

## Summary

Compared with static headspace on GC (HSGC) the „electronic nose“ is very suitable to analyse highly volatile compounds of different carrot varieties and distinguish between them. Both methods can detect differences between patterns of carrot varieties and the content of total volatile substances in the headspace of the samples. Yet the „electronic nose“ measures faster and after drawing up clusters the instrument is able to attach single measurements on-line. The „electronic nose“ delivers a general array of the highly volatile compounds in regard to the qualitative changes as well as the quantitative content. With static HSGC it is possible to record quantitative and qualitative differences of single compounds.

## Literatur

- 1) Broda, S. und W. H. Schnitzler: Chemische Sensorsysteme für die Aromastoffanalyse bei Lebensmitteln. Deutsche Lebensmittel-Rundschau **94**, 13–16 (1998).
- 2) Habegger, R., B. Müller, A. Hanke und W. H. Schnitzler: Geruchsgebende Inhaltsstoffe im ätherischen Öl von verschiedenen Möhrensornten. Gartenbauwissenschaft **61** (5), 225–229 (1996).
- 3) Herrmann, K.: Inhaltsstoffe der Möhren. Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung **80**, 266–274 (1995).
- 4) N. N.: Qualitätsnormen und Handelsklassen für Gartenbauerzeugnisse und Kartoffeln, Gesetze, Verordnungen, Kommentare. Lose-Blatt-Sammlung (Stand Mai 1997). E. Appelhans, Salzgitter.
- 5) Siegl, H., A. Hanke und W. H. Schnitzler: Sortenunterschiede leichtflüchtiger Aromastoffe in frischem Chinakohl (*Brassica pekinensis* [Lour.] Rupr.). Gartenbauwissenschaft **62** (1), 17–22 (1997).

# Fumonisin-Konzentrationen in diversen Maisprodukten im Raume Karlsruhe und Rheinland-Pfalz in den Jahren 1993–1996

H. Bresch<sup>1)</sup>, P. Majerus<sup>2)</sup> und M. Urbanek<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Institut für Hygiene und Toxikologie, Engesserstraße 20, D-76131 Karlsruhe

<sup>2)</sup> Chemisches Untersuchungsamt Trier, Maximineracht 11a, D-54295 Trier

## 1. Einleitung

Fumonisine sind Mykotoxine, die von Fusarien der Gattung *Liseola* in Mais synthetisiert werden. Die Substanzen wurden von einer Arbeitsgruppe in Südafrika isoliert und strukturell aufgeklärt<sup>1,2)</sup>. Die von derselben Arbeitsgruppe durchgeführten Toxizitätstests zeigten, daß die Fumonisine als Ursache einer seit längerer Zeit bekannten Gehirnerkrankung bei Pferden und eines pulmonalen Ödems bei Schweinen anzunehmen sind, nachdem den Tieren hochkontaminiertes Futter vorgesetzt worden war. Zusätzlich erwies sich das am häufigsten vorkommende Fumonisin B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>) als carcinogen wirksam in Versuchen an Ratten<sup>3)</sup>. Nach epidemiologischen Untersuchungen ist nicht auszuschließen, daß das in bestimmten Gebieten Südafrikas gehäufte Vorkommen des Speiseröhrenkrebses ursächlich den Fumonisin zuzuschreiben ist, die sich dort in den Körnermaisprodukten in höheren Konzentrationen nachweisen ließen<sup>4)</sup>. Aus dem bisher Bekannten wird zweifellos deutlich, daß die Fumonisine für den Menschen unerwünschte Lebensmittelkontaminanten darstellen. Die Stoffe wurden inzwischen weltweit in Mais nachgewiesen. Da Fumonisine prinzipiell als unerwünschte Stoffe zu charakterisieren sind, ist es zum Schutze des Verbrauchers durchaus notwendig zu erfahren, in welchem Maße die ihm angebotenen Maisprodukte mit Fumonisin belastet sind. Nach Untersuchungen von *Usleber* et al. waren Körnermaisprodukte aus dem Lebensmittelhandel in München mitunter kontaminiert<sup>5)</sup>. *Meister* et al. berichtete über Kontaminationen aus einheimischem und importiertem Getreide<sup>6)</sup>. Die vorliegende Arbeit berichtet über Analysen zum Fumonisingehalt von Körnermaisprodukten aus dem Handel in Rheinland-Pfalz und aus Karlsruhe, die in den Jahren 1993–1996 durchgeführt wurden. Außer den Körnermaisprodukten wurde noch Gemüsemais untersucht, da Nordbaden ein für Deutschland wichtiges Anbauggebiet dieser Maissorte darstellt und weil über das Vorkommen von Fumonisin in deutschem Gemüsemais bisher noch nichts bekannt war.

