

Grünlanddominierte Fütterung als Indikator für die Authentifizierung von Bio-Milch

J. Molkentin

Max Rubner-Institut (MRI), Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch,
Kiel

1. Einleitung

Der Absatz von Bio-Trinkmilch ist in den letzten Jahren erheblich gestiegen. Aufgrund der deutlichen Handelspreisdifferenz sowie des begrenzten Rohstoffangebots erhöht der boomende Markt allerdings die Gefahr der Falschdeklaration konventionell erzeugter Milch als Bio-Milch. Deshalb wurde im Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch am MRI-Standort Kiel an Verfahren zum Nachweis der Echtheit von Bio-Milch gearbeitet. Ein Nachweisverfahren, das im Zweifelsfall eine Unterscheidung ökologisch und konventionell erzeugter Milch auf Ebene des Einzelhandels erlaubt, stellt eine sinnvolle Ergänzung der betrieblichen Kontrollen dar und dient gleichermaßen dem Schutz der Verbraucher wie auch der gewissenhaften Erzeuger.

Aus den Richtlinien zur ökologischen Milcherzeugung ergeben sich neben dem Verbot der Verwendung von Kunstdünger und Pestiziden sowie der Maßgabe der ökologischen Futterproduktion einige grundsätzliche Unterschiede gegenüber der konventionellen Erzeugung. So ist in der Bio-Milcherzeugung die Verwendung von Kraftfutter auf maximal 40-50 % begrenzt und ein durchgehend hoher Anteil von Raufutter vorgeschrieben. Im Sommer muss das Grundfutter überwiegend aus Gras bestehen, das vorzugsweise durch Weidegang aufgenommen werden sollte. Daraus ergeben sich insgesamt ein ganzjährig erhöhter Anteil an Weidefutter (inkl. Heu, Grassilage) und weniger Kraftfutter in der Ration als bei üblicher konventioneller Haltung. Das Grünland spielt in der Bio-Milcherzeugung folglich eine verstärkte Rolle.

Die Zusammensetzung von Milch wird erheblich durch das aufgenommene Futter bestimmt. Aufgrund des wechselnden Futterangebots spielen dabei auch jahreszeitliche Schwankungen eine wichtige Rolle. Ziel der vorliegenden Forschungsarbeiten war deshalb, charakteristische Merkmale von Bio-Milch aus-

findig zu machen, die sich aus der besonderen Fütterung von Bio-Kühen ergeben und auch über einen längeren Zeitraum möglichst saisonal unabhängig eine Abgrenzung von konventionell erzeugter Milch gewährleisten. Dazu wurden die gaschromatographische Analyse der Fettsäurezusammensetzung sowie die massenspektrometrische Bestimmung der Stabilisotopen-Verhältnisse von Kohlenstoff ($\delta^{13}\text{C}$) und Stickstoff ($\delta^{15}\text{N}$) eingesetzt.

2. Methodik

Die vorgestellten Arbeiten konzentrierten sich auf Vollmilchproben aus dem deutschen Einzelhandel. Zur Erfassung der variablen Auswirkung der Fütterung, einschließlich des saisonalen Einflusses auf die Milchezusammensetzung, wurden drei konventionell und drei ökologisch erzeugte deutsche Handelsmarken während eines Zeitraums von 18 Monaten alle vierzehn Tage beprobt ($n = 246$).

Das Milchfett wurde nach der Methode von Röse-Gottlieb extrahiert. Die Analyse der Fettsäurezusammensetzung (g/100 g Fettsäuren) erfolgte durch Gaschromatographie von FAME unter Verwendung einer 50 m Sil88-Säule. Das Fettsäuremuster der Milch hängt sowohl von der Zusammensetzung der Futterlipide, als auch von der Energiebilanz (Mobilisierung von Depotfett) der Kuh ab.

