

Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 92 (2001)
Heft: 1

Artikel: Fumonisine B und B, Moniliformin, Beauvericin und Zearalenon in Mais auf dem Schweizer Markt
Autor: Noser, Jürg / Wenk, Peter / Sutter, Alfred
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-981901>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Fumonisine B₁ und B₂, Moniliformin, Beauvericin und Zearalenon in Mais auf dem Schweizer Markt

Jürg Noser, Peter Wenk, Alfred Sutter, Iwan Fankhauser und Hansjörg Hirschi, Kantonales Laboratorium Basel-Landschaft, Liestal

Eingegangen 11. August 2000, angenommen 10. Oktober 2000

Einleitung

Die Schweiz importierte 1997 etwa 80 000 t Mais und Maisprodukte; davon wurden 40 %, dies sind ca. 30 000 t, als Lebensmittel oder Lebensmittelzusatzstoff verwendet. 60 % oder 48 500 t des Gesamtimportes war Saatmais, wovon über 95 % oder 46 700 t als Futtermais bestimmt war (1). Knapp ein Drittel des für Lebensmittel importierten Mais stammte aus Argentinien, 3 % stammten aus den USA. Der Rest wurde aus den EU-Ländern importiert (1).

Der Mais zählt zu den Lebensmitteln, die häufig Schimmelpilzbefall aufweisen. Verschiedene Arbeiten berichten über Aflatoxine (Mykotoxine) in Mais (2, 3): So wurde in Mais und Lebensmitteln aus Mais (Tortillas, Popcorn) bis in den mg/kg-Bereich Aflatoxin B₁ nachgewiesen.

Auch die weltweit verbreiteten Fusarien-Schimmelpilze befallen den Mais. Von den vielen Fusarientypen wurden vorwiegend *F. moniliforme*, *F. proliferatum* und *F. subglutinans* auf Mais identifiziert. In von Fusarien befallenem Mais wurden die Mykotoxine Beauvericin (4–6), Fumonisine (5–7) und Moniliformin (8, 9) nachgewiesen.

Beauvericin (BEA) ist ein bioaktives Cyclodepsipeptid, ein aus abwechslungsweise N-methyl-L-phenylalaninresten und Hydroxyisovalerianresten zusammengesetztes Lactontrimer (siehe Abb. 1). Logrieco et al. (4) fanden in natürlich mit *F. subglutinans* infiziertem Mais aus Polen bis 60 mg/kg Beauvericin. Auch in Mais aus Italien (5, 6) wurden Beauvericingehalte bis 500 mg/kg bestimmt. Oft war der Mais nicht nur mit BEA, sondern auch mit Fumonisinen, Fusaproliferin oder/und Moniliformin zusätzlich kontaminiert. Die Wirkungsweise von BEA auf Tier und Mensch ist noch nicht abschliessend geklärt. BEA kann mit Alkali- und divalenten Metallionen Komplexe der Art M(BEA)₂ bilden und dadurch eine erhöhte Ionen-

permeabilität in der Zellmembran induzieren. BEA ist somit ein Ionophor (10). Darauf beruht auch die nachgewiesene Hemmung des Calciumionenstroms im Herzmuskel (11).

Die korrekte chemische Bezeichnung für *Moniliformin* (*MON*) lautet 3-Hydroxycyclobut-3-en-1,2-dion. In der Abbildung 2 ist die Struktur des Mykotoxins dargestellt. Es hat eine tiefe LD₅₀ für Hähnchen von 4 mg/kg Körpergewicht, für die Ratte von 50 mg/kg Körpergewicht (12) und für die Maus 20 mg/kg Körpergewicht (13). MON verursachte bei den Ratten Myokardschädigungen, Nekrosen und Fibrosen in den Herzmuskeln. Die Tiere gingen nach Muskellähmung an Atemlähmung ein (12). Über die chronischen Wirkungen dieses Stoffes ist wenig bekannt. In österreichischem Durumweizen ermittelten *Adler et al.* bis 880 µg/kg Moniliformin, nebst Deoxynivalenol und Zearalenon. Alle MON positiven Weizenproben enthielten auch Deoxynivalenol, einige zusätzlich noch Zearalenon (14). Auch in österreichischem Mais, der von *Ostrinia nubilalis* (European corn borer) befallen war, konnten *Lew et al.* als Stoffwechselprodukt des *F. Sacchari var. subglutinans* bis 20 mg/kg MON ermitteln (15).

Von den vier bekannten *Fumonisin* (*B₁*, *B₂*, *B₃* und *B₄*) wird am meisten über *B₁* und *B₂* berichtet. Sie wurden weltweit in frisch geerntetem Mais, Futtermais und in für den menschlichen Verzehr bestimmtem Mais in Gehalten bis 300 mg/kg nachgewiesen (16). Auch in Maisprodukten aus dem Schweizer Lebensmittelmarkt wurden diese Mykotoxine gefunden. So fanden *Pittet et al.* in 74 % aller Maisprodukte Gehalte unter 100 µg/kg, eine Probe enthielt jedoch 955 µg/kg (17). Ebenso fanden *Zoller et al.* in Popkorn bis 250 µg/kg, doch in verschiedenen maishaltigen Produkten keine oder nur geringe Fumonisinegehalte (18).

