality and Safety of Organic Products*. Frick: Forschungsinstitut für biologischen Landbau (FiBL).
- Ganssen, R. & F. Hädrich (Hrsg.) (1965): *Atlas zur Bodenkunde*. Band 1. Mannheim : Bibliographisches Institut.
- The ABTC Study Group (2003): Incidence of Cancer and Mortality Following alpha-Tocopherol and beta-Carotene Supplementation: A Postintervention Follow-up. *JAMA: The Journal of the American Medical Association* 290, 476-485.
- Habben, J. (1972): Einfluss einiger Standortfaktoren auf Ertrag und Qualität der Möhre. *Gartenbauwissenschaft* 37, 345-359.
- Habben, J. (1973): Einfluss der Stickstoff- und Kaliumdüngung auf Ertrag und Qualität der Möhre. *Landwirtschaftliche Forschung* 26, 156-173.
- Habegger, R. and W. Schnitzler (2004): Ein buntes Möhrensoriment - bewertet anhand der aromarelevanten Inhaltsstoffe. URL: <http://oek.fbl.fh-wiesbaden.de/dgg-neu/fileadmin/poster-2005/PosterG17Habegger.pdf>.
- Halliwell, B. (2006): Polyphenols: antioxidant treats for healthy living or covert toxins? *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86, 1992-1995.
- Hamouz, K., J. Lachman, B. Vokal & V. Pivec (1999): Influence of environmental conditions and way of cultivation on the polyphenol and ascorbic acid content in Potato tubers. *Rostlinna Vyroba* 45, 293-298.
- Heaton, S. (2001): *Organic farming, food quality and human health - A review of the evidence*. Bristol: The Soil Association.
- Heinonen, M., V. Ollainen, E. Linkola, P. Varo & P. Koivistoinen (1989): Carotenoids and retinoids in finnish foods: cereal and bakery products. *Cereal Chemistry* 66, 270-273.
- Heinonen, M.I. (1990): Carotenoids and Provitamin A Activity of Carrots (*Daucus carota* L.) Cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38, 609-612.
- Henatsch, C. (2002): *Fragen des biologisch - dynamischen Landbaus an die Züchtung unter besonderer Berücksichtigung der Nahrungsmittelqualität*. URL: <http://orgprints.org/2045/>.
- Hentschel, V., K. Kranl, J. Hollmann, Lindhauer, V. Böhm & R. Bitsch (2002): Spectrophotometric Determination of Yellow Pigment Content and Evaluation of Carotenoids by High-Performance Liquid Chromatography in Durum Wheat Grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 6663-6668.
- Hentschel, V., K. Kranl, J. Hollmann, M.G. Lindhauer, V. Böhm & R. Bitsch (2002): Spectrophotometric Determination of Yellow Pigment Content and Evaluation of

