

Untersuchungen zur analytischen Unterscheidung ökologisch und konventionell erzeugter Milch

JOACHIM MOLKENTIN

Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Institut für Chemie und Technologie der Milch,
Hermann-Weigmann-Str. 1, 24103 Kiel, joachim.molkentin@bfel.de

Abstract

Investigations into the analytical differentiation of organically and conventionally produced milk

The sales of organic milk have increased considerably the last years and partly have already caused supply shortages. To encounter the danger of lucrative wrong declaration, a method to distinguish organically from conventionally produced milk is of special significance for consumer protection. Since the milk composition fundamentally depends on the feeding of cows, 35 milk samples of both origins were collected within 12 months to reflect the seasonal variation and examined with respect to suitable analytical parameters. The analysis of fatty acids enabled to completely distinguish both origins by the contents of α -linolenic acid (C18:3 ω 3) or eicosapentaenoic acid (C20:5 ω 3), which both were higher in organic production. Isotope ratio mass spectrometry (IRMS) did not yield any significant differences for the stable isotopes of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$). However, using the stable isotopes of carbon ($\delta^{13}\text{C}$), again a complete distinction between organically and conventionally produced milk was achieved, which can be explained by different amounts of maize in the feed. The $\delta^{13}\text{C}$ -values of conventional milk fat were higher all year round. A high negative correlation was found between C18:3 ω 3 and $\delta^{13}\text{C}$ with $r = -0.92$. The general suitability of the identified parameters must be checked with a representative number of samples probably showing extended variation ranges.

Keywords: organic milk, organic production, identification, stable isotopes, fatty acids

Abstrakt

Der Absatz von Biomilch ist den letzten Jahren deutlich gestiegen und hat teilweise bereits zu Lieferengpässen geführt. Um der Gefahr einer lukrativen Falschdeklaration zu begegnen, ist ein Verfahren zur Unterscheidung ökologisch von konventionell erzeugter Milch von besonderer Bedeutung für den Verbraucherschutz. Da die Zusammensetzung der Milch wesentlich von der Fütterung der Kühe bestimmt wird, wurden unter Berücksichtigung der jahreszeitlichen Variation innerhalb von 12 Monaten 35 Milchproben beiderlei Herkunft hinsichtlich geeigneter analytischer Parameter untersucht. Die Fettsäureanalytik erlaubte eine vollständige Differenzierung beider Herkünfte anhand der Gehalte an α -Linolensäure (C18:3 ω 3) oder Eicosapentaensäure (C20:5 ω 3), die beide in der ökologischen Erzeugung höher lagen. Die Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) ergab keine signifikanten Unterschiede für die stabilen Isotope des Stickstoffs ($\delta^{15}\text{N}$). Dagegen war anhand der stabilen Isotope des Kohlenstoffs ($\delta^{13}\text{C}$) wiederum eine vollständige Differenzierung zwischen ökologisch und konventionell erzeugter Milch möglich, die auf unterschiedliche Maisanteile im Futter zurückzuführen ist. In konventioneller Milch lagen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Milchfettes ganzjährig höher. Zwischen C18:3 ω 3 und $\delta^{13}\text{C}$ wurde eine hohe negative Korrelation mit $r = -0,92$ gefunden. Die generelle Eignung der identifizierten Parameter muss an einer repräsentativen Probenanzahl mit möglicherweise erweiterten Schwankungsbereichen überprüft werden.

Schlüsselwörter: Biomilch, ökologische Erzeugung, Identifizierung, stabile Isotope, Fettsäuren

1 Einleitung

Die Nachfrage nach ökologisch erzeugten Lebensmitteln ist in Deutschland in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Insbesondere im Milchmarkt gab es seit Ende 2003 erhebliche Bewegung mit jährlichen Zuwächsen bei Biomilch von über 20%. Der mengenmäßige Marktanteil von Bio-Frischmilch betrug 2005 in Deutschland immerhin schon 5,4 % (ZMP, 2006), was bereits zu regionaler Angebotsknappheit und Lieferengpässen geführt hat. Ähnliche Steigerungen wurden u. a. auch im Vereinigten Königreich oder den USA beobachtet. Um der Gefahr einer aufgrund des erheblich höheren Einzelhandelspreises von Biomilch lukrativen Falschdeklaration zu begegnen, ist gerade in dieser Situation ein Verfahren zur Unterscheidung ökologisch von konventionell erzeugter Milch von besonderer Bedeutung für die Lebensmittelüberwachung und den Verbraucherschutz.

Richtlinien für die ökologische Produktion von Lebensmitteln werden in Deutschland zum einen von privaten Erzeugerverbänden wie z. B. Bioland, Demeter oder Naturland vorgegeben, sind aber offiziell auch durch das Bio-Siegel sowie die zugrunde liegende EU-Verordnung 2092/91 inklusive Folgerecht geregelt. Alle Richtlinien enthalten ähnliche Grundlagen. 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 daher weitgehend mit organischem Material, z. B. 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 liegt im Vergleich zur konventionellen Milcherzeugung in der ökologischen Produktion ein ganzjährig höherer Anteil an Weidefutter bzw. Gras vor.

Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es, die Möglichkeiten zur Unterscheidung ökologisch und konventionell erzeugter Milch mit Hilfe instrumenteller Verfahren wie der Analyse von Fettsäuren oder stabiler Isotope zu evaluieren. Um zu untersuchen, ob die unterschiedliche Haltung insgesamt zu charakteristischen Unterschieden führt, muss dabei die jahreszeitliche Variation der Futterzusammensetzung in beiden Haltungsformen berücksichtigt werden. Sollte sich der Schwankungsbereich einzelner Parameter in Biomilch nicht mit dem in konventioneller Milch überlappen, könnte das die Basis eines Nachweisverfahrens für Biomilch sein. Anderenfalls ist auch eine Kombination mehrerer Parameter denkbar.

2 Material und Methoden

2.1 Proben

Um die jahreszeitliche Variation zu erfassen, wurden an fünf Terminen zwischen März 2004 und Februar 2005 jeweils zwei ökologisch und zwei konventionell erzeugte pasteurisierte Vollmilchproben aus dem Kieler Einzelhandel beschafft. Zusätzlich wurden an vier Terminen zwischen Mai 2004 und Februar 2005 jeweils zwei ökologisch und zwei konventionell erzeugte Rohmilchproben ab Hof bezogen, die von zwei benachbarten Milcherzeugern bei Kiel stammten. Die Rohmilch wurde sofort nach Erhalt pasteurisiert. Das Milchfett wurde aus der pasteurisierten Milch nach Röse-Gottlieb (IDF, 1996) extrahiert und schonend getrocknet. Zur Herstellung von Milchpulver wurde ein Teil der Milch lyophilisiert und anschließend im Mörser zerrieben.

2.2 Gaschromatographie der Fettsäuren

Zur Ermittlung der Fettsäurezusammensetzung wurde das Milchfett in die Fettsäuremethylester überführt und auf einem Gaschromatographen (Varian CP-3800, Darmstadt) mit Universalinjektor 1079 (Split-Modus) und FID analysiert. Analytische Details wurden bereits früher beschrieben (Molkentin, 2006).

2.3 Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS)

Zur Analyse der Kohlenstoff- und Stickstoffisotope wurden jeweils 0,46 mg Milchfett bzw. 1,70 mg Vollmilchpulver in Zinnkapseln eingewogen und mit einem Autosampler AS200 (Thermo Electron, Mailand/Italien) in einen Elementaranalysator Flash EA 1112 (Thermo Electron) eingebracht. Die Proben wurden in einem mit Chrom(III)oxid und versilbertem Kobaltoxid gefüllten Reaktor bei einer Ofentemperatur von 1020 °C unter Sauerstoffzufuhr (Injektionszeit 3 sec) verbrannt. Die gebildeten NO_x wurden in einem zweiten mit Kupferdraht gefüllten Reaktor bei 680 °C zu N₂ reduziert. Wasser wurde mittels Magnesiumperchlorate entfernt. In einem kontinuierlichen Heliumstrom von 90 ml min⁻¹ wurden die Reaktionsgase N₂ und CO₂ auf einer gepackten GC-Säule bei 45 °C getrennt und über ein ConFlo III Interface (Thermo Electron, Bremen) in das Massenspektrometer überführt, wobei das CO₂-Signal mit Helium verdünnt wurde.

Die Analyse der Stabilisotopen-Verhältnisse von Kohlenstoff (¹³C/¹²C) und Stickstoff (¹⁵N/¹⁴N) erfolgte an einem Delta^{plus} XL Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (Thermo Electron, Bremen) unter Verwendung der Software ISODAT 1.5 (Thermo Electron). Die Isotopenverhältnisse sind in ‰ auf einer δ-Skala angegeben und beziehen sich auf die internationalen Standards VPDB bzw. AIR. Für Kohlenstoff wurden die δ-Werte wie folgt berechnet:

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

Die δ¹⁵N-Werte wurden entsprechend berechnet. Die mit Hilfe des jeweiligen Referenzgases ermittelte Standardabweichung der Messung (n = 9) betrug ≤ 0,05 ‰. Um eventuelle Inhomogenitäten des Probenmaterials zu berücksichtigen und repräsentative Daten zu erhalten, wurde von jeder Probe der Mittelwert aus 3 Analysen bestimmt, deren Standardabweichung < 0,15 ‰ war. Saccharose und Harnstoff (Merck, Darmstadt) wurden mit den internationalen Standards IAEA-CH-6 (δ¹³C_{VPDB} = -10,4 ‰), IAEA-CH-7 (δ¹³C_{VPDB} = -31,8 ‰) und NBS 22 (δ¹³C_{VPDB} = -29,7 ‰) für Kohlenstoff bzw. IAEA-N1 (δ¹⁵N_{Air} = 0,4 ‰), IAEA-N2 (δ¹⁵N_{Air} = 20,3 ‰) und IAEA-NO-3 (δ¹⁵N_{Air} = 4,7 ‰) für Stickstoff als Arbeitsstandards kalibriert. Die Arbeitsstandards wurden zur Kontrolle der Wiederholbarkeit und zur Kalibrierung der Referenzgase Kohlendioxid und Stickstoff (Air Liquide, Düsseldorf/Germany) regelmäßig in jeder Sequenz analysiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Zusammensetzung des Milchfettes wird wesentlich durch das Futter der Kühe bestimmt. So bewirkt ein erhöhter Anteil von Weidefutter charakteristische Veränderungen der Milchfettzusammensetzung. Der besonders hohe Gehalt von über 60% α-Linolensäure (C18:3ω3) in den Lipiden des Weidegrases wird durch die Biohydrierung im Pansen überwiegend in andere Fettsäuren mit 18 C-Atomen umgewandelt und verursacht damit einen Anstieg der Gehalte z. B. von Ölsäure oder C18:1 *trans*-Fettsäuren. Besonders gut ist der Zusammenhang