Die Stabilisotopen-Verhältnisse von Kohlenstoff ($\delta^{13}\text{C}$) und Stickstoff ($\delta^{15}\text{N}$) wurden durch Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie von CO_2 bzw. N_2 nach Verbrennung von Milchfett, Milchprotein (durch Denaturierung mittels Aceton gewonnen) bzw. Milchpulver (lyophilisierte Vollmilch) bestimmt. Die $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ Werte sind in ‰ angegeben und gegen PDB bzw. AIR kalibriert. Die Analyse stabiler Isotope basiert darauf, dass jedes der in Biomasse hauptsächlich vorkommenden chemischen Elemente jeweils aus unterschiedlich schweren Atomen – den Isotopen – besteht, die sich nur durch die Anzahl der im Kern enthaltenen Neutronen unterscheiden. Da stabile Isotope nicht radioaktiv zerfallen, wird ihre relative Häufigkeit in der Natur im wesentlichen durch physikalische oder biochemische Prozesse beeinflusst. So können Futterkomponenten in Form der Stabilisotopen-Verhältnisse unterschiedliche Fingerabdrücke ihrer Herkunft enthalten, die sich dann anteilig in der Milch widerspiegeln.

3. Ergebnisse und Diskussion

Der Gehalt der Omega-3-Fettsäure α -Linolensäure (C18:3 ω 3) im Milchfett zeigte mit erhöhten Werten während der Vegetationsperiode erwartungsgemäß jahreszeitliche Schwankungen, die in konventionell erzeugter Milch allerdings meist geringer ausfielen als in ökologisch erzeugter Milch (Abb. 1).

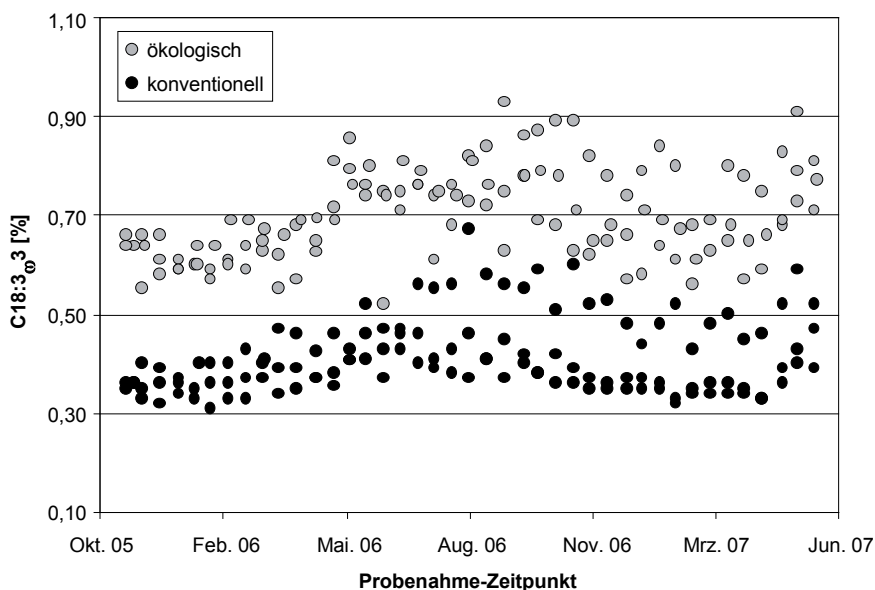


Abb. 1: Jahreszeitliche Variation des α -Linolensäure-Gehaltes in Milchfett

Darüber hinaus lag das Niveau der C18:3 ω 3-Gehalte in Bio-Milch aber insgesamt deutlich höher. Aufgrund des annähernd parallelen Jahresverlaufs ließ sich danach Bio-Milch zu festen Zeitpunkten gut von konventioneller Milch unterscheiden. Die physiologische Ursache für den charakteristisch erhöhten Gehalt an α -Linolensäure im Fett von Bio-Milch liegt in der extensiveren Milchvieh-Haltung mit einem hohen Anteil an Weidefutter einschließlich Heu und Grassilage und geringerem Einsatz von Kraftfutter, wie sie für den ökologischen Landbau typisch ist.

