



Mykotoxine

Tina Türk, SS 03

Gliederung

1	Was sind Mykotoxine.....	1
2	Wie gelangen Mykotoxine in Nahrungsmittel?.....	1
3	Die wichtigsten mykotoxin-bildenden Pilze.....	2
4	Aflatoxine (Aspergillus flavus)	2
4.1	Aflatoxin B ₁	3
5	Nachweis einer Schimmelpilz-Kontamination.....	5
6	Mutterkorn-(Ergot-)Alkaloide	5
7	Patulin (Penicillium expansum)	6
8	Umgang mit Mykotoxinen im Alltag	6

1 Was sind Mykotoxine

- Natürliche, sekundäre Stoffwechsel-Produkte von Schimmel-Pilzen (sekundär deshalb, weil sie nicht bei allen Organismen zu finden sind).
- Neben den Antibiotika sind sie die zweite große von Mikro-Organismen synthetisierte Wirkstoff-Gruppe.
- Weltweit verbreitet und weitgehend hitzestabil.
- Gift-Stoffe bestimmter höherer Pilze (wie z.B. Knollenblätterpilz) werden nicht zu den Mykotoxinen gezählt.
- Funktion der Mykotoxin-Bildung ist bisher nicht bekannt
- Die Wirkung der Mykotoxine kann akut oder chronisch sein. Akute Vergiftungen: Leber- und Nieren-Schädigungen, Haut- und Schleimhaut-Schäden, Beeinträchtigung des zentralen Nerven-Systems und des Immun-Systems, Krämpfe, Zittern und Tod durch Nerven-Toxine. Chronische Vergiftungen: Krebs, Erbschäden, Missbildungen beim Embryo.

2 Wie gelangen Mykotoxine in Nahrungsmittel?

Es lassen sich drei Wege unterscheiden:

- a) Primär-Kontamination:
Lebensmittel-Rohstoffe sind befallen und werden dadurch toxin-haltig, Weiter-Verarbeitung und Zerkleinerung des Pilz-Myzels → Konsument kann eine mögliche Kontamination nicht erkennen!

Man unterscheidet: Feld-Pilze (siedeln sich an grünen Pflanzen an) und Lager-Pilzen (treten meist erst nach der Ernte bei der Lagerung auf)

- b) Sekundär-Kontamination:
Fertige Lebensmittel verschimmeln und werden mit Mykotoxinen kontaminiert; es entsteht eine Pilz-Kolonie → Konsument kann ein mögliches Mykotoxin-Risiko erkennen
- c) carry over:
Bei Nutz-Tieren, die toxische Futter-Mittel aufgenommen haben, können Mykotoxine in unveränderter oder metabolisierter Form in verschiedenen Organen abgelagert oder ausgeschieden werden. Fleisch, Eier, Milch usw. können Mykotoxine enthalten, ohne dass das Produkt verschimmelt ist → Kontamination ist äußerlich nicht erkennbar!

3 Die wichtigsten mykotoxin-bildenden Pilze

Aspergillus	Penicillium	Fusarium	Alternaria	Claviceps
Mykotoxine				
Aflatoxine Ochratoxin A Sterigmatocystin	Patulin Ochratoxin A Citrinin Cyclopiazonsäure	Fusarientoxine: Trichothecene Zearalenon Fumonisine	Tenuazon-säure Alternariol	Mutterkorn-Alkaloide
Vorkommen:				
Obst Marmelade Getreide Fleisch-Waren Materialien Boden	Obst Marmelade Tapeten	Getreide Lebensmittel Futter-Mittel Tapeten	Getreide Lebensmittel Tapeten Anstriche Fenster-Rahmen	Getreide (v. a. Roggen)

