



Biomilch – Nachweismethoden im Labor

Analytische Ansätze für die Lebensmittelüberwachung

Joachim Molkentin (Kiel)

In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach ökologisch erzeugten Lebensmitteln in Deutschland deutlich angestiegen. So gab es im Milchmarkt jährliche Zuwächse von über 20 %. Der Marktanteil von Bio-Frischmilch betrug 2005 in Deutschland immerhin schon 5,4 %, was in einigen Regionen zu Angebotsknappheit und Lieferengpässen geführt hat. Um der Gefahr der Falschdeklaration zu begegnen, ist es im Sinne des Verbraucherschutzes von Bedeutung, Verfahren zu entwickeln, mit denen sich ökologisch und konventionell erzeugte Milch unterscheiden lassen. Die instrumentelle Analytik bietet viel versprechende Ansätze für den Einsatz in der Lebensmittelüberwachung.

Wesentliche Elemente der ökologischen Milcherzeugung sind die geschlossenen Stoffkreisläufe. So muss das gesamte Futter aus ökologischer Erzeugung – vorwiegend vom gleichen Betrieb – stammen und ohne Kunstdünger und Pestizide angebaut werden. Die Düngung von Anbauflächen erfolgt weitgehend mit organischem Material wie Mist oder Gülle. Im Sommer besteht das Grundfutter der Milchkühe überwiegend aus frischem grünem Weidefutter, das bevorzugt durch Weidegang aufgenommen wird. Auch im Winter enthält das Futter einen hohen Anteil von Gras-/Kleesilage. Außerdem

ist der Einsatz von Kraftfutter in der Milchkuhfütterung eingeschränkt. Insgesamt zeichnet sich die ökologische Produktion im Vergleich zur konventionellen Milcherzeugung durch einen ganzjährig höheren Anteil an Weidefutter bzw. Gras aus.

Vom Gras ins Glas

Die Zusammensetzung der Milch und insbesondere des Milchfettes wird wesentlich durch das Futter der Kühe bestimmt. So bewirkt ein

erhöhter Anteil von Weidefutter charakteristische Veränderungen der Milchlipidzusammensetzung. Charakteristisch für die im Weidegras vorhandenen Fette ist ein hoher Gehalt von über 60 % α -Linolensäure, einer Omega-3-Fettsäure mit 18 C-Atomen. Die α -Linolensäure, die in der menschlichen Ernährung zu den essentiellen Fettsäuren zählt, wird im Pansen der Kuh überwiegend in andere Fettsäuren mit 18 C-Atomen umgewandelt. Dennoch findet man im Milchlipid aus extensiver Weidehaltung einen erhöhten Gehalt an Omega-3-Fettsäuren, daneben auch mehr Ölsäure, trans-Fettsäuren oder konjugierte Linolsäure als bei leistungsorientierter Stallfütterung. Wegen des wechselnden Futterangebots treten sowohl in der ökologischen als auch in der konventionellen Milcherzeugung jahreszeitliche Schwankungen in der Milchlipidzusammensetzung auf. Ob die unterschiedliche Haltung insgesamt zu charakteristischen Unterschieden im Fettsäuremuster der Milch führt und ob dies die Basis eines Nachweisverfahrens für Biomilch sein könnte, wurde am Standort Kiel der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BfEL) untersucht. Um die Variation einzelner Fettsäuregehalte in beiden Haltungformen möglichst weitgehend zu erfassen, wurden 35 pasteurisierte Vollmilchproben aus ökologischer wie aus konventioneller Produktion über einen Zeitraum von einem Jahr gesammelt und analysiert. Die Milch stammte jeweils sowohl aus dem Handel (Sammelmilch), als auch direkt ab Hof von zwei benachbarten Milcherzeugern.

Mehr Omega-3-Fettsäuren in Biomilch

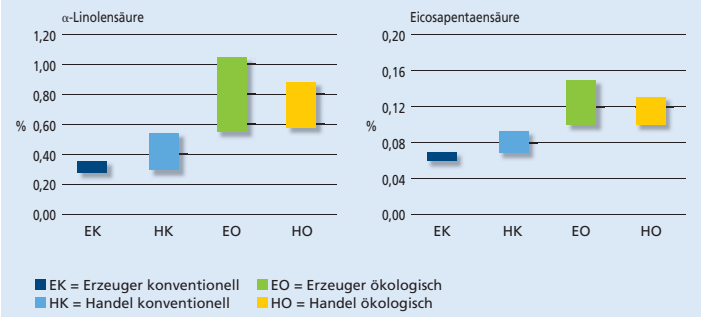
Bei der gaschromatographischen Untersuchung des Fettsäuremusters zeigten sich erwartungsgemäß jahreszeitliche Schwankungen. So waren die Gehalte der konjugierten Linolsäure im Frühjahr und Sommer allgemein höher als im Winter. Allerdings ließen sich keine durchgängigen Unterschiede zwischen ökologisch und konventionell erzeugter Milch feststellen.