zwischen Weidefütterung und dem Gehalt an *trans*-C18:1 (Jahreis et al., 1996; Precht und Molkentin, 1997a) oder konjugierten Linolsäuren (CLA) (Precht und Molkentin, 1997b; Stanton et al., 1997; Kelly et al., 1998; Dhiman et al., 1999) im Milchfett untersucht. Eine Zunahme an *trans*-C18:1 korreliert dabei stark mit einem Anstieg des CLA-Gehalts (Precht und Molkentin, 1997b), da ca. 90% der *cis*-9,*trans*-11 CLA des Milchfetts endogen durch die Δ^9 -Desaturase aus *trans*-11 C18:1 gebildet werden (Kay et al., 2004). Ein erhöhter CLA-Gehalt im Milchfett wurde bereits früher mit einer ökologischen Erzeugung in Zusammenhang gebracht (Jahreis et al., 1996; Kraft et al. 2003). Mit der Weidefütterung geht außerdem eine Zunahme von α -Linolensäure (C18:3 ω 3) einher (Precht et al., 1985; Jahreis et al., 1996).

Wegen des wechselnden Futterangebots können also sowohl in der ökologischen, als auch in der konventionellen Milcherzeugung jahreszeitliche Schwankungen der Milchfettzusammensetzung beobachtet werden, wobei diese Variation in konventionellen Betrieben mit ganzjähriger Stallhaltung auch geringer ausfallen kann. Ob die unterschiedliche Haltung insgesamt zu charakteristischen Unterschieden im Fettsäuremuster der Milch aus ökologischer und konventioneller Erzeugung führt, wurde an 35 pasteurisierten Vollmilchproben beiderlei Herkunft untersucht. Die Milch stammte jeweils sowohl aus dem Handel (Sammelmilch), als auch direkt ab Hof von zwei benachbarten Milcherzeugern und berücksichtigte durch die über ein Jahr verteilte Probenahme die jahreszeitliche Variation.

Erwartungsgemäß zeigten sich im Fettsäuremuster jahreszeitliche Schwankungen. So waren die Gehalte der konjugierten Linolsäure *c9,t11*-C18:2 im Frühjahr und Sommer allgemein höher als im Winter. Während die Biomilch im Frühjahr und Sommer außerdem mehr *c9,t11*-C18:2 enthielt als die konventionelle Milch, waren die Gehalte bei beiden Herkünften im Winter etwa gleich. Insgesamt zeigten die Schwankungsbereiche von *c9,t11*-C18:2 für ökologisch und konventionell erzeugte Milch sowohl bei den Einzelbetrieben, als auch bei den Handelsproben eine deutliche Überlappung (Abb.1), die auch bei jahreszeitlicher Auftrennung der Daten nicht vollständig vermieden wurde.

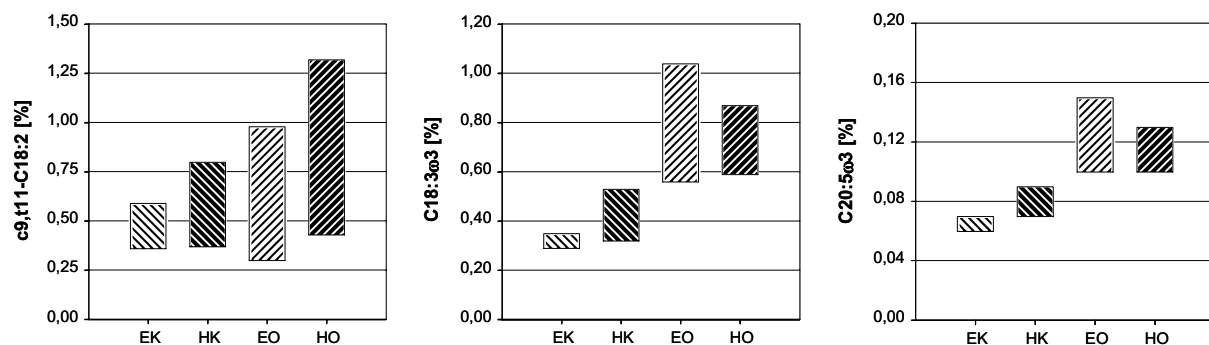


Abb. 1: Ganzjährige Schwankungsbereiche von Fettsäuren in Milchfett (EK = Erzeuger konventionell, HK = Handel konventionell, EO = Erzeuger ökologisch, HO = Handel ökologisch)

Eine vollständige Trennung der ganzjährigen Schwankungsbereiche zwischen Milch beider Herkünfte ergab sich dagegen für die ω 3-Fettsäuren α -Linolensäure (C18:3 ω 3) und Eicosapentaensäure (C20:5 ω 3) (Abb. 1). Wie aus Abb. 1 ersichtlich, besteht zwischen diesen beiden ω 3-Fettsäuren außerdem ein enger Zusammenhang ($r = 0,93$). Die Gehalte von C18:3 ω 3 und C20:5 ω 3 waren in Biomilch grundsätzlich höher als in jeder konventionellen Milch. Die aufgrund individueller Fütterung größeren Schwankungsbreiten bzw. extremeren Gehalte bei Milch einzelner Erzeuger werden bei Handelsmilch durch die Vermischung von Milch mehrerer Erzeuger in der Meierei teilweise ausgeglichen. Bei den Handelsproben betrug der Abstand zwischen den ganzjährigen Schwankungsbereichen von C18:3 ω 3 immerhin 0,06 %.