## 2. Material und Methode

Alle Maisproben wurden in Lebensmittelgeschäften gekauft. Die Körnermaiswaren wurden bis zur Analyse in ihrer Verpackung bei Zimmertemperatur aufbewahrt, die Gemüsemaisproben bis zur Aufarbeitung bei –50°C. Bei den Körnermaiswaren des gleichen Herstellers, in unterschiedlichen Geschäften gekauft, wurde darauf geachtet, daß die Proben nicht dieselbe Chargennummer aufwiesen. Beim Einkauf des Gemüsemais wurden jeweils Proben optisch einwandfreier und optisch schlechter aus-

Tab. 1. Fumonisingehalte in Gemüsemais, Ernte 1993

Herkunft	Aussehen*)	Fumonisin B <sub>1</sub> # ng/g
Rheinland-Pfalz	1	69
Baden-Württemberg	3	165
deutscher Mais unbekannter Herkunft	1	–
Baden-Württemberg	3	193
Baden-Württemberg	2	–
Hessen	2	–
Baden-Württemberg	2	18
Baden-Württemberg	2	62
deutscher Mais unbekannter Herkunft	1	–
Baden-Württemberg	2	–
Hessen	2	–

\*) 1 ohne Befund \*) 2 leicht angeschimmelt \*) 3 angeschimmelt  
# Fumonisin B<sub>2</sub> wurde nicht detektiert  
– nicht bestimmbar (<5 ng/g) oder im Chromatogramm nicht nachzuweisen

Tab. 2. Fumonisgingehalte in Gemüsemais, Ernte 1994

Herkunft (Land)	Aussehen*)	Fumonisin B <sub>1</sub> # ng/g
Spanien	4	–
Spanien	1	–
Spanien	2	–
Spanien	2	–
deutscher Mais unbekannter Herkunft	1	–
Baden-Württemberg	4	–
Hessen	3	21
Baden-Württemberg	1	–
Rheinland-Pfalz	2	–
Ungarn	2	9,8
Baden-Württemberg	2; 3	34
Rheinland-Pfalz	2; 3	30
Baden-Württemberg	3	–
Baden-Württemberg	1	–
Baden-Württemberg	2; 3	–
Baden-Württemberg	2; 3	17
Rheinland-Pfalz	2; 3	–
Rheinland-Pfalz	3	–
Baden-Württemberg	2; 3; 4	19
Rheinland-Pfalz	2	–
Baden-Württemberg	2	–
Baden-Württemberg	4	–
Israel	2	–
Baden-Württemberg	2; 3	–

\*) 1 ohne Befund  
 \*) 2 einzelne Körner grau-grün oder schwarz angeschimmelt  
 \*) 3 einzelne Körner weiß-rosa angeschimmelt  
 \*) 4 faulige Stellen  
 # Fumonisin B<sub>2</sub> wurde nicht detektiert  
 – nicht bestimmbar (<5 ng/g) oder im Chromatogramm nicht nachzuweisen

sehender Qualität eingeholt, wobei die Maiskolben meistens im Zweier- oder Dreierpack auf Pappkartonschalen unter Folie angeboten wurden. Die für die Extraktion der Fumonisine notwendigen Chemikalien wurden bei *Merck* in p.a.-Qualität gekauft, o-Phtaldialdehyd bei *Sigma* und Acetonitril in HPLC-Qualität bei *Baker*. Die QMA-Kartuschen wurden von *Millipore* bezogen.