4 Aflatoxine (Aspergillus flavus)

=bekannteste Gruppe

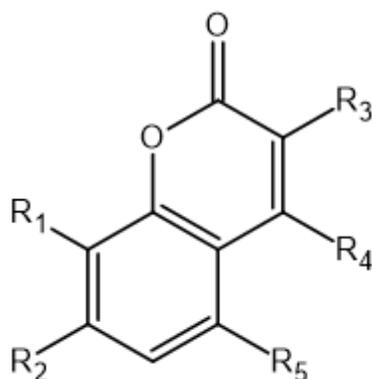
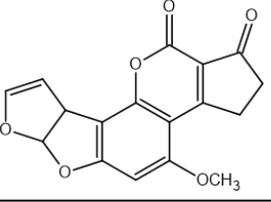
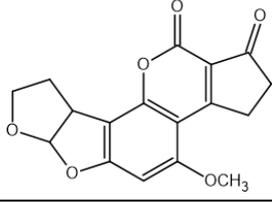
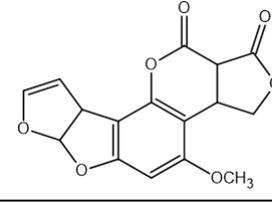
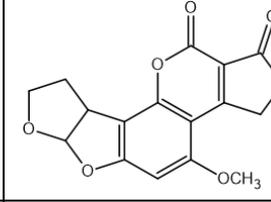


Abb. 1: Grund-Gerüst: Cumarin-Ring und Substituenten

- (fluoreszierende) heterozyklische Verbindungen mit einem substituierten Cumarin-Ring

- mehr als 20 verschiedene Toxine
- als Kontaminanten von pflanzlichen Lebensmitteln treten v. a. auf (gelistet in der Aflatoxin-Verordnung):

			
Aflatoxin B ₁ (besonders toxisch)	Aflatoxin B ₂	Aflatoxin G ₁	Aflatoxin G ₂

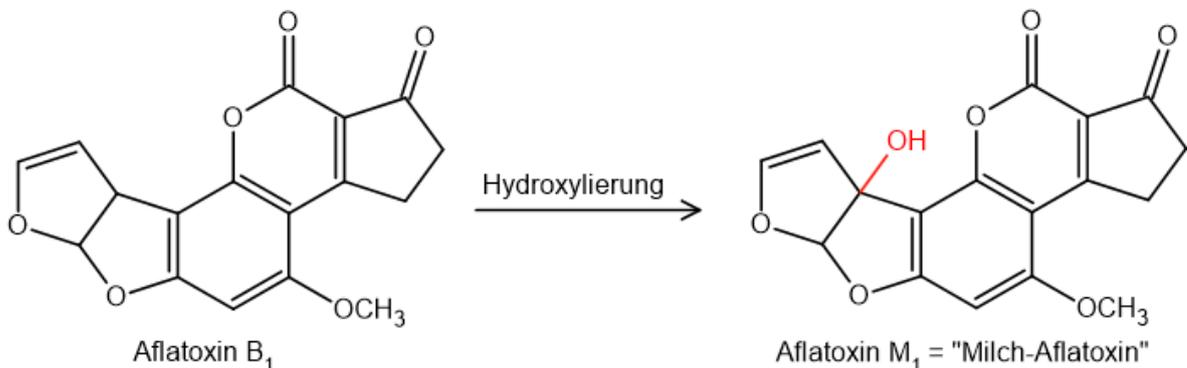
- in Erdnüssen, Erdnuss-Creme, Mandeln, Paranüssen, v. a. aber in Pistazien und anderen ölhaltigen Samen (Gedeihen bei ungünstigen Feuchtigkeits- und Temperatur-Bedingungen)
- genotoxische, kanzerogene Stoffe → führt zu Leber-Schädigungen bis hin zu Leber-Krebs

Aflatoxin B₁

Es besitzt eine hohe Toxizität; kleinste Mengen führen bereits zu Leber-Schädigungen