Noch deutlichere jahreszeitliche Schwankungen zeigte der Gehalt an konjugierter Linolsäure $c9,t11$ -C18:2 (CLA). Allerdings war im Jahresverlauf sowohl die Schwankungsbreite als auch das Niveau des CLA-Gehaltes in ökologisch und konventionell erzeugter Milch sehr ähnlich (Abb. 2), so dass über diesen Para-

meter keine Differenzierung möglich war. Die häufig anzutreffende Aussage, dass Bio-Milch grundsätzlich mehr CLA als konventionelle Milch enthalte, ist demnach nicht haltbar. Allerdings ist der Gehalt steigernde Effekt frischen Weidefutters während der Vegetationsperiode deutlich zu erkennen.

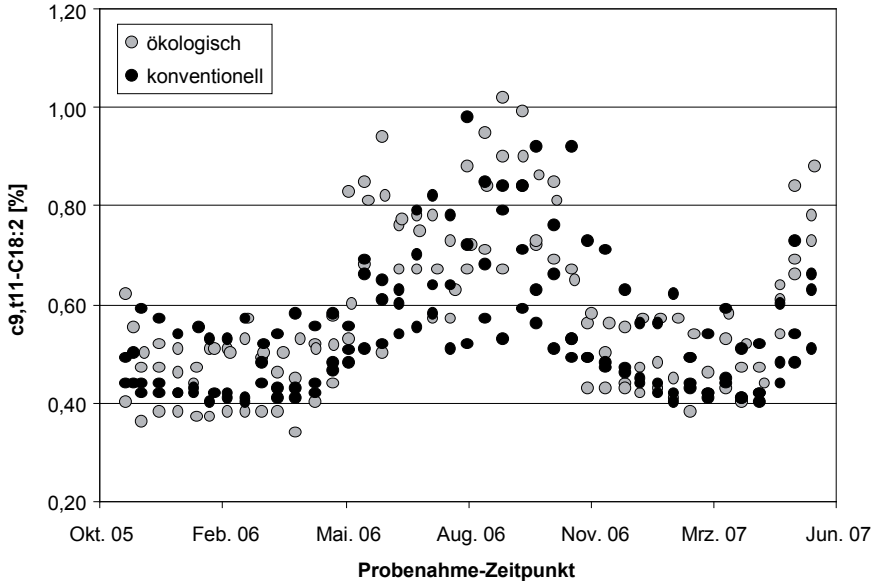


Abb. 2: Jahreszeitliche Variation des CLA-Gehaltes in Milchfett

Das im Milchfett analysierte Stabilisotopen-Verhältnis von Kohlenstoff ($\delta^{13}\text{C}$) hängt in erster Linie vom Maisanteil im Viehfutter ab. Ein hoher Maisanteil, wie er vor allem in der leistungsorientierten konventionellen Milcherzeugung vorkommt, spiegelt sich in einem höheren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Milchfettes wider, da Mais als sogenannte C4-Pflanze mehr schweren Kohlenstoff enthält als C3-Pflanzen wie etwa Gras oder Klee. Im Jahresverlauf waren während der Vegetationsperiode aufgrund des geringeren Einsatzes von Maissilage jeweils niedrigere Werte zu beobachten (Abb. 3). Insgesamt zeigte die konventionelle Milch aber ganzjährig deutlich höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als Bio-Milch, so dass hier auch ohne Kenntnis des Produktionszeitpunktes eine sehr gute Differenzierung möglich war.