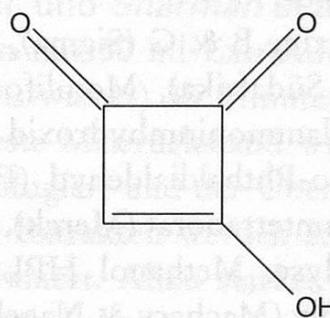
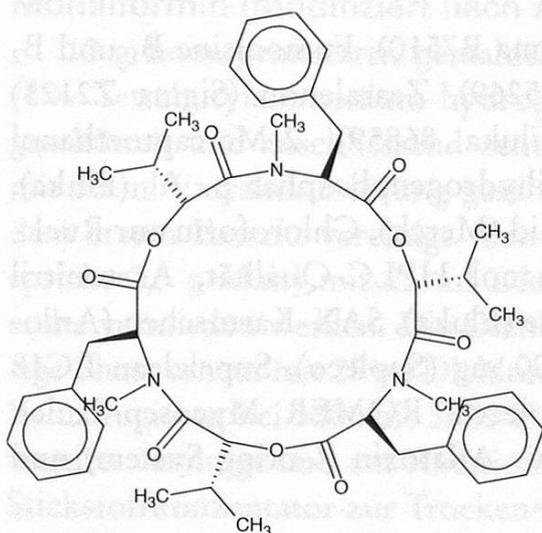


Abbildung 1 **Beauvericin 784 g/mol**
C₄₅H₅₇N₃O₉

Abbildung 2 **Moniliformin 98,06 g/mol**
C₄H₂O₃

Zearalenon ist auch ein von den Fusarien-Schimmelpilzen gebildetes Mykotoxin, ein Makrolacton. Es wurde in Weizen und vor allem in Mais nachgewiesen (19–21). In deutschem Weizen wurden bis 8 mg/kg Zearalenon, in Schweizer Weizen jedoch nur selten im µg/kg-Bereich gefunden. Dieses Mykotoxin wirkt östrogen, es verursacht beim Schwein Rötung und Schwellung der Vulva und des Gesäuges. Im Körper wird Zearalenon zu α -Zearalenol und β -Zearalenol metabolisiert. Es steht auch unter Verdacht, für Fertilitätsstörungen verantwortlich zu sein.

Fragestellung

Das Ziel der Arbeit war abzuklären, ob der auf dem Schweizer Markt erhältliche Mais nebst mit Fumonisininen auch mit Aflatoxinen B & G, Moniliformin und Beauvericin co-kontaminiert ist.

Dazu sollten Maisproben, gemahlener Mais verschiedener Korngrösse und Polenta aus dem Markt erhoben und untersucht werden.

Proben und Methodik

Proben

Im Rahmen von zwei regionalen Untersuchungskampagnen der Nordwestschweizer Kantone Aargau, Basellandschaft, Basel-Stadt, Bern und Solothurn wurden 1999 48 Proben und im Jahr 2000 51 Proben aus dem Schweizer Detailmarkt erhoben.

Methodik

Chemikalien

Aflatoxine B & G (Sigma), Beauvericin (Sigma B7510), Fumonisine B₁ und B₂ (Promec, Südafrika), Moniliformin (Sigma M5269), Zearalenon (Sigma Z2125) Tetrabutylammoniumhydroxid (TBA-OH) (Fluka 86859), 2-Mercaptoethanol (Merck), o-Phthaldialdehyd (Fluka), Kaliumdihydrogenphosphat p. A. (Fluka), Di-Natriumtetraborat (Merck), Natriumhydroxid (Merck), Chloroform zur Rückstandsanalyse, Methanol HPLC-Qualität, Ethanol HPLC-Qualität, Acetonitril Chromasolv (Machery & Nagel), Phosphorsäure (Fluka), SAX-Kartuschen (Anionenkartuschen Bond-Elut Varian), LC-SAX 100 mg (Supleco), Supelclean LC18 (Supleco 5704), Supelclean LC-Si 1 ml (Supleco), ROMER Mycosep-Säulen (ROMER # 224), Immunaffinitätskartuschen für Aflatoxin (Coring System) und Zearalenon (Vicom).

Geräte

HPLC: HP 1090 mit Vorsäulenderivatisator, Diodenarray-Detektor und Fluoreszenzdetektor HP 1046A; HP 1050 mit Diodenarray-Detektor und Fluoreszenz-

detektor HP 1046 A. Dünnschichtchromatographie für sequenzielle DC; Linomat III (CAMAG); Scanner II mit CATS-Software (CAMAG).

Bestimmung der Mykotoxine

Aflatoxine B & G (22)

Die Bestimmung erfolgte über Immunaффinitätskartuschen (monoklonale Antikörper-Kartuschen) und mit Dünnschichtchromatographie mittels densitometrischer Auswertung.

Fumonisine B₁ und B₂ (Methode nach Zoller et al. (18))

20 g homogenisierte, gemahlene Maisprobe werden mit 40 ml Extraktionslösung (3 Volumenteile Methanol und 1 Volumenteil 0,1 n Salzsäure) durch intensives Mixen mit dem Polytronmixer extrahiert. Nach dem Zentrifugieren wird die überstehende Lösung abdekantiert und mit 0,1 n NaOH auf pH 5,8 bis 6,5 gestellt. Die nun wieder trübe Lösung stellt man für 30 Minuten in den Tiefkühlschrank. Sie wird danach abfiltriert und 10 ml Filtrat über eine SAX-Anionentauscher-Kartusche gereinigt. Nach dem Waschen der Kartusche mit Wasser-Methanol-Mischung (6 Volumenteile Methanol, 2 Volumenteile Wasser mit Salzsäure auf pH = 5,8 gestellt) und Methanol lassen sich die Fumonisine mit essigsäurem Methanol (1 ml Eisessig auf 100 ml Methanol) eluieren. Das Eluat wird zur Trockene eingedampft und in 250 µl Methanol-Boratpuffer-Mischung (1 Volumenteil Methanol, 1 Volumenteil 0,1 mol Natriumtetraborat pH = 10,4) gelöst. Die Bestimmung erfolgt wie unter (18) beschrieben. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 50 g/kg.