Die Gemüsemaisproben wurden nach Vorkühlen mit Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff in einer Retsch-Ultra-Zentrifugalmühle vom Typ ZM1 gemahlen und über ein 2 mm Sieb gegeben und die Toxine wie aus Körnermaisgrieß isoliert. Die Maiskolben wurden zuerst in flüssigem Stickstoff gefroren, dann die Kerne vom Kolben mittels eines Messers getrennt und wie oben verfahren. Die Bestimmung der Fumonisine erfolgte über HPLC, nach der von *Sydenham* et al. für Körnermais beschriebenen Methode<sup>7)</sup>. Sie werden mit salzsaurer methanolischer Lösung extrahiert, der Extrakt an einer starken basischen Anionenaustauschersäule gereinigt und nach Bildung des OPA-Derivates durch HPLC an einer Umkehrphase am Fluoreszenzdetektor bestimmt.

Tab. 3. Fumonisgingehalte in Körnermaisprodukten aus dem Lebensmittelhandel in Karlsruhe (Juni 1994 – Februar 1995)

Firma	Probe*)	ng/g		Herkunft (Land)
		B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	
A	Maisgrieß	31	–	D (F)
	Maisgrieß	–	–	
	Maisgrieß	–	–	
B	Maisgrieß	–	–	D
	Maisgrieß	–	–	
C	Maisgrieß	–	–	D
	Maismehl	–	–	
	Maisgrieß	80	21	
D°	Maismehl	–	–	D
	Maisgrieß	–	–	
	Maismehl	–	–	
	Maisgrieß	17	–	
E°	Maismehl	–	–	D
	Maisgrieß	6	–	
F	Maisgrieß	–	–	I
	Maisgrieß	3075	593	
	Maisgrieß	784	245	
	Maisgrieß	127	25	
	Maismehl	4349	832	
	Maismehl	3390	946	
	Maisgrieß	2315	728	
Maisgrieß	1223	250		
G°	Maisgrieß	2481	523	D
	Maisgrieß	4052	1092	
	Körnermais	53	–	
H	Maisgrieß	17	–	I
I	Maisgrieß	22	–	I
J	Maisgrieß	–	–	TR
K	Maisgrieß	22	–	D
L	Maisgrieß	–	–	YU
		Direkteinkauf		

\*) verschiedene Chargen  
 – nicht bestimmbar (<5 ng/g) oder im Chromatogramm nicht nachzuweisen  
 ° aus biologisch-dynamischem Anbau

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Der milchreife *Gemüsemais* aus deutschem Anbau kommt von Mitte Juli bis Mitte Oktober, direkt vom Feld geerntet in den Handel. Auf Empfehlung der Maisanbauer sollte die Ware in den Lebensmittelgeschäften gekühlt aufbewahrt werden. Bis auf eine Ausnahme waren die Maiskolben in den Geschäften aber bei Raumtemperatur gelagert. Optisch einwandfreie Ware wurde 1993 gegen Saisonende, zu Beginn der Beprobung, eher selten gesehen. Die Kolben wiesen braunfaule Körner auf, gelegentlich war auch Schimmelbewuchs an einigen Körnern festzustellen. Die Qualität war im folgenden Jahr, zumindest in der Maishauptsaison, besser. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Hieraus ist ersichtlich, daß auch Gemüsemais Fumonisine enthalten kann, wobei allerdings nur die Komponente B<sub>1</sub> nachzuweisen war. Die Daten der Tabellen zeigen, daß, abgesehen von einer Probe, optisch einwandfreier Gemüsemais fumonisinfrei ist. Anderer-

Tab. 4. Fumonisingehalte in verschiedenen Körnermaisprodukten aus dem Lebensmittelhandel in Rheinland-Pfalz (Februar–März 1995)