- Carotenoids by High-Performance Liquid Chromatography in Durum Wheat Grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 6663-6668.
- Humphries & Khachik (2003): Distribution of Lutein, Zeaxanthin, and Related Geometrical Isomers in Fruit, Vegetables, Wheat, and Pasta Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 1322-1327.
- IFOAM (2005): The IFOAM Norms for Organic Production and Processing, 2005. Bonn: IFOAM.
- Jacobs, D.R., J. Slavin & L. Marquart (1995): Whole grain intake and cancer: a review of the literature. *Nutrition and Cancer* 24, 221-229.
- Janes, B. (1946): Variations in the dry weight, ascorbic acid and carotene content of collards, broccoli and carrots as influenced by geographical location and fertilizer level. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science* 48, 407-412.
- Jansen, B., L. Dahl, K. Fötisch, S. Haneklaus, J. Zagon, S. Vieths, T. Holzhauser & H. Broll (2006): Vergleich der Qualität von Möhren aus ökologischem- und konventionellem Anbau am Beispiel der Allergenität. In: Rahmann, G. (Hrsg.): Ressortforschung für den Ökologischen Landbau 2006. Sonderheft der Landbauforschung Völkenrode Band 298.
- Jenkinson, D.S. (1988): Soil organic matter and its dynamics. In: Wild, A. (Hrsg.): *Russel's Soil Conditions and Plant Growth*. 11. Auflage. Harlow, Essex: Longman
- Kahl, J., D.H. Siemens, R.J. Aerts, R. Gäbler, F. Kühnemann, C.A. Preston & I.T. Baldwin (2000): Herbivore-induced ethylene suppresses a direct defense but not a putative indirect defense against an adapted herbivore. *Planta* 210, 336-342..
- Kahl, J. & N. Busscher (Hrsg.) (2007): Bundesprogramm Ökologischer Landbau. Schlußbericht zum Projekt 02OE170F: Differenzierung und Klassifizierung von Öko-Produkten mittels validierter analytischer und ganzheitlicher Methoden. Eingereicht zur Veröffentlichung.
- Kammerer, D., R. Carle & A. Schieber (2004): Characterization of phenolic acids in black carrots (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 18, 1331-1340.
- Kempf, H. (2005): Sortenentwicklung für den Ökologischen Landbau aus Sicht der konventionellen Pflanzenzüchtung bei Weizen. *landinfo* 5, 34-39
- Kidmose, U., S.L. Hansen, L.P. Christensen, M. Edelenbos, E. Larsen & R. Norbaek (2004): Effects of Genotype, Root Size, Storage, and Processing on Bioactive Compounds in Organically Grown Carrots (*Daucus carota* L.). *Journal of Food Science* 69, S388-S394.
- Klaiber, R.G., S. Baur, Koblo & R. Carle (2005): Influence of Washing Treatment and Storage Atmosphere on Phenylalanine Ammonia-Lyase Activity and Phenolic Acid Content of Minimally Processed Carrot Sticks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 1065-1072.
- Klaiber, R.G., S. Baur, L. Magel, W.P. Hammes & R. Carle (2004): Quality of Shredded, Packaged Carrots as Affected by Different Washing Treatments. *Journal of Food Science* 69, SNQ 161-SNQ 166.
- Konopka, I., W. Kozirok & D. Rotkiewicz (2004): Lipids and carotenoids of wheat grain and flour and attempt of correlating them with digital image analysis of kernel surface and cross-sections. *Food Research International* 37, 429-438.
- Körner, K. (2007): Einfluss exogener und endogener Faktoren auf den Gehalt sekundärer Pflanzenstoffe (Carotinoide und Polyphenole) von Möhre (*Daucus carota* L.) und

- Weizen (*Triticum aestivum* L.). Diplomarbeit an der Universität Kassel, Ökologische Lebensmittelqualität und Ernährungskultur. URL: <https://kobra.bibliothek.uni-kassel.de/handle/urn:nbn:de:hebis:34-2007050317917>. Witzenhausen: Universität Kassel.
- Leclerc, J., M. Miller, E. Joliet & G. Roquelin (1991): Vitamin and Mineral Contents of Carrot and Celeriac Grown under Mineral or Organic Fertilization. *Biological Agriculture and Horticulture* 7, 339-348.
- Leenhardt, F., A. Mijakovski, B. Lyan, E. Chanliaud & Remesy, C. (2004): Carotenoids Content of Wheat: Importance of Selection and Impact of Breadmaking. In: INRA (Hrsg.): *Proceedings of the International Workshop Modelling quality traits and their genetic variability for wheat*.
- Lelley, J. (1972): Der Einfluss der Unkrautkonkurrenz und des Herbizideinsatzes auf den Ertrag und Karotingehalt von Möhren. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten (Pflanzenpathologie) Pflanzenschutz Sonderh. VI*, 89-94.
- Mäder, L., U. Pfiffner, U. Niggli, U. Balzer, F. Balzer, Plochberger, Velimirov, A., L. Boltzmann & J.-M. Besson (1993): Effect of three farming systems (Bio-Dynamic, Bio-Organic, Conventional) on yield and quality of Beetroot (*Beta Vulgaris* L. Var. *Esculenta* L.) in a seven year crop rotation. *Acta Horticulturae* 339, 11-31.
- Mäder, P., D. Hahn, D. Dubois, L. Gunst, T. Alföldi, H. Bergmann, M. Oehme, R. Amadò, H. Schneider, U. Graf, A. Velimirov, A. Fließbach & U. Niggli (2007): Wheat quality in organic and conventional farming: results of a 21 year field experiment. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87, 1826-1835.
- Mäder, P., Fließbach, A., D. Dubois, L. Gunst, W. Jossi, F. Widmer, A. Oberson, E. Frossard, F. Oehl, A. Wiemken, A. Gattinger & U. Niggli (2006): The DOK experiment (Switzerland). In: Raupp, J., C. Pekrun, M. Oltmanns & U. Köpke (Hrsg.): *Long-term Field experiments in organic farming*. Berlin: Dr. Köster Verlag.
- Mäder P., A. Fließbach, D. Dubois (2002): Soil Fertility and Biodiversity in Organic Farming. *Science* 296, 1694-1697.
- Mares-Perlman, J.A., A.E. Millen, T.L. Ficek & S.E. Hankinson (2002): The Body of Evidence to Support a Protective Role for Lutein and Zeaxanthin in Delaying Chronic Disease. Overview. *Journal of Nutrition* 132, S518-524.
- Mehwald, J. (1965): Möhrenanbau und Karotinwerte. *Rheinische Monatsschrift für Gemüse, Obst, Zierpflanzen* 53, 112-113.
- Merkur-Online (2007): Die Billig-Zeiten sind vorbei. URL: <http://www.merkur-online.de/wirtschaft/art8810,823195>. Aufgerufen am 10.08.2007.
- Microsoft Corp. (2003): *Microsoft Office Access 2003 (11.6566.8122) SP 2*.
- Mitchell, A.E. & A.W. Chassy (2004): Antioxidants and the Nutritional Quality of Organic Agriculture. *The Soy Connection* 12, 3-5.
- Moore, J., Z. Hao, K. Zhou, M. Luther, J. Costa & L. Yu (2005): Carotenoid, Tocopherol, Phenolic Acid, and Antioxidant Properties of Maryland-Grown Soft Wheat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 6649-6657.
- Nicholson, R.L. & R. Hammerschmidt (1992): Phenolic compounds and their role in disease resistance. *Annual Reviews of Phytopathology* 30, 369-389.
- Nilsson, T. (1979): Yield, storage ability, quality and chemical composition of carrot root, cabbage and leek at conventional and organic fertilizing. *Acta Horticulturae* 93, 209-223.