Anders war dies bei den Omega-3-Fettsäuren α -Linolensäure (C18:3) und Eicosapentaensäure (C20:5). Trotz erheblicher Schwankungen kamen die beiden Omega-3-Fettsäuren während des gesamten Jahres in der Biomilch häufiger vor als in jeder untersuchten konventionellen Milch (Abb. 1). Dieses Ergebnis spiegelt die Unterschiede im vorrangig eingesetzten Futter wider und erlaubt dadurch auch indirekt Rückschlüsse auf die Haltungform.

Der Gehalt an Eicosapentaensäure war deutlich niedriger als der Gehalt an α -Linolensäure (vgl. Abb. 1). Obwohl beide Fettsäuren in den untersuchten Milchproben ein ähnliches Schwankungsmuster zeigten, birgt die Analyse der Eicosapentaensäure aufgrund der geringen Gehalte die Gefahr höherer Messunsicherheit.

Bei zeitlicher Auflösung der Ergebnisse (Abb. 2) ist zu erkennen, dass sich die α -Linolensäure-Gehalte der ökologisch und konventionell erzeugten Milch an den einzelnen Beprobungsterminen jeweils stärker unterschieden als bei der zusammengefassten Betrachtung über das gesamte Jahr. Besonders auffällig ist der relativ konstante Unterschied zwischen den Handelsproben.

Abb. 1: Ganzjährige Schwankungsbereiche von Fettsäuren in Milchlipid



Auf eigenem Mist gewachsen

Um weitere charakteristische Unterschiede zu finden, wurden in der BfEL alle Proben zusätzlich einer Analyse der stabilen Isotope unterzogen. Die in Lebensmitteln enthaltenen Elemente wie Kohlenstoff oder Stickstoff existieren jeweils in Form verschiedener, natürlich vorkommender stabiler Isotope – das heißt, die Atome eines Elementes haben eine unterschiedliche Masse. Die elementaren Isotopenverhältnisse sind nicht konstant, sondern werden durch zahlreiche physikalische oder biologische Prozesse beeinflusst. Das führt zum Beispiel beim Kohlenstoff zu einer Anreicherung des schwereren Isotops ^{13}C in so genannten C4-Pflanzen (Mais, Zuckerrohr) im Vergleich zu C3-Pflanzen (Weidegras). Beim Stickstoff reichert sich das schwere Isotop ^{15}N in der Nahrungskette an, so dass organischer Dünger wie Mist oder Gülle meist ein höheres $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnis ($\delta^{15}\text{N}$) aufweist als mineralischer Kunstdünger. Die Verschiebung des Häufigkeitsverhältnisses der stabilen Isotope eines Elements wird als δ -Wert in ‰ angegeben.

Die Untersuchung der stabilen Isotope umfasste die Elemente Stickstoff und Kohlenstoff und erfolgte mit Hilfe der Massenspektrometrie.

Abb. 2: Jahreszeitliche Variation des Gehalts an Omega-3-C18:3 in Milchlipid

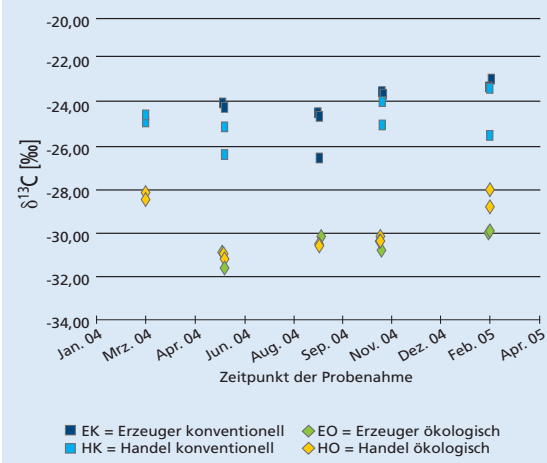
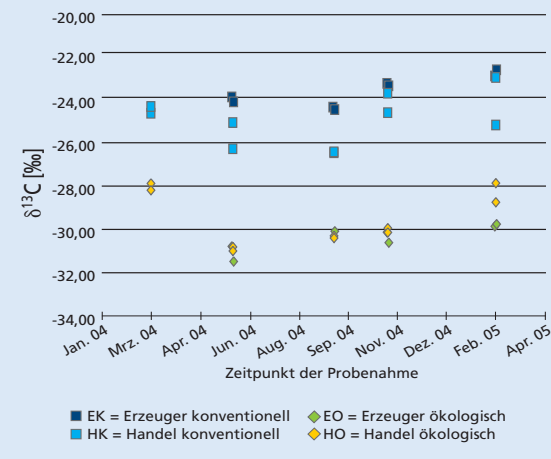


Abb. 3: Jahreszeitliche Variation des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in Milchfett



trie. Das Verfahren wird unter anderem auch zum Nachweis der regionalen Herkunft von Lebensmitteln eingesetzt.