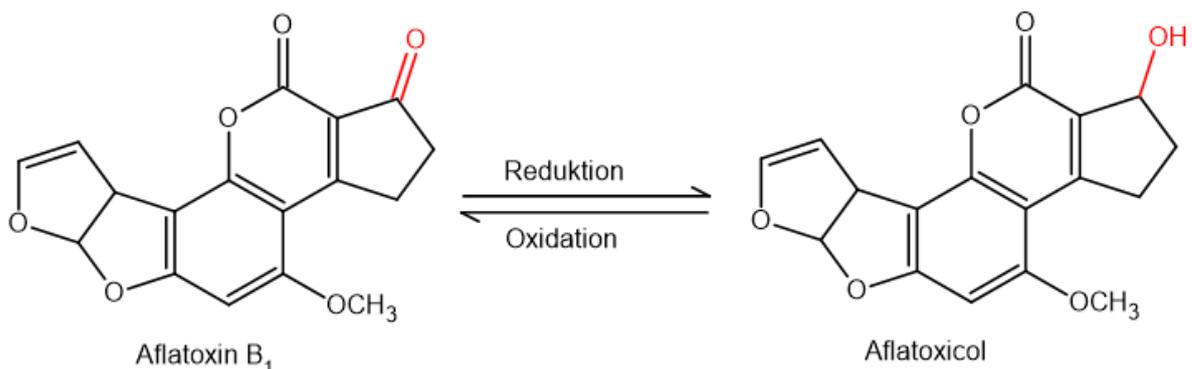
Metabolismus von Aflatoxin B₁ im Warm-Blütler

- „Entgiftungsreaktion“ (Hydroxylierungsreaktion)



Die Milch-Kuh und andere laktierende Tiere (einschließlich dem Menschen) metabolisieren Aflatoxin B₁ aus schimmelbefallenem Kraft-Futter zu Aflatoxin M₁, dem Milch-Aflatoxin → M₁ ist weniger giftig als B₁, jedoch auch krebserzeugend.