Firma	Probe*)	Fumonisin B <sub>1</sub> ng/g	Herkunft (Land)
A	Popcornmais	–	D (F)#
	Popcornmais	–	
	Popcornmais	115	
	Maisgrieß, grob	43	
	Maisgrieß, fein	–	
	Popcornmais	–	
	Popcornmais	–	
	Maisgrieß	–	
D	Maisgrieß	137	D
E	Maismehl	–	D
	Popcornmais	–	
F	Maisgrieß	4036	I
	Maisgrieß	3608	
	Maismehl	9818	
	Maismehl	7419	
	Maisgrieß	3834	
K	Maismehl	71	
M	Popcornmais	114	
N	Maismehl	–	D (I)
O	Maisgrieß	157	
P	Vollkornmaisgrieß	–	
Q	Cornflakes	–	RA
	Cornflakes	–	
	Crunchy Nut	–	
	Honeynut Loops	–	
	Cornflakes	–	
R	Cornflakes	186	I/F
	Cornflakes	–	
S	Cornflakes	–	
T	Cornflakes	453	NI
	Cornflakes	–	
U	Cornflakes	–	F
	Cornflakes	–	
V	Cornflakes	–	
W	Cornflakes	–	F (D)
– nicht bestimmbar (<10 ng/g) oder im Chromatogramm nicht nachzuweisen			
*) verschiedene Chargen			
# D (F) überwiegend deutscher Mais			

seits muß optisch nicht einwandfreie Ware nicht zwangsweise Fumonisine enthalten. Während die Maisproben, die 1993 gezogen wurden, bis zu maximal 193 ng/g FB<sub>1</sub> enthielten, konnten 1994 Mengen über 40 ng/g nicht nachgewiesen werden.

Sind derartige Toxinmengen für die menschliche Gesundheit relevant? Soweit bisher bekannt, wirken Fumonisine nicht genotoxisch. Es darf daher eine Schwellenkonzentration angenommen werden, unterhalb derer eine gesundheitliche Gefährdung nicht zu befürchten ist. Nachdem Fumonisine in allen Tierversuchen erst in Konzentrationen oberhalb 10 000 ng/g Maisprodukt erkennbare Effekte verursachten, kann davon ausgegangen werden, daß Mengen unterhalb 1000 ng/g Ware nicht als bedenk-

Tab. 5. Fumonisingehalte in Körnermaisprodukten aus dem Lebensmittelhandel in Karlsruhe (Mai 1996)

Firma	Probe*)	ng/g		Herkunft (Land)
		B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	
A	Maisgrieß	8,6	–	D (F)
	Maisgrieß	13	–	
	Maisgrieß	18	–	
C	Maismehl	30	10	D
	Maisgrieß	13	–	
D°	Maismehl	24	12	D
	Maisgrieß	–	–	
	Maisgrieß	20	5,3	
	Maisgrieß	–	–	
E°	Maismehl	693	2212	D
	Maisgrieß	15	7,4	
F	Maisgrieß	6,0	–	I
	Maisgrieß	6,5	–	
	Maisgrieß	–	–	
M	Maismehl	27	13	
	Maisgrieß	12	–	
X	Maisgrieß	43	21	
*) verschiedene Chargen				
– nicht bestimmbar (<5 ng/g) oder im Chromatogramm nicht nachzuweisen				
° aus biologisch-dynamischem Anbau				

lich anzusehen sind, zudem man davon ausgehen kann, daß Maiskonsum in Deutschland nur gelegentlich stattfindet. Diesen Überlegungen zufolge können die in den Gemüsemaisproben gefundenen Toxinmengen derzeit als praktisch vernachlässigbar angesehen werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an *Körnermaisprodukten* sind in den Tabellen 3 und 4 dargelegt. Die in den Lebensmittelgeschäften gekauften Proben stammten von mehreren Produzenten, die in den Tabellen anonymisiert angegeben sind. Jede Probe eines Herstellers stellt eine andere Charge dar. Unter Annahme der gleichen Schwellenkonzentration von 1000 ng/g, waren lediglich die Proben von Firma F nennenswert kontaminiert, wobei nicht nur FB<sub>1</sub>, sondern auch FB<sub>2</sub> nachgewiesen werden konnten. Die Proben derselben Firma waren außerhalb des Karlsruher Einzugsgebietes in gleichem Maße fumonisinbelastet. Wie eine Nachfrage ergab, verarbeitete die Firma zu dem Zeitpunkt vorwiegend italienischen Mais, über den bekannt ist, daß er größere Fumonisinmengen enthalten kann. Wie die Tabelle zeigt, ist italienischer Mais nicht immer kontaminiert. In Proben, denen Mais aus deutschem Anbau zugrunde lag, konnten die Toxine nicht gefunden werden.