Moniliformin (modifiziert nach Munimbazi et al. und Sharman et al. (23, 8))

10 g homogenisierter, gemahlener Mais werden mit 50 ml Extraktionslösung (1% Tetrabutylammonium-hydrogensulfat in Reinstwasser) 30 Minuten intensiv geschüttelt und anschliessend zentrifugiert. Der feste Maisrückstand wird erneut mit 50 ml Extraktionslösung geschüttelt und zentrifugiert und der Überstand mit dem ersten Extrakt vereinigt. Von den vereinigten Extrakten werden 25 ml (entspricht 2,5 g Mais) mit 25 ml Dichlormethan extrahiert. Allzu starkes Schütteln sollte vermieden werden. Die Dichlormethanphase wird abgetrennt und die wässrige Phase erneut mit 25 ml Dichlormethan extrahiert. Emulsionen lassen sich durch Zentrifugieren bei 3000 bis 3500 Upm trennen. Die beiden Dichlormethanextrakte werden vereinigt und am Rotationsverdampfer auf etwa 5 ml und schliesslich am Stickstoffkonzentator zur Trockene eingengt.

Der Rückstand wird in reinstem Wasser gelöst und auf eine vorkonditionierte Anionentauschersäule (LC-SAX 100 mg von Supleco; Vorkonditionierung in der folgenden Reihenfolge: 1 ml Methanol, 1 ml Wasser, 1 ml 0,1M Phosphorsäure) gegeben. Die Säule mit 1 ml Wasser waschen und das Moniliformin mit 1 ml 0,05 M

NaH₂PO₄-Lösung (pH = 5,0) eluieren und mit HPLC untersuchen (Endkonzentration = 2,5 g Mais/ml Eluat).

Der Eluent besteht aus 10 ml Ionenpaar-Reagenz (50 ml Tetrabutylammoniumhydrogensulfat 40 % mit 100 ml 1,1M NaH₂PO₄ mischen) auf 1000 ml mit Wasser-Acetonitril-Mischung = 95 + 5 ergänzen. Bei einem Fluss von 0,6 ml/min beträgt die Retentionszeit für Moniliformin typisch 6–8 Minuten. Mit dem Mehrwellenlängendetektor wird das Mykotoxin bei 226 nm, 256 nm und 235 nm detektiert. Die Bestimmungsgrenze liegt unter 100 µg/kg Mais.

Beauvericin (modifiziert nach *Josephs et al. (24)*)

20 g homogenisierter, gemahlener Mais wird mit 80 ml Acetonitril-Wasser-Mischung (84 Volumenteile und 16 Volumenteile) für 3 Minuten mit dem Polytron intensiv gemixt. Nach dem Abfiltrieren wird ein Aliquot von 8 ml (= 2 g Probe) in ein Kulturreagenzglas transferiert und durch Drücken der Mycosepsäulen gereinigt. 4 ml gereinigter Extrakt wird mit Stickstoff bei 50°C zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 250 µl Chloroform gelöst. Das Probefläschchen wird zweimal mit je 250 µl Chloroform nachgewaschen. Die vereinigten Chloroformphasen trägt man auf eine Supleclean LC-Si-Kartusche auf. Das Beauvericin lässt sich mit 600 µl Chloroform-Methanol-Mischung (97 Volumenteile und 3 Volumenteile) eluieren. Das Eluat wird mit Stickstoff bei 50°C zur Trockene eingedampft und schliesslich in 250 µl HPLC-Eluent gelöst. Die Bestimmungsgrenze liegt bei ca. 100 µg/kg, die Nachweisgrenze bei ca. 50 µg/kg.

Zearalenon (21)

Bei diesem Analysenverfahren wird das Mykotoxin mit Acetonitril-Wasser extrahiert und über eine Immunaффinitätskartusche (mit monoklonalen Antikörpern gegen Zearalenon gepackte Kartusche) gereinigt. Die Bestimmung erfolgt mittels HPLC auf einer C8-Säule in phosphorsaurem Milieu und Fluoreszenzdetektion.

Qualitätssicherung

Fumonisine B₁ & B₂

Nebst der Detektion der beiden Fumonisine mit Fluoreszenz wurden sie auch mit UV bei 335 nm detektiert. Als Qualitätskriterium diente der Vergleich der mit beiden Detektoren bestimmten Gehalte; sie durften nicht mehr als 10 % voneinander abweichen. Allerdings wurden Fumonisin-B₂-Gehalte unter 100 µg/kg im Fluoreszenzdetektor oft durch eine Fremdschubstanz gestört. Die Wiederfindungsrate wurde zu jeder Probenserie bestimmt, sie lag bei 65 Bestimmungen mit Zusätzen von 1000 µg/kg zu Maisproben für Fumonisin B₁ im Mittelwert bei 87 % mit einer Standardabweichung von 18 % und für Fumonisin B₂ im Mittelwert bei 85 %, Standardabweichung 19 %. Eine natürlich kontaminierte Probe wurde 7-mal untersucht, ihr Gehalt lag für Fumonisin B₁ bei 1370 µg/kg, Standardabweichung

250 µg/kg (Variationskoeffizient: 18 %) und für Fumonisin B₂ bei 325 µg/kg, Standardabweichung 58 µg/kg (Variationskoeffizient: 18 %).

Maisproben, die mit Kochsalz versetzt waren, ergaben sehr schlechte Wiederfindungsraten. *Zoller et al.* (18) beschreiben, dass hohe Salzkonzentrationen die Bindung an den Anionentauschern stören. Deshalb wurden diese Maisprobenextrakte mit Wasser-Methanol-Mischung (pH = 5,8) fünffach oder zehnfach verdünnt. Die Wiederfindungsrate stieg wieder auf über 60 % für beide Fumonisine.

Moniliformin

Der Moniliformingehalt der Stammlösung mit ca. 4 mg/l wurde mit der UV-Spektroskopie über die beiden Extinktionskoeffizienten bei 260 nm (Koeffizient: 5600 L(mol*cm)⁻¹ und bei 229 nm (19100 L(mol*cm)⁻¹) bestimmt (25). Verschiedenen Maisproben wurden 300 µg/kg Moniliformin addiert, die Wiederfindungsraten lagen zwischen 64 und 116 % (arithmet. Mittel: 86 %, Standardabweichung 14 % aus 16 Bestimmungen). Eine Maisprobe mit ca. 1300 µg/kg Moniliformin wurde sechsmal aufgearbeitet und bestimmt. Der arithmetisch mittlere Gehalt betrug 1370 µg/kg mit einer Standardabweichung von 120 µg/kg (Variationskoeffizient: 9 %).