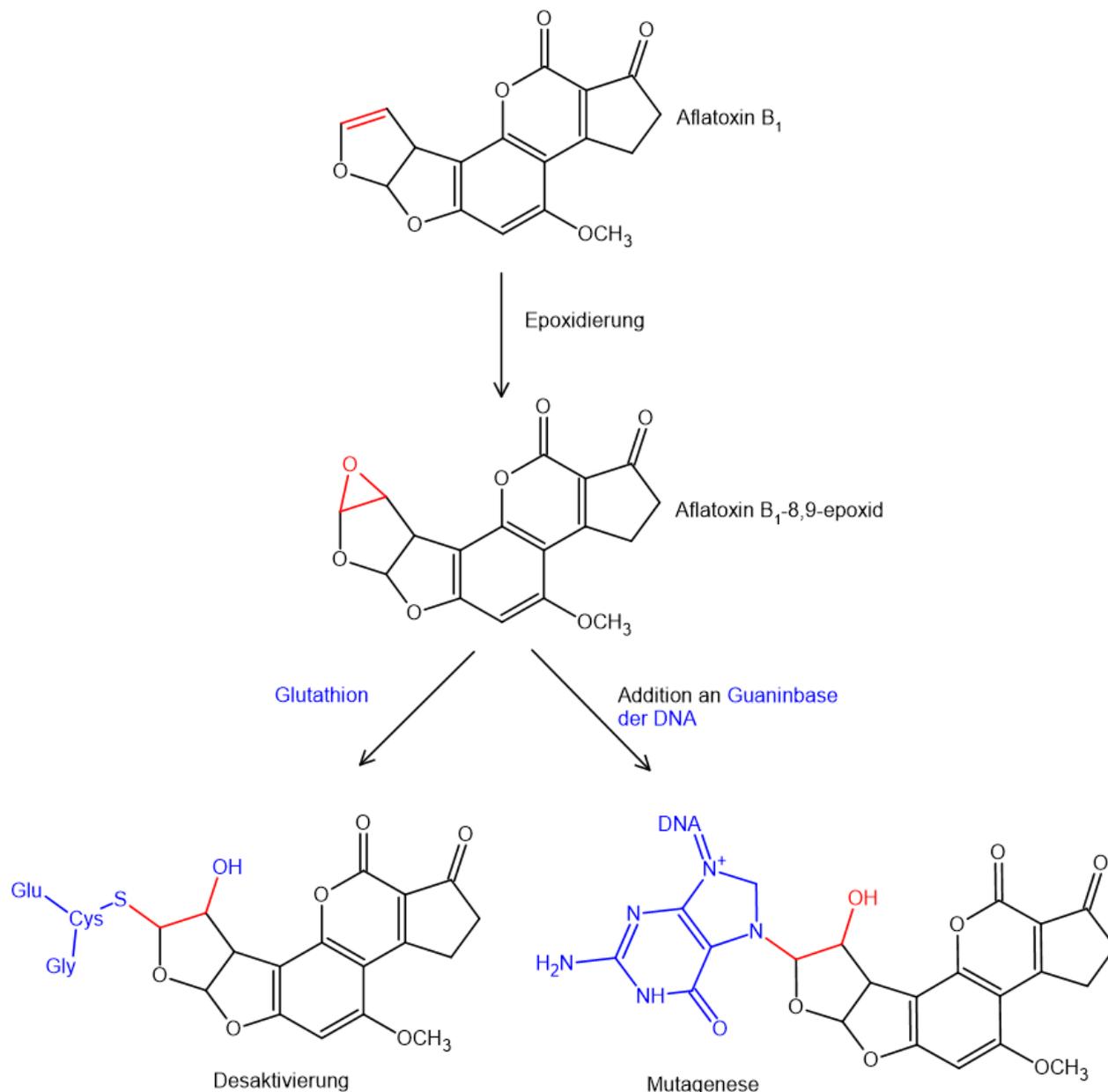
- Reduktionsprodukt von B₁: Aflatoxicol



Aflatoxicol ist das Reduktionsprodukt des Cyclopentenon-Rings; es kann jedoch rückoxidieren zu B₁.

→ Aflatoxin M₁ und Aflatoxicol sind Alkohole und können nach Bindung an gut wasserlösliche Moleküle vom Körper ausgeschieden werden. Diese Eliminierung konkurriert mit der Rückoxidation von Aflatoxicol.

- Epoxidierung zu Aflatoxin B₁-8,9-epoxid



Der aktivste und gefährlichste Metabolit von Aflatoxin B₁ ist Aflatoxin B₁-8,9-epoxid, er entsteht durch Epoxidierung.

Mechanismus der Mutagenese durch Aflatoxin B₁-8,9-epoxid und seine Desaktivierung mit Glutathion:

- Ein Stickstoff-Atom einer Guanin-Base öffnet das Epoxid durch einen nucleophilen Angriff; es entsteht eine kovalente Bindung zwischen DNA und Aflatoxin; dies stört die normale Reduplikation der DNA und verändert den genetischen Code.
- Eine Desaktivierung ist durch Glutathion möglich: Es kann ebenso den Epoxid-Ring des Aflatoxins öffnen, wobei ein harmloses Konjugat des Aflatoxins entsteht.

Grenzwerte:

Der Gehalt an Aflatoxinen B₁, B₂, G₁ und G₂ in Lebensmitteln darf einzeln oder insgesamt den Wert von 0,05 µg/kg nicht überschreiten. Bei Milch-Aflatoxin liegt der Höchstwert bei 0,01 µg/kg. Bei Milchtier-Futter liegt der Grenzwert für B₁ bei 5 µg/kg und bei anderen Futter-Mitteln bei 20 – 50 µg/kg. Amtliche Kontrollen.

5 Nachweis einer Schimmelpilz-Kontamination

Es gibt verschiedene Methoden den Schimmel-Befall nachzuweisen:

- „elektronische Nase“: sie dient zum Nachweis von flüchtigen Substanzen aus verschimmelten Körnern; Ergosterin gilt als Hinweis auf Pilz-Verunreinigungen, durch eine Kombination von elektronischen Sensoren lässt sich der Ergosterin-Gehalt der Körner abschätzen.
- DNA-Sonden zum Nachweis spezifischer Schimmel-Pilze und
- Immun-Tests unter Verwendung von Anti-Körpern.

6 Mutterkorn-(Ergot-)Alkaloide

- Mutter-Korn ist die Dauer-Form des Pilzes „Claviceps purpurea“ an Getreide und Gräsern. Bei ungünstiger Witterung wird die Blüte des Getreides infiziert → Anstelle des Getreide-Korns bildet sich in der Ähre das Mutter-Korn.