Bei zeitlicher Auflösung der Ergebnisse (Abb. 2) ist zu erkennen, dass die Differenz der C18:3 ω 3-Gehalte zwischen ökologisch und konventionell erzeugter Milch an den einzelnen Beprobungsterminen jeweils deutlich größer war, als bei Betrachtung der gesamten Variation. Für Handelsmilch wurde hier aufgrund des parallelen jahreszeitlichen Gangs eine relativ konstante Differenz von $0,34 \pm 0,06$ % (Minimum 0,24 %) zwischen ökologisch und konventionell erzeugter Milch gefunden. Außer im Winter zeigten die Proben der Einzelerzeuger einen etwas anderen zeitlichen Verlauf.

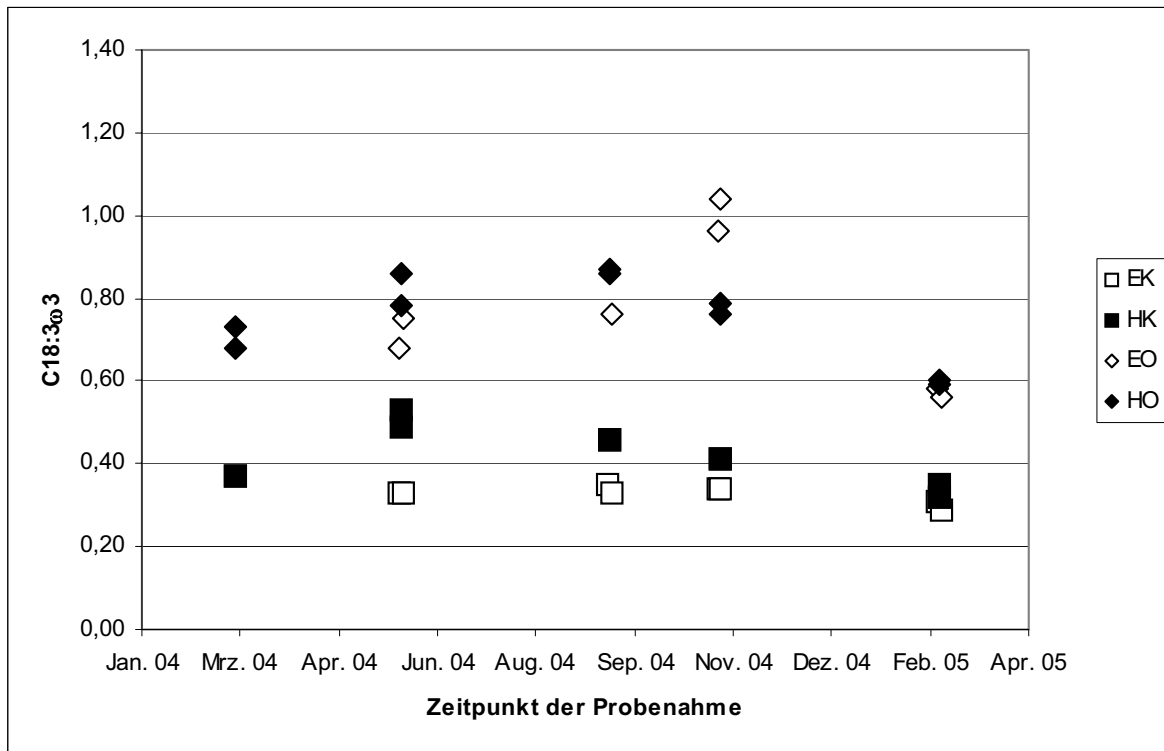


Abb. 2: Jahreszeitliche Variation des Gehalts an C18:3 ω 3 in Milchlakt (Legende s. Abb. 1)

Ein ähnliches Bild ergab sich für die Gehalte an C20:5 ω 3 (Abb. 3). Bei den Handelsproben betrug die Differenz der ganzjährigen Schwankungsbereiche 0,01 %, während der Unterschied bei zeitlicher Auflösung bei $0,04 \pm 0,01$ % (Minimum 0,02 %) lag. Im Vergleich zu C18:3 ω 3 zeigt C20:5 ω 3 keine bessere Differenzierung, birgt aufgrund der geringen Gehalte aber die Gefahr höherer Messunsicherheit. Der gegenüber konventioneller Milch erhöhte Gehalt an ω 3-Fettsäuren in Biomilch ist anhand der Richtlinien für die ökologische Milcherzeugung nachvollziehbar, nach denen neben der Sommerperiode auch die Winterperiode durch einen relativ hohen Weidefutteranteil (Silage) im Grundfutter gekennzeichnet ist.

Ein anderer vielversprechender Ansatz, um Fütterungseinflüsse in der Milch aufzudecken, ist die Analyse stabiler Isotope mit Hilfe der Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS). In der Natur wird das Isotopenverhältnis organischer Elemente wie z. B. Kohlenstoff oder Stickstoff durch zahlreiche physikalische oder biologische Prozesse beeinflusst und spiegelt daher in gewissem Ausmaß die Herkunft eines Materials wider. So wurde die IRMS in der Vergangenheit bereits erfolgreich zur Authentifizierung von Nahrungsmitteln oder deren Bestandteilen eingesetzt (Rossmann, 2001). Mit Hilfe der Kombination von IRMS und Fettsäureanalytik gelang kürzlich auch eine Unterscheidung von ökologisch und konventionell erzeugten Farmlachs sowie Wildlachs (Molkentin et al., 2006).