Beauvericin

Beauvericin hat im UV-Spektrum ein kleines Maximum (eine Schulter) bei 206 nm. Unsere Bestimmungen ergaben einen Extinktionskoeffizienten bei 206 nm in Acetonitril von 40000 L(mol*cm)⁻¹. Weitere Extinktionsmaximas über 200 nm sind bei diesem Mykotoxin nicht zu beobachten. Zu 43 verschiedenen Maisproben wurden 540 µg/kg Beauvericin addiert, die mittlere Wiederfindungsrate betrug 83 % (Standardabweichung 12 %).

Eine Bio-Cornflakes-Probe enthielt 450 µg/kg Beauvericin, die Standardabweichung aus vier Aufarbeitungen betrug 25 µg/kg. Eine andere Maisprobe enthielt 120 µg/kg Beauvericin, die Standardabweichung aus vier Aufarbeitungen 25 µg/kg.

Zearalenon

Das Mykotoxin wurde auf drei verschiedene Arten detektiert: einerseits mit Fluoreszenzdetektor (Anregung bei 274 nm und Emission bei 466 nm), andererseits mit DAD bei 274 nm und bei 240 nm. Gaben alle drei Signale den gleichen Gehalt innerhalb 10 %, so war Zearalenon anwesend.

Die durchschnittliche Wiederfindungsrate betrug 107 % (Standardabweichung aus 13 Aufarbeitungen: 13 %).

Ergebnisse

Aflatoxine

1999 waren in 10 von 48 Maisproben (21 %) Aflatoxine nachweisbar. Die höchsten Gehalte wies jeweils das Aflatoxin B₁ auf, und zwar von 0,1 bis 1,5 µg/kg.

Der Mittelwert betrug für dieses Mykotoxin 0,7 µg/kg. Im Jahr 2000 enthielten nur fünf von 51 Proben (10%) Aflatoxine; es war nur das Aflatoxin B₁ zwischen 0,2 und 0,9 µg/kg nachweisbar. Der Mittelwert für das Jahr 2000 betrug 0,4 µg/kg.

Keine der Maisproben aus den beiden Jahren überschritt den gesetzlichen Grenzwert von 2 µg/kg Aflatoxin B₁ (26).

Fumonisine B₁ und B₂

33 von 48 Maisproben (69%) enthielten 1999 zwischen 50 und 3700 µg/kg Fumonisine (Summe der Fumonisine B₁ und B₂). Ähnlich viele Proben (64%) wiesen im Jahr 2000 Fumonisine mit Gehalten zwischen 50 und 4000 µg/kg (Summe der Fumonisine B₁ und B₂) auf. Die prozentuale Verteilung der Proben in Abhängigkeit des Fumonisingehaltes ist für beide Jahre in etwa gleich (siehe Abb. 3). Sie zeigt eine kleine Häufung von Proben mit Gehalten zwischen 200 und 600 µg/kg.

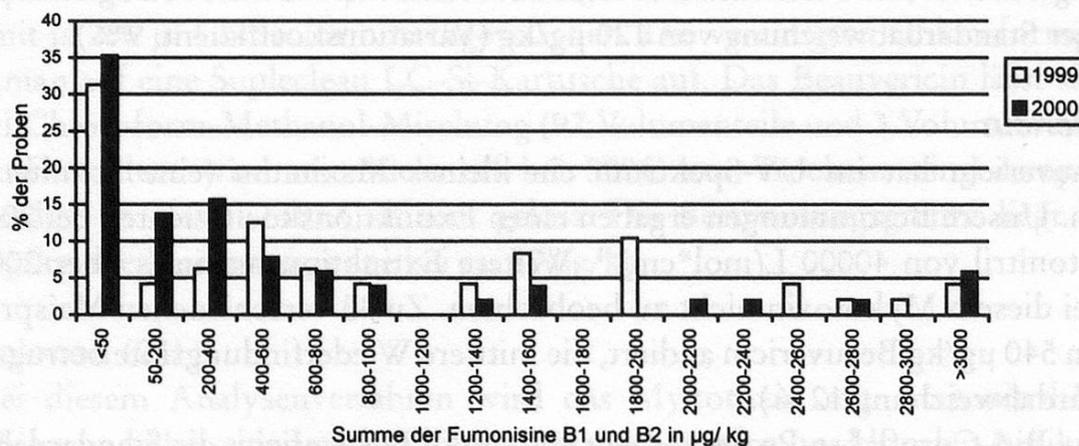


Abbildung 3 Prozentuale Verteilung der Proben nach Fumonisingehalt

- Anders ist die prozentuale Verteilung bei den Proben mit hohen Gehalten:
- Im Jahre 1999 enthielten 35,5% aller Proben mehr als 1000 µg/kg Fumonisine B₁ und B₂; im Jahre 2000 waren es jedoch 17,8%.
 - 1999 waren 11,9% der Maisproben mit mehr als 2000 µg/kg Fumonisinen kontaminiert; im folgenden Jahr 12,6%.

Moniliformin

Verschieden ist die prozentuale Verteilung der Maisproben nach ihrem Moniliformingehalt zwischen den beiden Jahren. 1999 war in 63,8% aller Proben kein Moniliformin nachweisbar, im folgenden Jahr waren es nur 28%. Im Jahre 2000 gab es vier Proben (entspricht 8% aller Proben), die mehr als 500 µg/kg Moniliformin enthielten; 1999 war keine mit mehr als 500 µg/kg kontaminiert. Eine Probe hatte

gar 1350 µg/kg Moniliformin. Die prozentuale Verteilung der Maisproben der Jahre 1999 und 2000 ist in der Abbildung 4 dargestellt.