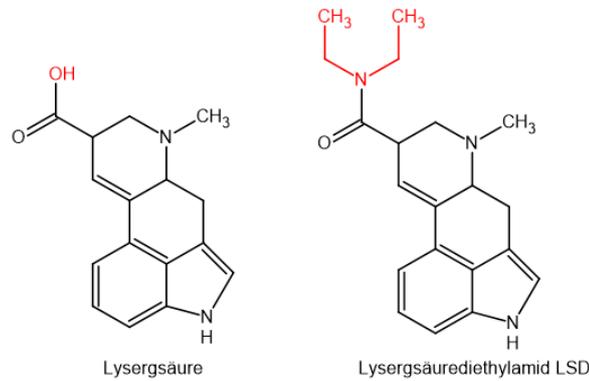


Abb. 2: Roggen-Ähre mit Mutterkorn [3]



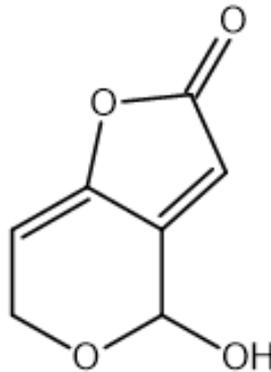
Abb. 3: Claviceps, gekeimt [4]

- An Mutterkorn-Vergiftung starben im Mittelalter Hunderttausende von Menschen nach dem Genuss von Roggen-Brot, das mit mutterkorn-haltigem Mehl hergestellt wurde.
- Anzeichen für eine Mutterkorn-Vergiftung sind z. B. Übelkeit und Krämpfe; des Weiteren Gebärmutter-Kontraktionen und Frucht-Abgänge als Abtreibungsmittel im Mittelalter).
- Verantwortlich für die stark giftige Wirkung sind die Alkaloide. Das sind stickstoff-haltige Natur-Stoffe
- Charakteristischer Bestandteil der Mutterkorn-Alkaloide ist die Lysergsäure.



- Aus Lysergsäure ist das bekannte Rausch-Gift Lysergsäurediethylamid (LSD) herstellbar, das stärkste bekannte Halluzinogen.
- Mit modernen Reinigungstechniken können die Grenz-Werte für Konsum-Getreide (0,05%) und Futter-Getreide (0,1%) eingehalten werden.

7 Patulin (*Penicillium expansum*)



- Patulin ist ein (fünf-gliedriges) ungesättigtes Lacton.
- relativ hitze-beständig und im pH-Bereich von 3,0 – 6,5 stabil.
- Vorkommen: Frucht-Säfte, Obst, Gemüse und besonders in braun-faulenden Äpfeln. Die Diffusion des Toxins in umgebenes gesundes Gewebe wurde bei Tomaten, Birnen und Pfirsichen nachgewiesen, nicht jedoch bei Äpfeln.
- Patulin hat erbgut-schädigende Eigenschaften.
- Lebensmittel mit Patulin-Gehalt über 0,05 µg/kg sollten nicht als normale Handelsware angesehen werden. Der Patulin-Gehalt wird als Qualitätskriterium für Säfte verwendet.

8 Umgang mit Mykotoxinen im Alltag

- Schimmel-Pilze an Lebensmittel können giftig sein
- sie sind hitze-stabil und können durch Kochen nicht „besiegt“ werden
- angefaultes Obst sollte weder gegessen noch weiter zu Kompott oder Konfitüre verarbeitet werden
- angeschimmelte Konfitüren und Brot sollten verworfen werden → Bio-Müll
- oft steckt der Schimmel im Verborgenen, den Mykotoxine können in tiefere Schichten diffundieren

- Lebensmittel sollten hygienisch einwandfrei, kühl und trocken gelagert werden und – auch im Kühlschrank – nicht zu lange liegen
- nicht alle Schimmel-Pilze sind giftig: Bei bestimmten Käse-Arten wie Camembert und Roquefort ist der Schimmel äußerst lecker und unbedenklich. Grau-Schimmel an Wein-Trauben (Edel-Fäule) ist einerseits gefürchtet (wenn unreife Trauben vom Pilz befallen werden; enormer Schaden), andererseits erwünscht (wenn bereits reife weiße Trauben spät vom Pilz befallen werden; „edel-süße“ Wein-Spezialitäten)

Quellen:

1. R. Weber, Chemie in unserer Zeit 1983, 17, 146-151
2. www.verbraucherministerium.de; 11.05.2020
3. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mutterkorn_090719.jpg?uselang=de; Urheber: Accipiter (R. Altenkamp, Berlin) Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 11.05.2020
4. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stroma_Claviceps_purpurea.JPG?uselang=de-formal; Urheber: Odile Jacquin; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 11.05.2020