

Untersuchungen zum Vorkommen, zur Stabilität und zum thermischen Abbau von Mutterkornalkaloiden in Roggen und Roggenprodukten

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Universität Münster Institut für Lebensmittelchemie Prof. Dr. H.-U. Humpf
Industriegruppe:	Verband Deutscher Mühlen e.V., Bonn
	Projektkoordinator: Dr. C. Persin, Kampffmeyer Food Innovation GmbH, Hamburg
Laufzeit:	2007 – 2009
Zuwendungssumme:	€ 192.550,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Bei „Mutterkorn“ (*Secale cornutum*) handelt es sich um die Sklerotien des parasitären Pilzes *Claviceps purpurea*, der auf verschiedenen Getreidearten, vor allem Roggen, als Schmarotzer wachsen kann. In den Sklerotien kommt es zur Synthese der toxisch wirksamen Ergotalkaloide. Heute sind über 30 verschiedene Mutterkornalkaloide bekannt. Der Gesamtalkaloidgehalt in Mutterkorn variiert zwischen 0,01 und 0,5 %, wobei für Europa ein Wert von 0,2 % angegeben wird.

Im Jahr 2003 hat die Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung (das heutige Max-Rubner-Institut, MRI) bei 5 Roggenmehlen Gesamtalkaloidgehalte zwischen 2.308 und 3.139 µg/kg ermittelt, eine Probe lag sogar bei 7.255 µg/kg. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) hält solche Mehle für geeignet, die Gesundheit zu schädigen.

In der Europäischen Union wird angestrebt, den Gesamtalkaloidgehalt von Getreide bzw. verzehrfertigen Lebensmitteln zu regeln. Derzeit gibt es allerdings keinen Grenzwert, wobei für Konsumgetreide ein Wert von 0,05 % Mutterkornsklerotien als Mindestqualitätskriterium akzeptiert wird. Mit dem mittleren Alkaloidgehalt von 0,2 % entspricht dies einem Gesamtalkaloidgehalt von 1.000 µg/kg Getreide (1 mg/kg).

Mutterkornsklerotien sind sehr fetthaltig und enthalten als charakteristische Fettsäure Ricinolsäure.

Obwohl Ricinolsäure als Indikator für einen Mutterkornbefall herangezogen werden kann, existiert bisher keine Methode, die basierend auf dem Ricinolsäuregehalt eine Quantifizierung der Mutterkornanteile in Roggen und Roggenprodukten erlaubt.

Bezüglich der Stabilität ist bekannt, dass Mutterkornalkaloide bei der Lagerung und mahlentechnischen Verarbeitung von Getreide sowie beim Erhitzen bis zu ca. 50 % abgebaut werden. Allerdings wurden bisher weder die genauen chemischen Strukturen noch die Toxizität der Abbaubzw. Umwandlungsprodukte untersucht.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, zum einen eine für die Anwendung in der Praxis einfache, auf der Messung des Ricinolsäuregehaltes basierende Alternativmethode zur Quantifizierung der Mutterkornanteile in Roggen und Roggenprodukten zu entwickeln und zum anderen die Stabilität von Mutterkornalkaloiden während der Lagerung und mahlentechnischen Verarbeitung sowie bei Erhitzungsprozessen (z.B. Backen von Brot) zu untersuchen und die dabei auftretenden Abbauprodukte strukturell zu charakterisieren.

Forschungsergebnis:

In 55 Proben Mutterkornsklerotien wurde der Ricinolsäuregehalt bestimmt. Durch den nahezu konstanten Gehalt von 10 g/100 g, spiegelt der Ricinolsäuregehalt den Mutterkorngehalt wider.

Mit der Entwicklung einer neuen Methode zur Bestimmung des Ricinolsäuregehaltes in Roggenprodukten wurde eine einfache und kostengünstige Alternativmethode zur Bestimmung des Mutterkornbesatzes in verarbeiteten Produkten geschaffen. Mit dieser Methode lässt sich ein Mutterkornbesatz von bis zu 0,01 % sowohl in Getreide als auch in Mehl verlässlich nachweisen.