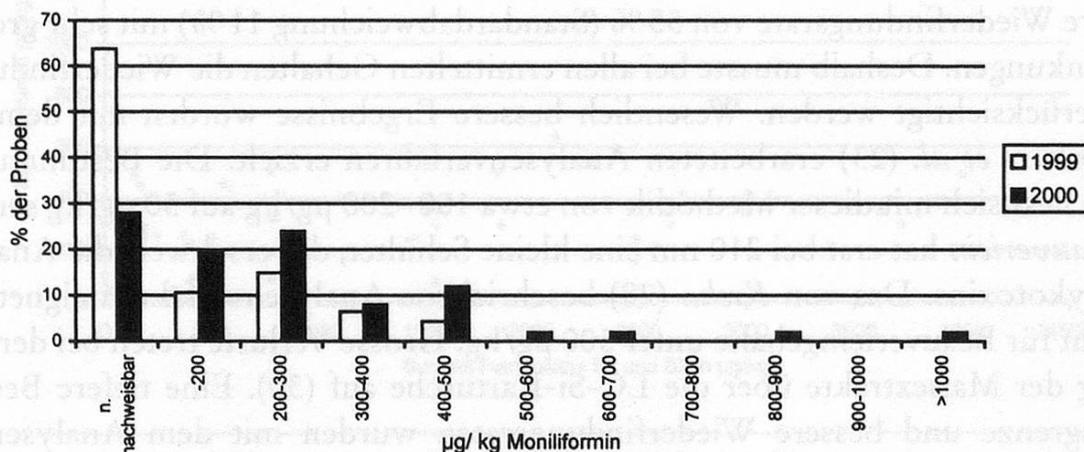


Abbildung 4 Prozentuale Verteilung der Proben nach Moniliformingehalt

Beauvericin

Beauvericin konnte nur in den Maisproben aus dem Jahre 2000 nachgewiesen werden. Die Proben aus 1999 waren frei von Beauvericin (Bestimmungsgrenze: 100 µg/kg). Drei Proben aus dem Jahre 2000 enthielten Beauvericin (6%); die Gehalte waren: 120 µg/kg; 190 µg/kg und 450 µg/kg.

Zearalenon

Zearalenon wurde nur in den Maisproben aus dem Jahre 2000 bestimmt. 17 von 51 Proben enthielten Zearalenon. Im Mittel wiesen die 17 positiven Maisproben 30 µg/kg Zearalenon auf. Drei Proben waren mit 10 µg/kg kontaminiert, dieser Gehalt liegt an der Bestimmungsgrenze. Der höchste Gehalt dieser Kampagne wies eine Probe mit 100 µg/kg Zearalenon auf. Fünf weitere Proben enthielten mehr als 40 µg/kg, nämlich: 44 µg/kg; 45 µg/kg; 48 µg/kg; 54 µg/kg und 100 µg/kg.

Diskussion

Methodik

Für die Bestimmung der *Fumonisine* wurde die saure Extraktion nach Zoller *et al.* (18) angewandt. Sie ergibt für Mais höhere Extraktionsausbeuten als nur Methanol-Wasser-Extrakte (27, 28). Maisprodukte, die Kochsalz enthalten, müssen für die Anionentauscher-Kartuschen mit der Extraktionslösung verdünnt werden, da sonst die Wiederfindungsrate drastisch sinkt. Bei einigen Proben stellten wir schwankende Fumonisengehalte fest, sie können nicht allein von der Methode her erklärt werden, sondern sind auch auf Inhomogenitäten der Probe zurückzuführen.

Für die *Moniliforminbestimmung* setzten wir erst die Methode von *Sharman et al.* (8) ein. Das Verfahren beinhaltet eine Acetonitril-Wasser-Extraktion, anschließende Entfettung und Clean up über C18-Kartusche gekoppelt mit einer SAX-Kartusche. Additionen von 1 mg/kg Moniliformin zu den Proben ergaben eine mittlere Wiederfindungsrate von 55 % (Standardabweichung 11 %) mit sehr grossen Schwankungen. Deshalb musste bei allen ermittelten Gehalten die Wiederfindungsrate berücksichtigt werden. Wesentlich bessere Ergebnisse wurden mit dem von *Munimbazi et al.* (23) erarbeiteten Analysenverfahren erzielt. Die Bestimmungsgrenze liess sich mit dieser Methodik von etwa 100–200 µg/kg auf 50 µg/kg senken.

Beauvericin hat erst bei 210 nm eine kleine Schulter, das erschwert die Analytik des Mykotoxins. Das von *Krska* (28) beschriebene Analysenverfahren eignet sich schlecht für Beauvericingehalte unter 500 µg/kg. Grosse Verluste treten bei der Reinigung der Maisextrakte über die LC-Si-Kartusche auf (30). Eine tiefere Bestimmungsgrenze und bessere Wiederfindungsraten wurden mit dem Analysenverfahren von *Josephs et al.* (24) erzielt. Mit dem beschriebenen isokratischen HPLC-Verfahren erreichten wir eine ungenügende Trennung; ein Gradientenprogramm beginnend bei 60 % Acetonitril und 40 % Phosphatpuffer pH = 5 und steigend auf 90 % Acetonitril ergab demgegenüber eine gute Trennung.

Co-Kontamination mit Mykotoxinen

Fusarium proliferatum, *F. moniliforme* und *F. subglutinans* sind bekannt, dass sie unter geeigneten Bedingungen Fumonisine aber auch Moniliformin bilden können. Einige der untersuchten Maisproben enthielten einen hohen Fumonisingehalt und auch Moniliformin. Besteht zwischen dem Fumonisingehalt und dem Moniliformingehalt ein Zusammenhang?