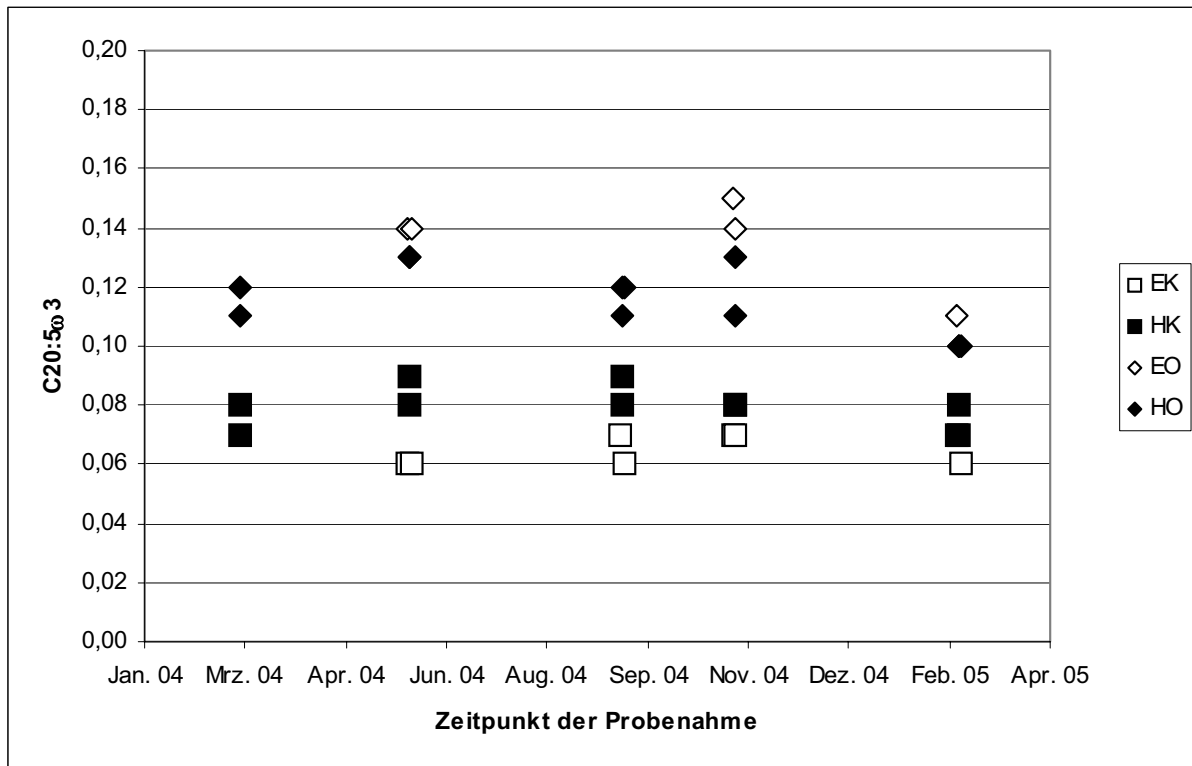


Abb. 3: Jahreszeitliche Variation des Gehalts an C20:5ω3 in Milchfett (Legende s. Abb. 1)

Bei Tieren werden die Isotopenverhältnisse im wesentlichen durch deren Nahrung bestimmt (DeNiro und Epstein, 1978 und 1981), obwohl auch Stoffwechselprozesse eine weitere Anreicherung schwerer Isotope bewirken können (Peterson und Fry, 1987). Externe Einflüsse auf die Kohlenstoffisotope im tierischen Organismus ergeben sich hauptsächlich aus dem Verhältnis von C_3 - zu C_4 -Pflanzen im Futter, da C_4 -Pflanzen wie Mais oder Zuckerrohr aufgrund eines unterschiedlichen Stoffwechsels einen relativ höheren ^{13}C -Gehalt haben (O'Leary, 1981). Weil Weidefutter aus C_3 -Pflanzen besteht, können erhebliche Unterschiede im $^{13}C/^{12}C$ -Verhältnis (ausgedrückt als $\delta^{13}C$) im Gesamtfutter auftreten. Für Milch wurde bereits gezeigt, dass sie Veränderungen in der Isotopensignatur des Futters kurzfristig widerspiegelt (Metges et al., 1990). Unterschiede, die sich aus der Verfütterung von Grassilage (C_3) bzw. Maissilage (C_4) ergeben, wurden auch in Rindfleisch festgestellt (Bahar et al., 2005). Außerdem wurde als Obergrenze für ökologisch erzeugtes Rindfleisch bereits ein maximaler $\delta^{13}C$ -Wert von -20‰ angegeben, wobei allerdings auch konventionell erzeugtes Rindfleisch gelegentlich niedrigere Werte aufweisen kann (Bonar und Förstel, 2004).

Hinsichtlich der Stickstoffisotope erfolgt eine Anreicherung des schwereren ^{15}N im Protein entlang der Nahrungskette (Minagawa und Wada, 1984). Deshalb enthält organischer Dünger wie Mist oder Gülle relativ mehr ^{15}N als mineralischer Kunstdünger, was den $\delta^{15}N$ -Wert in Pflanzen beeinflussen kann. (Yoneyama et al., 1990). Da die Richtlinien für den ökologischen Landbau den Einsatz von Kunstdünger untersagen, könnte sich der $\delta^{15}N$ -Wert zwischen ökologisch und konventionell erzeugten Futtermitteln unterscheiden und schließlich zu höheren $\delta^{15}N$ -Werten in der Biomilch führen.