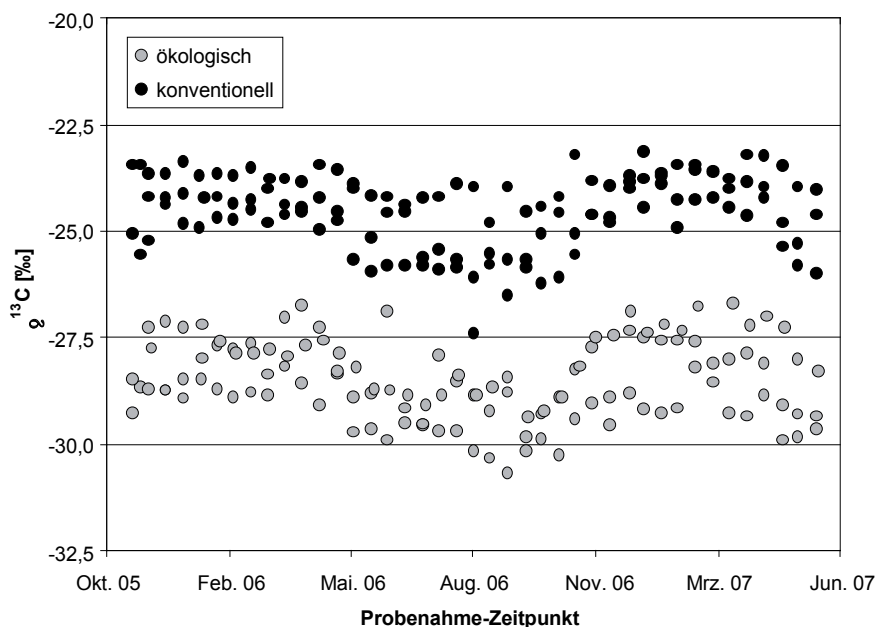


Abb. 3: Jahreszeitliche Variation des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in Milchfett

Ursächlich für die zwischen Bio-Milch und konventioneller Milch auftretenden Unterschiede im C18:3 ω 3-Gehalt und $\delta^{13}\text{C}$ -Wert ist die auf den Öko-Richtlinien - bzw. daraus hinsichtlich eines wirtschaftlichen Futterbaus resultierenden Zwängen - basierende unterschiedliche Futterzusammensetzung, vor allem der jeweilige Anteil von grünlandbasiertem Futter, Mais und Kraffutter. Darüber hinaus treten bei beiden Parametern aufgrund der während der Vegetationsperiode erhöhten Verfügbarkeit von Grünfutter saisonale Schwankungen auf.

Die Untersuchungen zeigten, dass ein niedriger $\delta^{13}\text{C}$ -Wert stets mit einem hohen C18:3 ω 3-Gehalt einhergeht - und umgekehrt. Die daraus resultierende hohe negative Korrelation von $r = -0,93$ für die Gesamtdaten zeigt sich in Abbildung 4. Aufgrund der jahreszeitlichen Schwankung ergab sich für den C18:3 ω 3-Gehalt eine gewisse Überlappung zwischen der jeweiligen Gesamtvariation in ökologisch und konventionell erzeugter Milch (Abb. 1), während beim $\delta^{13}\text{C}$ -Wert nur eine konventionelle Probe im Bio-Bereich lag (Abb. 3).

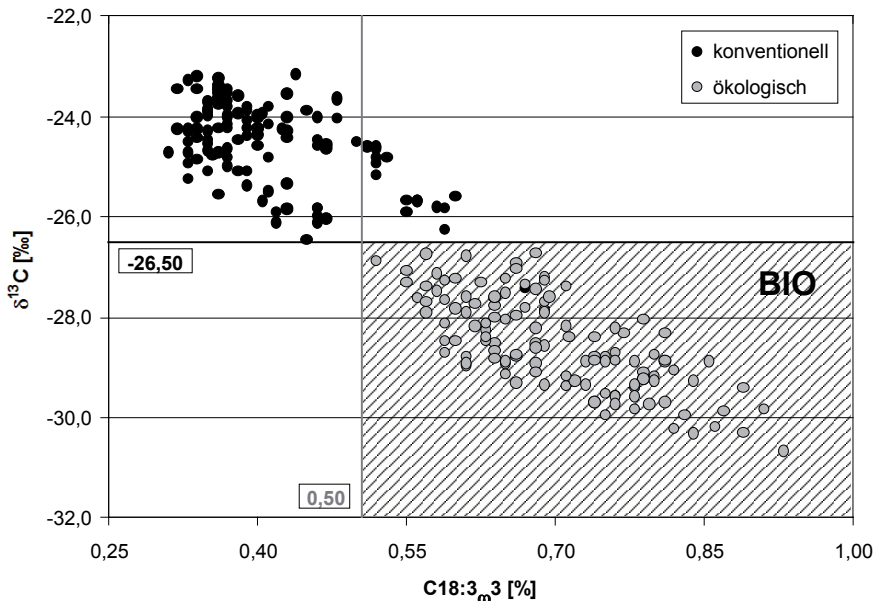


Abb. 4: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und α -Linolensäure-Gehalte in Milchfett