Die Daten in Abbildung 5 deuten darauf hin, dass zwischen dem Fumonisingehalt einer Probe und der Moniliforminkonzentration kein offensichtlicher Zusammenhang besteht. Es gibt Maisproben, die viel Fumonisin enthielten, Moniliformin jedoch war nicht nachweisbar. Ebenso gibt es auch wenige Proben, die Moniliformin enthielten, Fumonisin aber war nicht nachweisbar.

Bei Fumonisingehalten ab ca. 1500 µg/kg war die Moniliforminkonzentration immer kleiner als der Fumonisingehalt, dies trifft bei geringeren Fumonisingehalten nicht zu.

Die Häufigkeit der Maisproben, die mit mehr als einem Mykotoxin kontaminiert sind, ist für beide Jahre etwa gleich. Die Verteilung der Proben in % nach Anzahl Mykotoxinen ist in Abbildung 6 dargestellt. Für diese Abbildung wurden die im Jahre 2000 ermittelten Zearalenongehalte nicht berücksichtigt, ebenso wurden die Fumonisine und die Aflatoxine als ein einziges Mykotoxin gezählt. Im Jahre 1999 waren 44 % und im Jahr 2000 gar 58 % aller Proben mit mehr als einem Mykotoxin kontaminiert, wobei meist die Fumonisine und Moniliformin vorherrschten.

Eine detailliertere Betrachtung der Verteilung der Schimmelpilzgifte zeigt, dass Proben mit hohen Fumonisingehalten meist zusätzlich eines oder mehrere Mykoto-

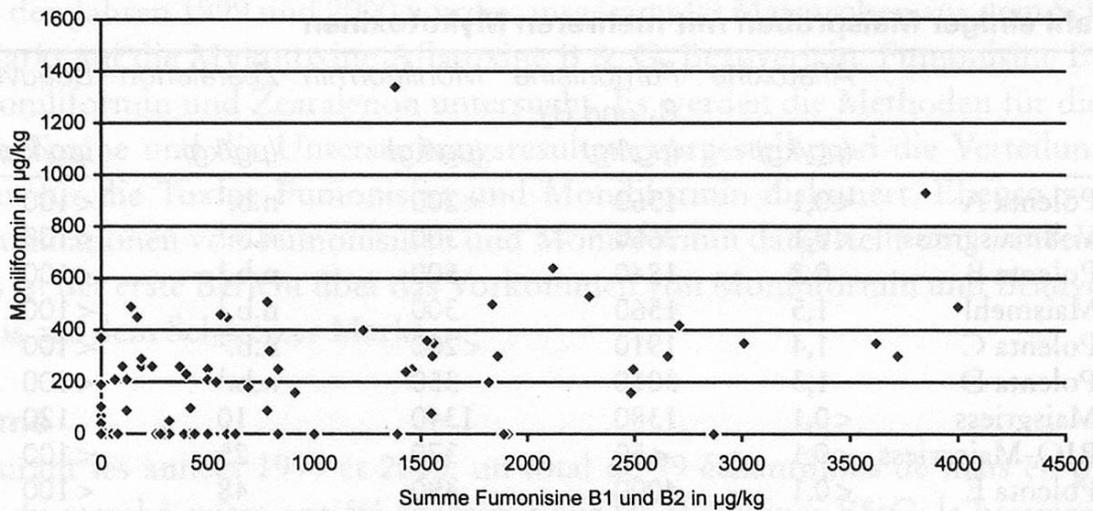


Abbildung 5 **Moniliformin-Gehalt in Abhängigkeit des Fumonisin B₁ und B₂-Gehaltes**

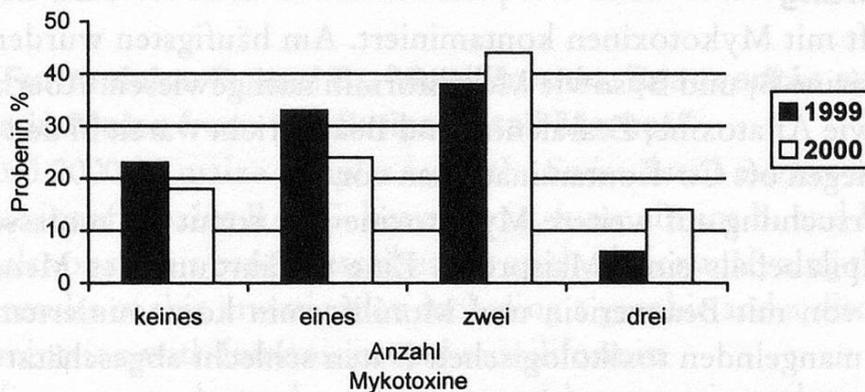


Abbildung 6 **Co-Kontamination von Mais mit Mykotoxinen**

Fumonisin B₁ und B₂ werden als ein Mykotoxin gezählt, ebenso die Aflatoxine

xine enthalten. Tabelle 1 zeigt eine ausgewählte Zusammenstellung von Proben und mit ihren Mykotoxingehalten. So fand man beispielsweise Beauvericin nur in Proben mit mehr als 1 mg/kg Fumonisin B₁ und B₂, ebenso war meist auch Moniliformin anwesend. Auch Zearalenon wurde immer nebst andern Mykotoxinen, die in höheren Gehalten als Zearalenon vorlagen, nachgewiesen.