- Paolini, M., G. Cantelli-Forti, P. Perocco, G. F. Pedulli, S. Z. Abdel-Rahman & M. S. Legator (1999): Co-carcinogenic effect of [beta]-carotene. *Nature* 398, 760-761.
- Pfützer, G. & C. Pfaff (1935): Untersuchungen auf Gehalte an Carotin und Vitamin C bei Gemüsen und Futterstoffen. *Angewandte Chemie* 48, 581-592.
- Physikalisch Technische Bundesanstalt (2007): Leitfaden für den Gebrauch des Internationalen Einheitensystems. Ohne Angabe des Veröffentlichungsdatums. URL: http://www.ptb.de/de/publikationen/download/si_v1.pdf. Aufgerufen am 25.05.2007.
- Pinzino, C., A. Capocchi, L. Galleschi, F. Saviozzi, B. Nanni & M. Zandomenighi (1999): Aging, Free Radicals, and Antioxidants in Wheat Seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 1333-1339.
- Pollard, A. (1941): Note on the Effect of Manurial Treatments on the Carotene Content of Carrot Roots. *Annual Report of the Agricultural and Horticultural Research Station, Long Ashton, Bristol* 32.
- Raupp, J., C. Pekrun, M. Oltmanns & U. Köpke (Hrsg.) (2006): *Long-term Field Experiments in Organic Farming*. Berlin: Dr. Köster Verlag.
- Ravn, H.W., C. Kristensen, T.F. Christensen, B. Diedrichsen and K. Brandt (2002): A New Phytochemical Screening Programme used for Crops grown with Organic and Conventional Methods. URL: <http://orgprints.org/1490/>.
- Roux, A. (1965): Carotinreiche Möhrensorten. *Gemüse* 7, 125-128.
- Rubatzki, V.E., C.F. Quiros & P.W. Simon (1999): *Carrots and related vegetable Umbelliferae*. Oxon: CABI Publishing.
- Sachs, L. (2002): *Angewandte Statistik*. 10. überarbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Sandhu, K., A. Joshi & K.L. Bajaj (1988): Effects of nitrogen fertilizer and weed control on nutritive quality of carrots (*Daucus carota* L.). *Plant and Foods for Human Nutrition* 38, 67-73.
- Sattler, F. & C. von Wistinghausen (1989): *Der landwirtschaftliche Betrieb: biologisch-dynamisch*. Stuttgart: Ulmer.
- Schaller, R., S. Broda & W.H. Schnitzler (1998): Chemische, chemosensorische und humansensorische Untersuchungen zu Geschmack und Aroma von Möhren 1. *Nahrung / Food* 42, 400-405.
- Scharrer, K. & R. Bürke (1953): Der Einfluss der Ernährung auf die Provitamin-A (Carotin)-Bildung in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen. *Zeitschrift für. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* 62, 244-262.
- Schipper, A. & W. Jahn-Deesbach (2007): Antioxidantien in Weizen - mehr Lutein in neuen Sorten. In: DGQ – Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V. (Hrsg.): *Proceedings der 42. Vortragsstagung, Kiel 2007*.
- Schnitzler, J.-P., J. Madlung, A. Rose & H.U. Seitz (1992): Biosynthesis of p-hydroxybenzoic acid in elicitor-treated carrot cell cultures. *Planta* 188, 594-600.
- Schopfer, P. & A. Brennicke (2006): *Pflanzenphysiologie*. München: Elsevier GmbH, Spektrum Akademischer Verlag.
- Siderer, Y., A. Marquet & E. Anklam (2005): Need for research to support customer confidence in the growing organic market. *Trends in Food Science and Technology* 16, 332-343.
- Simon & X. Wolff (1987): Carotenes in typical and dark orange carrots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 35, 1017-1022.