Dennoch ließen sich aus den Ergebnissen ganzjährig gültige Schwellenwerte für die Identifizierung von Bio-Milch ableiten (Abb. 4), wobei der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in dieser Studie eine fast 100prozentige Differenzierung erlaubte. Danach sollte Bio-Milchfett nicht weniger als 0,50 % α -Linolensäure enthalten und einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von maximal -26,5 ‰ aufweisen. Aufgrund der engen Korrelation beider Parameter erhöht die kombinierte Betrachtung die Robustheit der Authentifizierung. Bei konventioneller Milch treten C18:3 ω 3-Gehalte oberhalb des Schwellenwertes insbesondere bei extensiverer Grünland-Wirtschaft auf, die in Deutschland mengenmäßig aber eine untergeordnete Rolle spielt. Beispiele finden sich im Ausland, z. B. auch in Irland oder alpinen Hochlagen Österreichs.

Von den 246 untersuchten Vollmilchproben wurden in kontinuierlicher Verteilung 120 ausgewählt, um weitere Stabilisotopen-Analysen durchzuführen. Die Analyse des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes im Milchprotein (Abb. 5) ergab eine vergleichbare Unterscheidung zwischen ökologisch und konventionell erzeugter Milch wie die Untersuchung des Milchfettes (Abb. 3), mit allgemein leicht abfallenden Werten während der Vegetationsperiode. Während das Niveau der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Milchprotein grundsätzlich höher lag als im Milchfett, war auch hier eine vollstän-

dige Unterscheidung der Produktionsweise möglich. So ließ sich für Milchprotein aus Bio-Milch ein maximaler Schwellenwert von $-23,5\%$ ableiten.

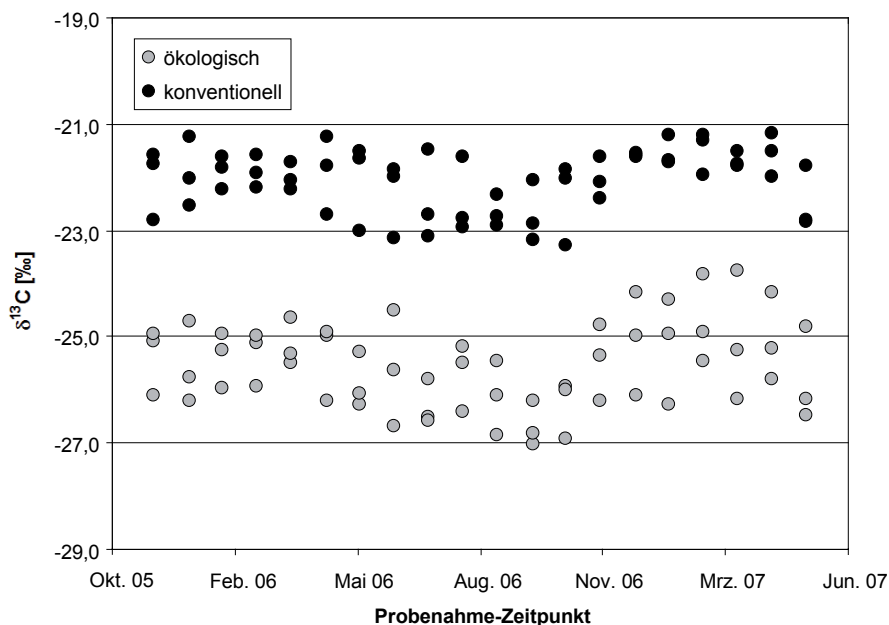


Abb. 5: Jahreszeitliche Variation des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in Milchprotein

Die Differenz zwischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{Protein}}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fett}}$ war bei allen Proben ($n = 120$) relativ konstant mit durchschnittlich $2,38 \pm 0,26\%$ bei konventioneller und $2,87 \pm 0,30\%$ bei Bio-Milch (Median \pm Standardabweichung). Daraus resultiert zwischen beiden Parametern eine hohe Korrelation mit $r = 0,99$ (Abb. 6).