Tabelle 1

Auswahl einiger Maisproben mit mehreren Mykotoxinen

	Aflatoxine ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Fumonisine B_1 und B_2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Moniliformin ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Zearalenon ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Beauvericin ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1999; Polenta A	<0,1	1360	<200	n.b. ¹	<100
1999; Vollmaisgriess	<0,1	2660	300	n.b. ¹	<100
1999; Polenta B	0,2	1840	500	n.b. ¹	<100
1999; Maismehl	1,5	1560	300	n.b. ¹	<100
1999; Polenta C	1,4	1910	<200	n.b. ¹	<100
1999; Polenta D	1,3	3010	350	n.b. ¹	<100
2000; Maisgriess	<0,1	1380	1340	10	120
2000; BIO-Maisgriess	<0,1	<50	370	25	<100
2000; Polenta E	<0,1	4000	490	48	<100
2000; Bio-Cornflakes	<0,1	2710	420	100	450
2000; Polenta F	<0,1	1430	240	<10	190
2000; Vollwert-Mais	<0,1	<200	<40	44	Spuren
2000; Bio-Vollmais	<0,1	3620	350	20	<100

¹ n.b. = nicht bestimmt

Schlussfolgerung

Mais ist oft mit Mykotoxinen kontaminiert. Am häufigsten wurden die Mykotoxine Fumonisine B_1 und B_2 sowie Moniliformin nachgewiesen. Aber auch weitere Mykotoxine wie Aflatoxine, Zearalenon und Beauvericin waren in den Maisproben enthalten; es liegen oft Co-Kontaminationen vor.

Die Untersuchung auf weitere Mykotoxine gibt somit ein umfassenderes Bild des Schimmelpilzbefalls einer Maisprobe. Eine Gefährdung des Menschen durch den Konsum von mit Beauvericin und Moniliformin kontaminiertem Mais kann aufgrund der mangelnden toxikologischen Daten schlecht abgeschätzt werden (30, 31).

Weitere Untersuchungen an Speisemais sollen über die Co-Kontamination mit Mykotoxinen ein umfassenderes Bild über den Mykotoxinbefall geben. Auf der anderen Seite müssen auch die toxikologischen Grundlagen für die Beurteilung der Mykotoxine Moniliformin und Beauvericin erarbeitet werden.

Schliesslich muss auch den klimatischen Bedingungen während der Blüte-, Wachstums- und Erntezeit grosse Beachtung geschenkt werden. Feuchte Witterung bei mittleren Temperaturen begünstigen den Schimmelpilzbefall des Getreides. Dies zeigen Untersuchungen an Weizen und Mais in Deutschland für DON und Zearalenon (20, 32).

Dank

Die Autoren danken den Kantonalen Laboratorien Aargau, Basel-Stadt, Bern und Solothurn für die Probenerhebung und Herrn *Alain Pittet* für die französische Übersetzung der Zusammenfassung.

Zusammenfassung

In den Jahren 1999 und 2000 wurden insgesamt 99 Maisproben aus dem Schweizer Markt auf die Mykotoxine Aflatoxine B & G, Beauvericin, Fumonisine B₁ und B₂, Moniliformin und Zearalenon untersucht. Es werden die Methoden für die einzelnen Toxine und die Untersuchungsergebnisse vorgestellt und die Verteilung der Proben für die Toxine Fumonisine und Moniliformin diskutiert. Ebenso werden Kontaminationen von Fumonisinen und Moniliformin dargestellt und erörtert.

Es ist der erste Bericht über das Vorkommen von Moniliformin und Beauvericin in Mais aus dem Schweizer Markt.

Résumé

Durant les années 1999 et 2000, un total de 99 échantillons de maïs en provenance du marché suisse ont été analysés pour les aflatoxines B&G, la beauvericine, les fumonisines B₁ et B₂, la moniliformine, et la zéaralénone. Les résultats de ces analyses ainsi qu'une description détaillée des différentes méthodes d'analyse utilisées sont présentés dans cet article, qui montre notamment que les échantillons contaminés par les fumonisines contiennent souvent aussi de la moniliformine.

Par ailleurs, la présence de beauvericine et de moniliformine est rapportée pour la première fois dans des échantillons de maïs prélevés sur le marché suisse.

Summary "Fumonisine B₁ and B₂, Moniliformin, Beauvericin and Zearalenone in Maize from the Swiss Detail Market"

In 1999 and 2000 99 maize samples from the Swiss detail market were analyzed of the mycotoxins aflatoxins B & G, beauvericin, fumonisins B₁ and B₂, moniliformin and zearalenone. This paper describes the methods for analyzing these mycotoxins and the results of this investigation including a graphic and a discussion about the co-contamination with fumonisins and moniliformin.

It is the first report about the occurrence of beauvericin and moniliformin in maize from the Swiss market.

Key words

Maize, Aflatoxins, Fumonisins, Moniliformin, Beauvericin, Zearalenone, Co-contamination

Literatur

- 1 Gut, Chr.: Auszug aus der Aussenhandelsstatistik 1997, persönliche Mitteilung.
- 2 Krogh, P.: Mycotoxins in food 41–43. Academic Press, London, San Diego, New York, Berkeley, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto 1987.
- 3 Wood, G.E.: Aflatoxins in domestic and imported foods and feeds. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 72, 543–548 (1989).
- 4 Logrieco, A., Moretti, A., Ritieni, A., Chelkowski, J., Altomare, C., Bottalico, A. and Randazzo, G.: Natural occurrence of beauvericin in preharvest fusarium subglutinans infected corn ears in Poland. J. Agric. Food Chem. 41, 2149–2152 (1993).