- Simon, P.W. (1987): Genetic improvement of carrots for meeting human nutritional needs. In: Quebedeaux, B. & F. A. Bliss (Hrsg.): Horticulture and Human Health. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall.
- SPSS Inc. (2003): SPSS 14.0.2 für Windows im MFS-Cluster der Universität Kassel, Fachbereich Ökologische Agrarwissenschaften.
- Sweeney, J.P. & A.C. Marsh (1971): Effects of Selected Herbicides on Provitamin A Content of Vegetables. *J Journal of Agricultural and Food Chemistry* 19, 854-856.
- Thermo Fisher Scientific Inc. (2002): VisionLite (TM) 1.0.
- Tintunen, S. & P. Lehtonen (2001): Distinguishing organic wines from normal wines on the basis of phenolic compounds and spectral data. *European Food Research and Technology* 212, 390-394.
- Torjusen, H., L. Sangstad, K. O'Doherty-Jensen & U. Kjaernes (2004): European Consumers' Conceptions of Organic Food: A Review of Available Research. Project report 4-2004. Oslo: National Institute for Consumer Research.
- Vindigni, G., M.A. Janssen & W. Jager (2002): Organic food consumption: A multi-theoretical framework of consumer decision making. *British Food Journal* 104, 624-642.
- Warman, P.R. & K.A. Havard (1997): Yield, vitamin and mineral contents of organically and conventionally grown carrots and cabbage. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 61, 155-162.
- Waters Inc. (2002): Empower1, Build 1154.
- Werries, A. (2005): Vorabexemplar der Methodenbeschreibungen zur Dissertation „Validierung von HPLC-Methoden zur Bestimmung von Polyphenolen und Carotinoiden in Möhren, Weizen und Mais unterschiedlicher Herkunft“.
- Werries, A. (2007): Validierung von HPLC-Methoden zur Bestimmung von Polyphenolen und Carotinoiden in Möhren, Weizen und Mais unterschiedlicher Herkunft. Universität Kassel, Ökologische Lebensmittelqualität und Ernährungskultur. URL: <https://kobra.bibliothek.uni-kassel.de/handle/urn:nbn:de:hebis:34-2007043017906>. Witzenhausen: Universität Kassel.
- Williamson, C. (2007): Is organic food better for our health. *Nutrition Bulletin of the British Nutrition Foundation* 32, 104-108.
- Winter, M., W. Brandl & K. Herrmann (1987): Bestimmung von Hydroxyzimtsäure-Derivaten in Gemüse. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A* 184, 11-16.
- Woese, K., D. Lange, C. Boess & K.W. Bögl (1997): A Comparison of Organically and Conventionally Grown Foods - Results of a Review of the Relevant Literature. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 74, 281-293.
- Wolfender, J.-L. , K. Ndjoko & K. Hostettmann (2003): Application of LC-NMR in the Structure Elucidation of Polyphenols. In: Santos-Buelga, C. & G. Williamson (Hrsg.): *Methods in Polyphenol Analysis*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Young, J.E., X. Zhao, E.E. Carey, R. Welti, S.-S. Yang & H. Wang (2005): Phytochemical phenolics in organically grown vegetables. *Molecular Nutrition & Food Research* 49, 1136-1142.