Da im ökologischen Futterbau kein Kunstdünger verwendet werden darf, könnten die unterschiedlich erzeugten Futterpflanzen in der Biomilch zu höheren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten als in der konventionell erzeugten Milch führen. Entgegen der Erwartung ließen sich die ökologisch und die konventionell erzeugte Milch anhand der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aber nicht unterscheiden, da sich die Probenwerte selbst bei zeitlicher Auflösung erheblich überlappten.

Ohne Mais mehr Preis

Zur Analyse der Kohlenstoffisotope wurde nur das leicht zugängliche Milchfett verwendet. Wie oben beschrieben, spiegeln die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte überwiegend das Verhältnis von C3- zu C4-Pflanzen im Viehfutter wider. Bei einem höheren Maisanteil im Futter ist auch in der Milch die relative Häufigkeit des ^{13}C -Isotops erhöht.

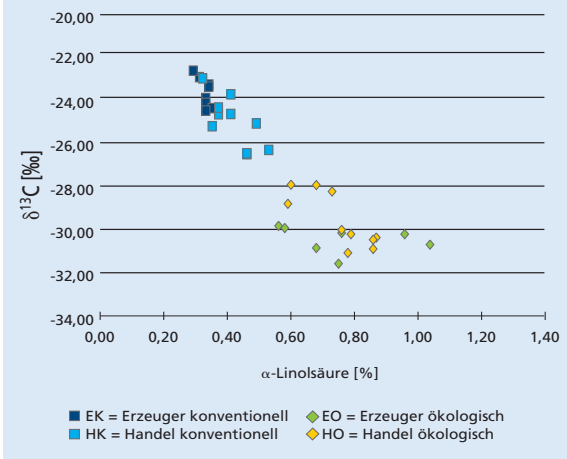
Zwischen dem ganzjährigen $\delta^{13}\text{C}$ -Schwankungsbereich der konventionellen und dem der ökologischen Erzeugermilch wurde ein erheblicher Abstand gefunden (Abb. 3). Dabei zeigte sich, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der konventionellen Erzeugermilch aufgrund der ganzjährigen Zufütterung mit Maissilage hoch waren, während der Biobetrieb geringe bis keine Maisanteile einsetzte und dementsprechend niedrige Werte in der Milch aufwies.

Bei den Handelsmilchproben waren die Unterschiede zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Varianten „Bio“ und „konventionell“ weniger stark ausgeprägt, ließen aber auch hier über das gesamte Jahr eine vollständige Unterscheidung der untersuchten Proben zu.

Die zeitliche Auflösung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Abb. 3) zeigt für Erzeuger sowie Handelsproben an den einzelnen Beprobungsterminen wiederum eine verbesserte Unterscheidbarkeit der Produktionsweise. Im Jahresverlauf wurde eine allgemeine Zunahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vom Frühjahr zum Winter sichtbar.

Die Ergebnisse spiegeln den allgemein erhöhten Einsatz von Mais in der konventionellen Erzeugung wider, während zur Produktion der höherpreisigen Biomilch wenig Mais eingesetzt wird.


Abb. 4: Korrelation zwischen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert und Gehalt an Omega-3-C18:3 in Milchfett ($r = -0,92$)



Reif für die Praxis?

Unter Berücksichtigung der jahreszeitlichen Variation wurden zwei potenziell geeignete Parameter zum Nachweis von Biomilch identifiziert: der α -Linolensäure-Gehalt sowie der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Milchfettes. Aufgrund des Wechselspiels zwischen Gras- und Maisanteil im Futter beider Haltungformen bestand zwischen diesen Größen eine hohe negative Korrelation ($r = -0,92$), das heißt ein höherer $\delta^{13}\text{C}$ -Wert bedingte einen kleineren Gehalt an α -Linolensäure und umgekehrt (Abb. 4). Daher genügte bei den bisher untersuchten Proben einer der Parameter zur Differenzierung der beiden Herkünfte.

Derzeit wird an der BfEL in Kiel überprüft, ob sich die beschriebenen Parameter generell zum Nachweis von Biomilch eignen und dadurch der Lebensmittelüberwachung ein zuverlässiges analytisches Werkzeug zur Verfügung gestellt werden kann. Dazu muss die Variation in Milch beider Herkünfte möglichst vollständig anhand einer größeren und repräsentativen Zahl von Proben aus ganz Deutschland erfasst werden. Bei erweiterten Schwankungsbereichen bieten die Beschränkung auf Handelsmilch, die Hinzunahme weiterer Parameter sowie die Berücksichtigung des Produktionsdatums noch weiteres Potenzial.

BfEL  *Dr. Joachim Molkentin, Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Institut für Chemie und Technologie der Milch, Hermann-Weigmann-Str. 1, 24103 Kiel.*
E-Mail: joachim.molkentin@bfel.de