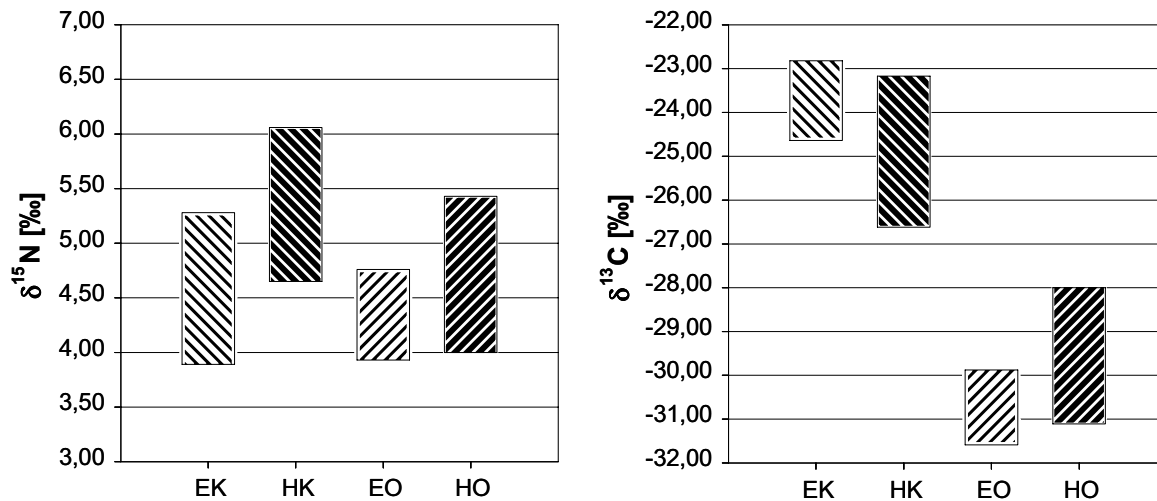


Abb. 4: Ganzjährige Schwankungsbereiche stabiler Isotope in Milch (Legende s. Abb. 1)

Die Analyse der stabilen Stickstoffisotope in der über ein Jahr gesammelten Milch ergab allerdings ein anderes Bild. Die Abb. 4 zeigt die ganzjährigen Schwankungsbereiche der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den Proben ökologischer und konventioneller Herkunft. Sowohl die Milch einzelner Erzeuger, als auch die Handelsproben zeigten eine erhebliche gegenseitige Überlappung, die selbst bei zeitlicher Auflösung der Ergebnisse für die meisten Beprobungstermine bestehen blieb. Insbesondere bei den konventionellen Proben war allerdings eine Abnahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte vom Frühjahr zum Herbst zu verzeichnen. Außerdem ergaben sich vor allem bei den Handelsproben tendenziell höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte für die konventionellen Proben. Entgegen der Erwartung war anhand der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte daher keinerlei Differenzierung zwischen ökologisch und konventionell erzeugter Milch möglich.

Zur Analyse der Kohlenstoffisotope wurde nur das leicht zugängliche Milchlipo verwendet. Wie oben beschrieben, spiegeln die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte überwiegend das Verhältnis von C_3 - zu C_4 -Pflanzen im Viehfutter wider. Die ebenfalls in Abb. 4 dargestellten ganzjährigen Schwankungsbereiche der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wiesen bei den Einzelbetrieben eine erhebliche Differenz von ca. 5,2 ‰ auf. Dabei ist der hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der konventionellen Erzeugermilch durch den ganzjährig hohen Anteil an Maissilage von 60% des Grundfutters zu erklären, während der Biobetrieb geringe bis keine Maisanteile einsetzte. Hier wird die Abhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vom verfütterten Maisanteil also besonders deutlich.

Auch bei den weniger extremen Handelsproben erlaubte die ganzjährige Variation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit einem Minimum von -26,6 ‰ für konventionelle Milch und einem Maximum von -28,0 ‰ für Biomilch eine vollständige Unterscheidung der untersuchten Proben. Die zeitliche Differenzierung der Werte (Abb. 5) zeigte wieder eine jahreszeitliche Variation, und zwar in Form einer allgemeinen Zunahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vom Frühjahr zum Winter. Auch für die Handelsproben ergab sich daher terminbezogen eine deutlichere Differenz zwischen ökologisch und konventionell erzeugter Milch von $4,5 \pm 1,0$ ‰ (Minimum 3,2 ‰). Die Ergebnisse spiegeln den anscheinend allgemein erhöhten Einsatz von Mais in der konventionellen Erzeugung wider, während zur Produktion von Biomilch wenig Mais eingesetzt wird.