- Zhang, D. & Y. Hamazu (2004): Phenolic compounds and their antioxidant properties in different tissues of carrot (*Daucus carota* L.). *Food, Agriculture & Environment* 2, 95-100.
- Zhou, K., J.J. Yin & L. Yu (2005): Phenolic Acid, Tocopherol and Carotenoid Compositions, and Antioxidant Functions of Hard Red Winter Wheat Bran. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 3916-3922.
- Zhou, K., L. Su & L. Yu (2004): Phytochemicals and Antioxidant Properties in Wheat Bran. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 6108-6114.
- ZMP (2007a): Umsatzsteigerung mit Öko-Lebensmittel bei fast 20 Prozent. URL: http://www.zmp.de/agrarmarkt/branchen/oekomarkt/meldung_002.asp. Aufgerufen am 10.08.2007.
- ZMP (2007b): Nahrungsmittel sind in Deutschland günstig. URL: http://www.zmp.de/presse/ agrarwoche/marktgrafik/grafik_2007_31a.asp. Aufgerufen am 09.08.2007.
- ZMP (2007c): Bio-Anteil an Möhrenabsatz nähert sich 20 Prozent-Marke. URL: <http://www.oekolandbau.de/haendler/kurznachrichten/detailansicht/meldung/bio-anteil-an-moehrenabsatz-naehert-sich-20-prozent-marke/zurueck-zu/4458/>. Aufgerufen am 21.08.2007.ref_end

9 Anlagen

Die Anlagen befinden sich auf der beiliegenden CD-Rom im Verzeichnis „Anlagen“. Es handelt sich dabei um Dokumente, die die Evaluation und Verarbeitung der im Rahmen der Studie erhobenen Daten näher beschreiben. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die Anlagen. Sie sind Bestandteil dieser Arbeit.

Nr.	Typ	Beschreibung
A01	PDF	Boniturbogen Möhren
A02	PDF	Standardarbeitsanweisung: Messung der Polyphenolkonzentration in Möhren
A03	PDF	Standardarbeitsanweisung: Messung der Carotinoidkonzentration in Möhren
A04	PDF	Standardarbeitsanweisung: Messung der Carotinoidkonzentration in Weizen
DB1	PDF	Datenbank Dokumentation
DB2	PDF	Ergebniserfassung in der Probandenbank
DB3	mdb	Probandenbank (Microsoft Access)
K01	PDF	Kalibrierprotokoll Carotinoide
K02	PDF	Kalibrierprotokoll Polyphenole
S01	PDF	Spektren der ausgewerteten Polyphenole
S02	PDF	Ablagedokumentation der Statistikdaten
S03	PDF	Trockensubstanz der Proben
S04	PDF	Technische Dokumentation der Statistischen Evaluation
S05	PDF	Modelle für das GLM

Eine Windows-Software zur Anzeige der Dateien im PDF-Format befindet sich auf der CD im Verzeichnis „PDF Reader“. Zusätzlich ist im Verzeichnis „Studie“ eine Kopie dieser Arbeit im PDF-Format gespeichert.

Erklärung gemäß § 5 Absatz 6 der Promotionsordnung der Universität Kassel

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Witzenhausen, den 22.10.2007

Anlage S02: Ablagedokumentation zur Statistik

In dieser Anlage wird dokumentiert, wo die zu in dieser Arbeit getroffenen statistischen Aussagen auf der beiliegenden CD-Rom dokumentiert sind.

Abschnitt	Verzeichnis
5 Ergebnisse	
5.1 Möhre - Carotinoide	Statistik/51_Möhre-Carotinoide/
5.1.1 Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: BfR – Proben	../1_BfR
5.1.2 Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben	../2_Erzeuger
5.1.3 Variation innerhalb eines Anbauverfahrens: UniKa – Proben	../3_UniKa
5.2 Möhre – Polyphenole	/Statistik/52_Möhre-Polyphenole/
5.2.1 Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: BfR – Proben	../1_BfR
5.2.2 Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben	../2_Erzeuger
5.2.3 Variation innerhalb eines Anbauverfahrens: UniKa – Proben	../3_UniKa
5.3 Weizen – Xanthophylle	/Statistik/53_Weizen-Xanthophylle/
5.3.1 Vergleich mehrerer Anbauverfahren an einem Standort: DOK-Weizen	../1_DOK
5.3.2 Vergleich zweier Anbauverfahren an einem Standort: MASCOT-Proben	../2_MASCOT
5.3.3 Vergleich zweier Anbauverfahren über mehrere Standorte/Betriebe: Erzeugerproben	../3_Erzeuger
6 Diskussion	
6.1 Möhre - Carotinoide	Statistik/51_Möhre-Carotinoide/4_Zusammenfassung
6.2 Möhre - Polyphenole	/Statistik/52_Möhre-Polyphenole/4_Zusammenfassung
6.3 Weizen - Xanthophylle	/Statistik/53_Weizen-Xanthophylle/4_Zusammenfassung

Tintenstrahler - Drucken

Seite 17

Seite 37

Seite 41