Während die Kombination von $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fett}}$ und C18:3 ω 3-Gehalt (Abb. 4) nur auf der Untersuchung des Milchfettes beruht, ergibt sich aus Abb. 6 auch die Möglichkeit, durch Rekombination einzelner Milchbestandteile verfälschte Produkte zu erkennen. So weisen Wertepaare von $\delta^{13}\text{C}_{\text{Protein}}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fett}}$, die in den Quadranten links oben oder rechts unten liegen (Abb. 6), auf eine Verfälschung hin. Dies ist vor allem bei verarbeiteten Milchprodukten von Bedeutung. So fiel ein aus konventioneller Magermilch unter Zusatz von Bio-Rahm hergestellter Frischkäse nicht bei der Analyse des Milchfettes, sondern erst nach Untersuchung des Proteins auf.

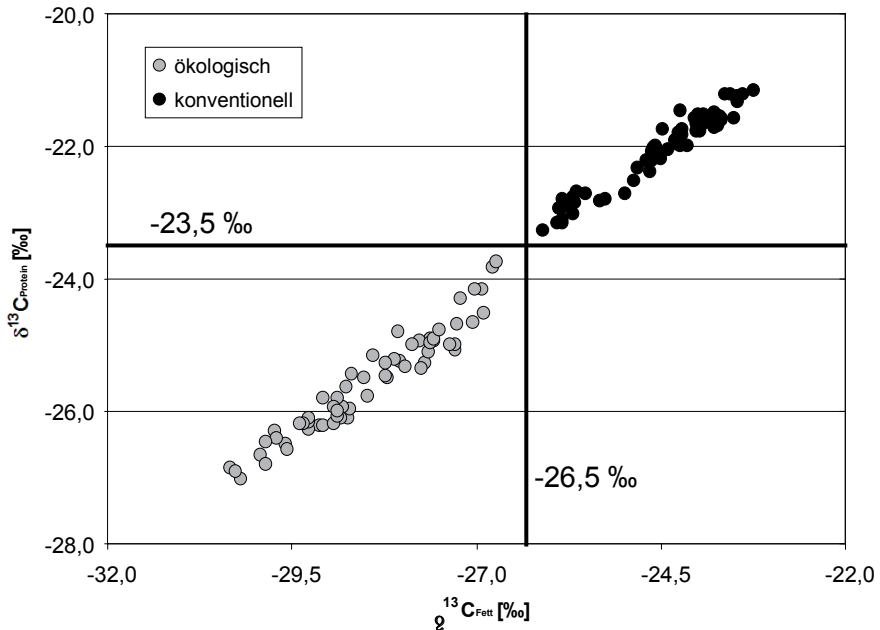


Abb. 6: Korrelation ($r=0,99$) zwischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fett}}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{Protein}}$ in Milch

Der im Vergleich zu synthetischem Dünger höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Wert in organischen Düngemitteln könnte sich über ordnungsgemäß erzeugtes ökologisches Futter auch steigernd auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert in Bio-Milch auswirken. Die Untersuchung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes in Milchpulver ($n = 120$) zeigte, dass entgegen dieser Erwartung tatsächlich aber konventionelle Milch tendenziell ein höheres $\delta^{15}\text{N}$ -Niveau als Bio-Milch aufweist (Abb. 7). So lag die Bio-Milch immer unter einem Schwellenwert von 5,50 ‰, während ca. 2/3 der konventionellen Proben höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aufwiesen. Als alleiniges Unterscheidungskriterium ist $\delta^{15}\text{N}$ allerdings nicht hinreichend geeignet ist. Die vermutliche Ursache liegt zum einen im weit verbreiteten Einsatz von Gülle im konventionellen Futterbau. Zum anderen wird mit dem höheren Einsatz von Weidefutter in der ökologischen Milcherzeugung auch verstärkt Klee verfüttert, der als Leguminose den Luftstickstoff bindet. Luftstickstoff bildet auch die Basis für die Herstellung synthetischer Düngemittel und hat einen vergleichsweise niedrigen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert. Zusätzlich zu C18:3 ω 3-Gehalt und $\delta^{13}\text{C}$ -Wert können der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert sowie das Produktionsdatum die Zuordnung von Milch aber in Grenzfällen absichern.