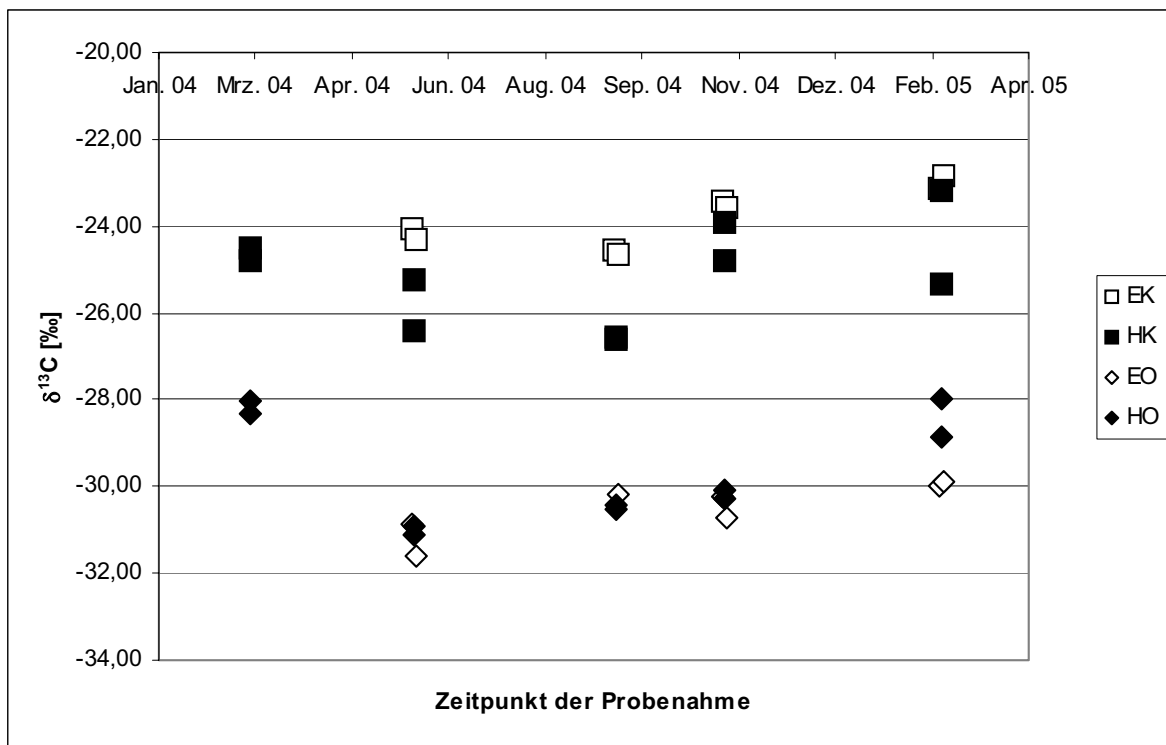


Abb. 5: Jahreszeitliche Variation des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in Milchfett (Legende s. Abb. 1)

4 Schlussfolgerungen

Unter Berücksichtigung der jahreszeitlichen Variation wurden mit dem C18:3 ω 3-Gehalt sowie dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Milchfettes bisher zwei potentiell geeignete Parameter zum Nachweis von Biomilch identifiziert. Aufgrund des Wechselspiels zwischen Gras- und Maisanteil im Futter beider Haltungsformen bestand zwischen diesen Größen eine hohe negative Korrelation ($r = -0,92$), d. h. ein höherer $\delta^{13}\text{C}$ -Wert bedingte einen kleineren Gehalt an C18:3 ω 3 und umgekehrt (Abb. 6). Daher genügte bei den bisher untersuchten Proben einer der Parameter zur Differenzierung ökologisch und konventionell erzeugter Milch. Deren generelle Eignung zum Nachweis von Biomilch im Rahmen der Lebensmittelüberwachung muss allerdings anhand einer größeren und repräsentativen Zahl von Proben aus allen Teilen Deutschlands überprüft werden, wobei die Variation in Milch beiderlei Herkunft möglichst vollständig erfasst werden sollte.

Bei erweiterten Schwankungsbereichen bieten die Beschränkung auf Handelsmilch, die Hinzunahme weiterer Parameter sowie die Berücksichtigung des Produktionsdatums noch weiteres Potenzial. Der Einsatz der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist prinzipiell aber auf Milcherzeugergebiete beschränkt, in denen eine Verfütterung von C₄-Pflanzen – insbesondere von Mais – erfolgt.