Der mittlere Ergotalkaloidgehalt aus 56 Proben Mutterkornsklerotien betrug 80,6 mg/100 g (Schwankungsbreite: 11,5 - 236,2 mg/100 g). Als Hauptalkaloide konnten Ergotamin und Ergocristin in allen Proben nachgewiesen werden. Ihr Anteil sowie die entsprechenden Isomere (Ergotaminin und Ergocristinin) machten einen Anteil von 58 % mit nur geringer Schwankungsbreite (8 %) vom Gesamtalkaloidgehalt aus. Daher können diese als Leitalkaloide herangezogen werden.

Durch trockene Erhitzung konnte der Alkaloidgehalt im Mutterkorn, im Mehl sowie in Gegenwart von Modellsubstanzen stark reduziert werden. Als Abbauprodukte konnten bei der Erhitzung von Ergotamin mit Modellsubstanzen Ergin, Erginin und ein weiteres Stereoisomer des Ergotamins identifiziert werden. Erginin bildete sich auch in erhitzten Mutterkornproben. In Backversuchen reduzierte sich der Alkaloidgehalt auf 40 - 60 %. Während der mahlentechnischen Verarbeitung, insbesondere durch Getreidereinigung, kann der Alkaloidgehalt stark verringert werden (auf bis zu 10 %). In Mehlen unterschiedlichen Ausmahlungsgrades konnte sowohl in Realproben als auch in einem Modellversuch in Kooperation mit dem MRI, Detmold, eine Korrelation zwischen dem Schalenanteil und dem Mutterkornanteil nachgewiesen werden.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Die Forschungsergebnisse ermöglichen, insbesondere durch die Entwicklung einer einfachen Alternativmethode für die Quantifizierung der Mutterkornanteile, eine verlässliche Bewertung der Qualität von Roggen und Roggenprodukten und der Belastung mit Mutterkornalkaloiden. In

Deutschland gibt es derzeit rund 700 Mühlen mit etwa 6.500 Beschäftigten. Insgesamt liegt der Umsatz der Branche bei ca. 2,5 Mrd. €. Die Zahl der Mühlen über 500 t Jahresvermahlung betrug am Ende des Wirtschaftsjahres 2004/2005 ca. 300, so dass es sich bei mehr als der Hälfte der Mühlen um kleine und mittlere Unternehmen handelt. Die Entwicklung einer einfachen Alternativmethode bietet den Vorteil, dass es den Mühlen und der getreideverarbeitenden Industrie ermöglicht wird, die Rohware schnell und kostengünstig kontrollieren. Der zeitliche Aufwand lässt sich um den Faktor 3-5 reduzieren. Aus den Untersuchungen zum Alkaloidabbau bei Lagerung und Verarbeitung lassen sich darüber hinaus Handlungsoptionen für unterschiedliche Stufen der Wirtschaftskette ableiten.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2009.
2. Franzmann, C., Steinmeier, A., Dittmer, N., Millentrup, S. und Humpf, H.-U.: Mutterkornalkaloide. *Getreidetechn.* 4, 213-219 (2010).
3. Franzmann, C., Wächter, J., Dittmer, N. und Humpf, H.-U.: Ricinoleic acid as a marker for ergot impurities in rye and rye products. *J. Agric Food Chem.* 58, 4223-4229 (2010).
4. Franzmann, C. und Humpf, H.-U.: Ergot Alkaloid and Ricinoleic Acid Contents in Ergot and their Distribution in Rye Products. 31st Mycotoxin Workshop, Münster, Tagungsband, 6 (2009).

Weiteres Informationsmaterial:

Universität Münster
 Institut für Lebensmittelchemie
 Corrensstraße 45, 48149 Münster
 Tel. 0251/83-3 33 91, Fax 0251/83-3 33 96
 E-Mail: humpf@uni-muenster.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
 Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
 Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150
 E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