Die in 1996 eingeholten Proben ergaben ein anderes Bild (Tabelle 5). Die früher belasteten Maisproben der Firma F waren jetzt praktisch fumonisinfrei, bei Firma E dagegen, deren Mais laut Etikett aus biologischem Anbau in Bayern stammte, wies für eine „deutsche“ Herkunft ungewöhnlich hohe Fumonisinmengen auf.

Die in *Gemüsemais* nachgewiesenen Fumonisinmengen dürften nicht von Bedeutung sein, vorausgesetzt der Verbraucher achtet darauf, nur optisch einwandfreie Ware zu kaufen. *Körnermaisprodukte* sind, den Untersuchungen der vergangenen drei Jahre zufolge, meistens kaum oder nicht fumonisinbelastet. Im Handel findet sich aber auch

Ware, deren Fumonisengehalt nicht zu tolerieren ist. Unsere Untersuchungen stimmen gut mit den bisherigen Erfahrungen überein<sup>5</sup>). Bedenklich stimmt höher belastete Handelsware, vor allem wenn sie aus alternativem Anbau stammt. Gerade diese Ware wird von einem bestimmten Personenkreis aus gesundheitlichen Gründen konsumiert, weil eine Unverträglichkeit gegenüber einheimischem Getreide besteht (Zöliakie). Es scheint deshalb durchaus überlegenswert, die Fumonsinbelastung über eine Höchstmengenregelung in vertretbaren Größenordnungen in Grenzen zu halten. Daß eine solche Höchstmengenverordnung sich langfristig durchaus positiv auf die Qualität der angebotenen Ware auswirken wird, hat seinerzeit die Aflatoxinverordnung gezeigt.

#### Zusammenfassung

Die Untersuchung von 38 Gemüsemaisproben der Erntejahre 1993 und 1994 ergab lediglich in 29% der Fälle geringe Fumonsin B<sub>1</sub>-Gehalte und einen Maximalwert von 193 ng/g. Bei den 66 Körnermaisprodukten der Jahre 1994–95 war das Ergebnis sehr unterschiedlich. Während alle 14 Chargen einer Firma Fumonsin B<sub>1</sub> Konzentrationen zwischen 127–9818 ng/g aufwiesen, waren die Erzeugnisse der übrigen Anbieter lediglich zu 33% befallen, mit Mengen zwischen 6 und 453 ng/g. Das Ergebnis der 17 Erzeugnisse im darauffolgenden Jahr ergab, mit einer Ausnahme, nur noch Konzentrationen bis zu 43 ng FB<sub>1</sub>/g.

#### Summary

The analysis of 38 sweet corn samples of the 1993 and 1994 crops yielded only 29% fumonisin positive results, with a maximum value of 193 ng/g. The 66 corn products of the 1994–95 crops were very different. While all

14 lots of one single producer showed FB<sub>1</sub>-concentrations between 127 and 9818 ng/g, the remaining products contained in 33% of the cases amounts between 6 and 453 ng/g. The result of the 1996 crop yielded in 17 samples, with one exception, only concentrations up to 43 ng FB<sub>1</sub>/g.