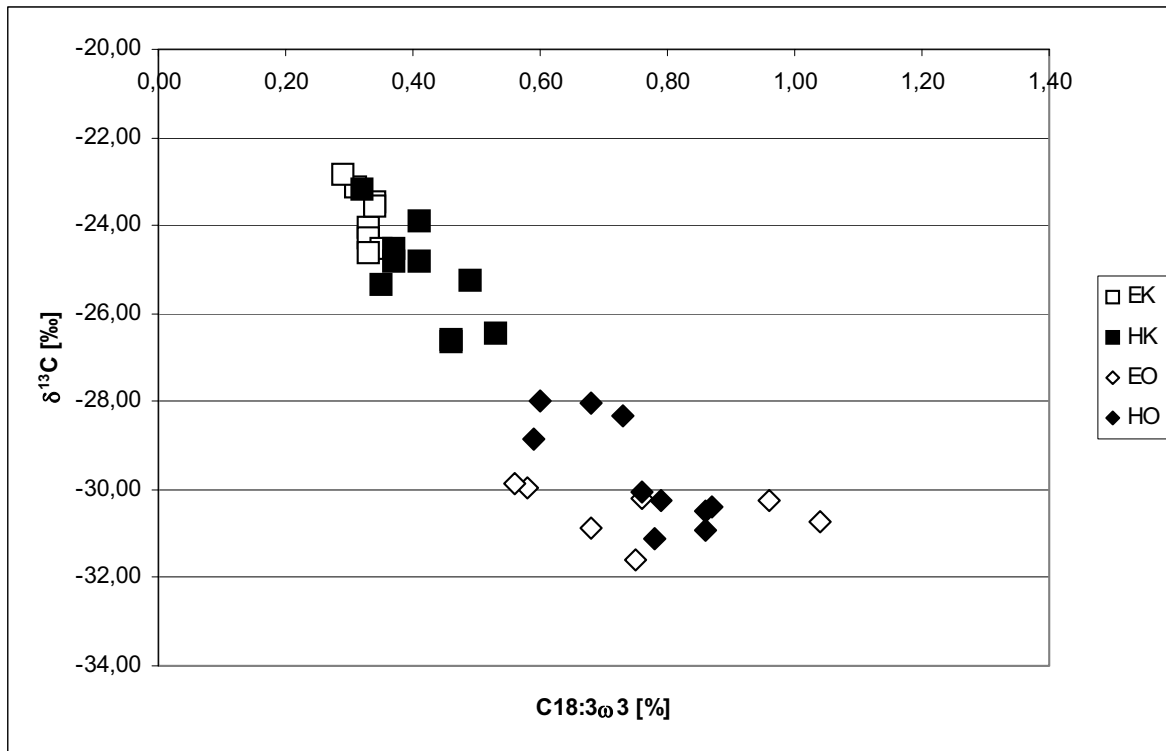


Abb. 6: Korrelation ($r = -0,92$) zwischen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert und C18:3 ω 3-Gehalt in Milchfett (Legende s. Abb. 1)

5 Literatur

- Bahar B, Monahan FJ, Moloney AP, O'Kiely P, Scrimgeour CM, Schmidt O (2005) Alteration of the carbon and nitrogen stable isotope composition of beef by substitution of grass silage with maize silage. *Rapid Comm Mass Spec* 19:1937-1942
- Boner M, Förstel H (2004) Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Anal Bioanal Chem* 378:301-310
- DeNiro MJ, Epstein S (1978) Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim Cosmochim Acta* 42:495-506
- DeNiro MJ, Epstein S (1981) Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochim Cosmochim Acta* 45:341-351
- Dhiman TR, Anand GR, Satter LD, Pariza M (1999) Conjugated linoleic acid content of milk from cows fed different diets. *J Dairy Sci* 82:2146-2156
- IDF (1996) International standard IDF 1D:1996, Milk - Determination of fat content (Röse Gottlieb reference method), Brussels
- Jahreis G, Fritsche J, Steinhart H (1996) Monthly variations of milk composition with special regard to fatty acids depending on season and farm management systems – conventional versus ecological. *Fett/Lipid* 98:356-359
- Kay JK, Mackle TR, Auldism MJ, Thomson NA, Bauman DE (2004) Endogenous synthesis of *cis*-9, *trans*-11 conjugated linoleic acid in dairy cows fed fresh pasture. *J Dairy Sci* 87:369-378
- Kelly ML, Kolver ES, Bauman DE, Van Amburgh ME, Muller LD (1998) Effect of intake of pasture on concentration of conjugated linoleic acid in milk of lactating cows. *J Dairy Sci* 81:1630-1636
- Kraft J, Collomb M, Möckel P, Sieber R, Hahreis G (2003) Differences in CLA isomer distribution of cow's milk lipids. *Lipids* 38:657-664
- Metges C, Kempe K, Schmidt HL (1990) Dependence of the carbon-isotope contents of breath carbon dioxide, milk, serum and rumen fermentation products on the $\delta^{13}\text{C}$ value of food in dairy cows. *Brit J Nutr* 63:187-196

- Minagawa M, Wada E (1984) Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains: further evidence and the relation between delta ^{15}N and animal age. *Geochim Cosmochim Acta* 48:1135-1140
- Molkentin J (2006) Cholesterol content and lipid composition of low fat dairy products. *Eur Food Res Technol* 223: 253-260
- Molkentin J, Meisel H, Lehmann I, Rehbein H (2006) Identification of organically farmed Atlantic salmon by analysis of stable isotopes and fatty acids. *Eur Food Res Technol* – online: DOI 10.1007/s00217-006-0314-0
- O’Leary MH (1981) Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20:553-567
- Peterson BJ, Fry B (1987) Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review Ecological System* 18:293-320
- Precht D, Frede E, Hagemester H, Timmen H (1985) Zur fütterungsbedingten Variation des Milchfettes der Kuh unter besonderer Berücksichtigung von Regulationsmechanismen beim Fettstoffwechsel. *Fette Seifen Anstrichmittel* 87:117-126
- Precht D, Molkentin J (1997a) Effect of feeding on *trans* positional isomers of octadecenoic acid in milk fats. *Milchwissenschaft* 52:564-568
- Precht D, Molkentin J (1997b) Effect of feeding on conjugated *cis* $\Delta 9$, *trans* $\Delta 11$ -octadecadienoic acid and other isomers of linoleic acid in bovine milk fats. *Nahrung - Food* 41:330-335
- Rossmann A (2001) Determination of stable isotope ratios in food analysis. *Food Rev Int* 17:347-381
- Stanton C, Lawless F, Kjellmer G, Harrington D, Devery R, Connolly JF, Murphy J (1997) Dietary influences on bovine milk *cis*-9, *trans*-11-conjugated linoleic acid content. *J Food Sci* 62:1083-1086
- Yoneyama T, Kouno K, Yazaka J (1990) Variation of natural ^{15}N abundance of crops and soils in Japan with special reference to the effect of soil conditions and fertilizer application. *Soil Sci Plant Nutr* 36:667-675
- ZMP (2006) Umsatzanteil von Bio-Milch wächst – Angebot an Rohware wird knapp. www.zmp.de, Bonn