- 5 Bottalico, A., Logrieco, A., Ritieni, A., Moretti, A., Randazzo, G. and Corad, P.: Beauvericin and fumonisin B₁ in preharvest *fusarium moniliforme* maize ear rot in Sardinia. Food Addit. Contam. **12**, 599–607 (1995).
- 6 Ritieni, A., Moretti, A., Logrieco, A., Logrieco, A., Bottalico, A., Randazzo, G., Monti, S.M., Ferracane, R. and Fogliano, V.: Occurrence of fusaproliferin, fumonisin B₁ and beauvericin in maize from Italy. J. Agric. Food Chem. **45**, 4011–4016 (1997).
- 7 Shepard, S.G., Thiel, P.T., Stockenström, S. and Sydenham, W.: Worldwide survey of fumonisin contamination of corn and corn-based products, J. Ass. Off. Anal. Chem. Int. **79**, 671–687 (1996).
- 8 Sharman, M., Gilbert, J. and Chelkowski, J.: A survey of the occurrence of the mycotoxin moniliformin in cereal samples from sources worldwide. Food Addit. Contam. **8**, 459–466 (1991).
- 9 Lew, H., Chelkowski, J., Pronczuk, P. and Edinger, W.: Occurrence of the mycotoxin moniliformin in maize (*Zea mays* L.) ears infected by *Fusarium subglutinans* (Wollenw. & Reinking) Nelson et al. Food Addit. Contam. **13**, 321–324 (1996).
- 10 Ruckenbauer, P., Lemmens, M., Krska, R., Josephs, R., Frischenschlager, H., Weingärtner, J., Lemmens-Gruber, R., Rachoy, B., Breitenbach, M., Unger, A. und Wopfner, N.: Allergenitätsprüfungen für gentechnisch veränderte Weizengenotypen, Kurzbericht Projekt GZ 355.031/1-III/9/96 IFA Tulln (1998).
- 11 Ruckenbauer, P., Lemmens, M., Krska, R., Josephs, R., Frischenschlager, H., Weingärtner, J., Lemmens-Gruber, R., Rachoy, B., Breitenbach, M., Unger, A. und Wopfner, N.: Allergenitätsprüfungen für gentechnischen veränderte Weizengenotypen Endbericht GZ 355.031/1-III/9/96 IFA Tulln Juli (1998).
- 12 Lindner, E.: Toxikologie der Nahrungsmittel Seite 140. Verlag Georg Thieme, Stuttgart New York (1990).
- 13 Burmeister, H.R., Ciegler, A. and Vensonder, R.F.: Moniliformin, a metabolite of fusarium moniliforme NRRL 6322: purification and toxicity. Appl. Environm. Microbiol. **37**, 11–13 (1979).
- 14 Adler, A., Lew, H., Brodaz, W., Edinger, W. and Oberforster, M.: Occurrence of moniliformin, deoxynivalenol, and zearalenon in durum wheat (*Triticum durum* Desf.). Mycotoxin Res. **11**, 9–15 (1995).
- 15 Lew, H., Adler, A. and Edinger, W.: Moniliformin and the European corn borer (*Ostrinia nubilalis*). Mycotoxin Res. **7A**, 71–76 (1991).
- 16 Shepard, G.S., Thiel, P.S., Stockenström, S. and Sydenham, E.: Worlwide survey of fumonisin contamination of corn and corn-based products. J. AOAC. Int. **79**, 671–687 (1996).
- 17 Pittet, A., Parisod, V. and Schellenberg, M.: Occurrence of fumonisins B₁ and B₂ in corn-based products from the swiss market, J. Agric. Food Chem. **40**, 1352–1354 (1992).
- 18 Zoller, O., Sager, F. und Zimmerli, B.: Vorkommen von Fumonisininen in Lebensmitteln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85**, 81–99 (1994).
- 19 Müller, H. and Schwadorf, K.: A survey of the natural occurrence of Fusarium toxins in wheat grown in a southwestern area of Germany. Mycopathologia **121**, 155–212 (1993).
- 20 Reutter, M.: Zearalenon und Deoxynivalenol in Getreide und Futtermitteln Schleswig-Holsteins: Untersuchungen aus dem Erntejahr 1998. 21. Mycotoxin-Workshop, Proceedings, 5–9, Jena (1999).
- 21 Noser, J.R.: Wenk, P. und Sutter, A.: Deoxynivalenol, Zearalenon und Ochratoxin A in Weizen aus dem Kanton Basel-Landschaft. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **87**, 574–586 (1996).
- 22 Wenk, P., Winiger, W., Zürcher, K. und Stutz, W.: Ein neuer Vorschlag zur Aflatoxinkontrolle getrockneter Feigen. Mitt. Gebiete Lebens. Hyg. **85**, 737–750 (1994).
- 23 Munimbazi, C. and Bullermann, L.B.: High-performance liquid chromatographic method for the determination of moniliformin in corn. J. Ass. Off. Anal. Chem. Int. **81**, 999–1004 (1998).

- 24 Josephs, R.D., Krska, R., Schumacher, R. and Grassenbauer, M.: A rapid method for the determination of the *Fusarium* mycotoxin beauvericin in maize. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2567–2568 (1998).
- 25 Cole, R.J. and Cox, R.H.: Handbook of toxic fungal metabolites Seite 894. Academic Press New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco 1981.
- 26 Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, FIV) vom 26. Juni 1995, Stand 31. Januar 2000. SR 817.021.23 Eidg. Druck-sachen und Materialzentrale, Bern 2000.
- 27 Meister, U.: Effect of extraction and extract purification on the measurable fumonisin content of maize and maize products. Tests on the efficiency of acid extraction and use of immunoaffinity columns. *Mycotoxin Res.* 15, 13–23 (1999).
- 28 Visconti, A.: persönliche Mitteilung an Subkommission 29 B SLMB.
- 29 Krska, R., Schumacher, R., Grasserbauer, M. and Scott, P.M.: Determination of the fusarium mycotoxin beauvericin at µg/kg levels in corn by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. *J. Chromatogr. A* 746, 233–238 (1996).
- 30 Gasser, S., Hungerbühler, E., Wenk, P. und Noser, J.: Vorkommen und analytische Erfassung des Mykotoxins Beauvericin insbesondere in Mais. Diplomarbeit von S. Gasser an der FHBB 1999.
- 31 Burmeister, H.R., Ciegler, A. and Vensonder, R.F.: Moniliformin, a metabolite of *Fusarium moniliforme* NRRL 6322: purification and toxicity. *Appl. Environm. Microbiol.* 11–13 (1979).
- 32 Ellner, F.M.: 1998 – Ein Jahr für Fusarientoxine. 21. Mykotoxin-Workshop, Proceedings, Jena (1999) Seiten 1–4.

Korrespondenzadresse: Jürg R. Noser, Kantonales Laboratorium Basel-Landschaft, CH-4414 Füllinsdorf