#### Literatur

- 1) Gelderblom, W. C. A., K. Jaskiewicz, W. F. O. Marasas, P. G. Thiel, R. M. Horak, R. Vleggaar und N. P. J. Kriek: Fumonisins – Novel mycotoxins with cancer-promoting activity produced by *Fusarium moniliforme*. Appl. Environm. Microbiol. **54**, 1806–1811 (1988).
- 2) Bezuidenhout, S. C., W. C. A. Gelderblom, C. P. Gorst-Allman, R. M. Horak, W. F. O. Marasas, G. Spiteller und R. Vleggaar: Structure elucidation of the fumonisins, mycotoxins from *Fusarium moniliforme*. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **27**, 743–745 (1988).
- 3) Ross, P. F., L. G. Rice, G. D. Osweiler, P. E. Nelson, J. L. Richard und T. M. Wilson. A review and update of animal toxicosis associated with fumonisin-contaminated feeds and production of fumonisins by *Fusarium* isolates. Mycopathologia **117**, 109–114 (1992).
- 4) Rhee, J. P., W. F. O. Marasas, P. G. Thiel, E. W. Sydenham, G. S. Shephard und D. J. Van Schalkwyk: *Fusarium moniliforme* and Fumonisins in Corn in Relation to human esophageal Cancer in Transkei. Phytopathology **82**, 129–135 (1991).
- 5) Usleber, E. C., C. Schichterle und E. Märthlbauer: Zum Vorkommen von Mykotoxinen aus der Gruppe der Fumonisine in Lebensmitteln. DMZ Lebensmittelindustrie und Milchwirtschaft **115**, 1220–1227 (1994).
- 6) Meister, U., H. Symmank und H. Dahlke: Untersuchung und Bewertung der Fumonsinkonzentration von einheimischem und importiertem Getreide. F. Lebensm. Unters. Forsch. **203**, 528–533 (1996).
- 7) Sydenham, E. W., G. S. Shephard und P. G. Thiel: Liquid chromatographic determination of fumonisins B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> and B<sub>3</sub> in foods and feeds. J. of AOAC International **75**, 313–318 (1992).
- 8) Zoller, O., F. Sager und B. Zimmerli: Vorkommen von Fumonisinen in Lebensmitteln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85**, 81–99 (1994).

## Einfluß von Thiocyanat auf die Schilddrüse in Hinblick auf Empfehlungen für eine thiocyanatreiche Ernährung

A. Kramer, F.-A. Pitten und H. Zöllner

Institut für Hygiene und Umweltmedizin, Medizinische Fakultät der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Hainstraße 36, D-17487 Greifswald\*)

### 1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Reaktion von Schwefel mit Cyaniden zu Thiocyanat (SCN<sup>-</sup>, alte Bezeichnung Rhodanid) 1798 durch Buchholz begann nach der Aufklärung chemischer Grundlagen (bis etwa 1829) und nachfolgenden Untersuchungen zum natürlichen Vorkommen von SCN<sup>-</sup> mit den Arbeiten von Hofmeister 1888 die zielgerichtete Untersuchung der physiologischen, biochemischen und pharmakologischen Bedeutung von SCN<sup>-</sup> einschließlich seines ubiquitären Vorkommens in der Natur<sup>34</sup>). Auf Grund des aktuellen Wissensstandes zur Bedeutung von SCN<sup>-</sup> für Resistenz und Immunität, Proliferation und Regeneration sowie seiner protektiven Wirkung gegenüber infektiösen, allergenen, toxischen, irritativen und mutagenen Belastungen<sup>34,77,83,84</sup>) ist SCN<sup>-</sup> als wichtiger

alimentärer Faktor einzuordnen. Insbesondere bei erhöhtem Bedarf an SCN<sup>-</sup>, z. B. im akuten Stadium von Infektionen, bei verstärkten renalen Verlusten, z. B. bei Dialysepatienten<sup>29</sup>), bei herabgesetzter endogener Bildung, z. B. bei Patienten mit Kachexie<sup>92</sup>), oder bei unzureichender Aufnahme mit der Nahrung, z. B. postoperativ oder bei einseitiger Ernährung mit geringem Anteil laktovegetarischer Lebensmittel, ist es sinnvoll, durch SCN<sup>-</sup>-reiche Kostformen oder spezielle Diätetika den Mehrbedarf dieses Vitaminoids zu decken.

Da eine erhöhte SCN<sup>-</sup>-Aufnahme dosisabhängig eine Schilddrüsenfunktionshemmung verursachen kann, soll hierzu eine Risikoanalyse sowohl unter Berücksichtigung von Befunden aus der Ära der Hypertoniebehandlung mit Thiocyanaten in unphysiologisch hoher Dosierung<sup>als auch des aktuellen Schrifttums mit niedrigeren Mengen aufgenommenen SCN<sup>-</sup>, wie sie alimentär relevant sind, vorgenommen werden. Eine derartige Analyse erscheint uns notwendig, bevor SCN<sup>-</sup>-reiche Kostformen im</sup>

\*) Korrespondierender Autor unter dieser Anschrift: Prof. Dr. med. habil. A. Kramer