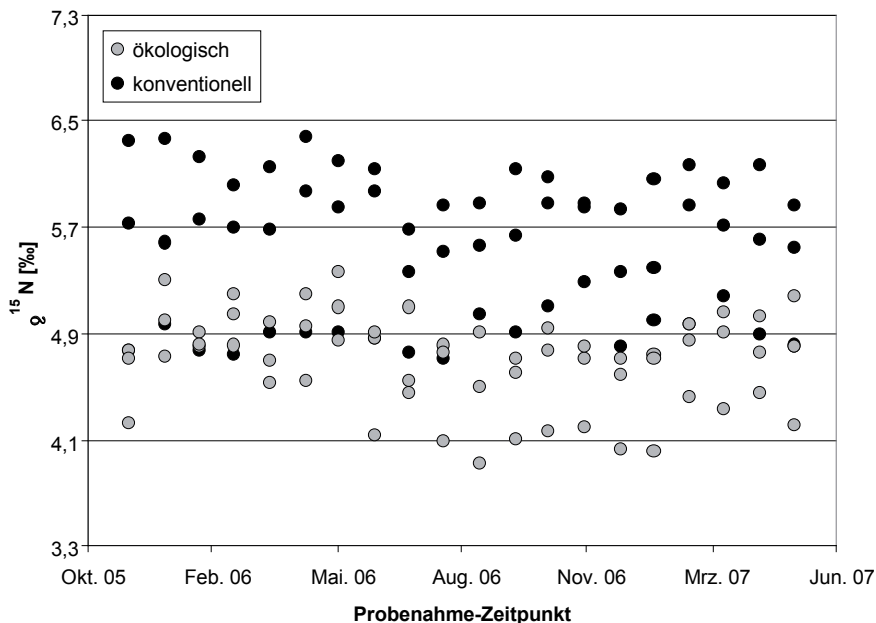


Abb. 7: Jahreszeitliche Variation des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes in Milchpulver

4. Schlussfolgerungen

Insgesamt bietet die Analytik von Fettsäuren und stabilen Isotopen verschiedene Möglichkeiten zur Authentifizierung von Bio-Milch, die insbesondere durch Kombination mehrerer Parameter auch robuste und detaillierte Aussagen erlauben. Die im MRI an Handelsproben ermittelten Kriterien und Schwellenwerte gelten für in Deutschland erzeugte Sammelmilch. Sie ergeben sich zum einen aus den ökologischen Erzeugerrichtlinien, sind aber teilweise auch empirischer Natur. So zeichnet sich die Fütterung in der ökologischen Milcherzeugung im Vergleich zur konventionellen Produktion typischerweise durch einen höheren Anteil an grünlandbasiertem Futter und einen niedrigeren Anteil an Kraftfutter sowie Mais aus.

Für Milch aus anderen Ländern müssen die Schwellenwerte überprüft und möglicherweise angepasst werden. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte eignen sich grundsätzlich nicht zur Erkennung konventioneller Milch aus Erzeugungsgebieten, in denen Mais nicht als Futterpflanze eingesetzt wird. Dennoch kann mit Hilfe der identifizierten analytischen Parameter ein Großteil konventionell erzeugter

deutscher Milch als nicht ökologisch erzeugt zugeordnet werden. Somit kann deren Einsatz in den Labors der Lebensmittelüberwachung zur Sicherstellung einer hohen Qualität von Bio-Milch(-produkten) beitragen und das Verbrauchervertrauen stärken.

5. Literatur

Molkentin, J., 2009: Authentication of organic milk using $\delta^{13}\text{C}$ and the α -linolenic acid content of milk fat. *J. Agr. Food Chem.* 57, 785-790.

Molkentin, J., Gieseemann, A., 2010: Follow up of stable isotope analysis in organic versus conventional milk. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, 1493-1500.