Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 70 (1979)

Heft: 2

Artikel: Vorkommen von Aflatoxin M in Milch

Autor: Zimmerli, B. / Blaser, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983725

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

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

Vorkommen von Aflatoxin M in Milch

B. Zimmerli und O. Blaser
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Wegen ihrer Leberkrebs erzeugenden Wirkung sollte die Aufnahme von Aflatoxinen (AF) durch den Menschen so gering wie möglich sein. Aufgrund der im Tierversuch (1) gefundenen starken Karzinogenität wurde vorgeschlagen, daß die tägliche Aufnahme an Aflatoxin B1 (AFB1) möglichst nicht höher als 1 ng pro erwachsener Mensch sein sollte (2, 3). Wird Milchkühen aflatoxinhaltiges Futter verabreicht, so gelangt ca. 1% der aufgenommenen AFB1-Menge in hydroxylierter Form als Metabolit AFM1 in die Milch (vergleiche die in (4) aufgeführten Arbeiten). AFM1 ist ebenfalls krebserzeugend, jedoch vermutlich 4- bis 10mal weniger stark als AFB₁ (3). Lagerung, Pasteurisierung und Uperisierung von Milch ergibt, wenn überhaupt, eine nur äußerst geringe Reduktion des AFM1-Gehaltes (5, 6). Auch bei der Joghurt- und Käseherstellung sowie während der Käsereifung findet kein wesentlicher Abbau von AFM1 statt (5-10). Wird berücksichtigt, daß in der Schweiz der mittlere tägliche Pro-Kopf-Konsum an Milch und Milchprodukten ca. 1,2 kg Milchäquivalente beträgt, so wird deutlich, welche Bedeutung einem möglichst tiefen AFM1-Gehalt der Milch zukommt. Da Erdnußprodukte besonders häufig mit Aflatoxinen kontaminiert sind, wurde mit Wirkung ab 1. August 1977 von den zuständigen Landwirtschaftsbehörden als erste Maßnahme die Verwendung von Erdnußprodukten mit nachweisbaren Aflatoxinmengen zur Milchviehfütterung verboten. In dieser Arbeit werden die Resultate von AFM₁-Bestimmungen in Mischmilchproben, die in der Zeit vom 22. Februar 1977 bis 22. Februar 1979 erhoben wurden, mitgeteilt.

Experimentelles

Probenerhebung

Bei den neun größten Milchverbänden mit Milcheinlieferungen von über 90% der gesamten Verkehrsmilchproduktion wurden Mischmilchproben erhoben*. Die

^{*} Herrn Dr. H. Gerber und Herrn Dr. G. Steiger von der Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Liebefeld sei an dieser Stelle für die Organisation von Probenahme und Transport in unser Laboratorium bestens gedankt.

Anzahl Proben pro Verband richtete sich nach seinem Anteil an der Verkehrsmilchproduktion. Die ca. 1 l umfassenden Proben wurden gekühlt, in einer Blutplasmaflasche per Post nach Liebefeld geschickt und anschließend in unser Laboratorium überbracht, wo sie sofort tiefgefroren wurden. In der Regel verstrichen zwischen Probenahme und Analyse 5—20 Tage; bei einigen wenigen Proben der ersten Untersuchungsserie maximal 60 Tage. Es wurden daher einige orientierende Versuche zur Stabilität von AFM₁ in Rohmilch während der Lagerung bei —22 °C durchgeführt. Es zeigte sich, daß bei Lagerzeiten von bis zu 60 Tagen kein Abbau von AFM₁ stattfindet, was mit den Ergebnissen von Stoloff und Mitarbeitern (6) übereinstimmt. Ueber die Versuche wird an anderer Stelle im Detail berichtet werden (11).

Analytik

Die Extraktion von AFM₁ aus der Milch sowie die Vorreinigung des Rohextraktes wurde in der Regel nach der Vorschrift von Pons und Mitarbeitern (12) und die anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel nach den Angaben von Tuinstra und Bronsgeest (13) durchgeführt. Zur quantitativen Bestimmung diente stets die Flüssigkeitschromatographie in Verbindung mit einem Fluoreszenzdetektor (14, 15). In der ersten Untersuchungsserie wurde der AFM₁-Gehalt jeder Probe in zwei Trennsystemen (Kieselgel, Umkehrphase), als Trifluoressigsäurederivat sowie als Essigsäureanhydridderivat bestimmt. In der letzten Serie wurde im Kieselgeltrennsystem die dem AFM₁-Peak entsprechende Fraktion aufgefangen und das AFM₁ als Trifluoressigsäurederivat in einem Umkehrphasentrennsystem bestimmt.

Die Wiederfindungsraten wurden an verstärkten Rohmilchproben (50 und 1000 ng/kg) ermittelt. Aus total 14 Versuchen ergab sich eine mittlere Wiederfindungsrate von $88^{0/6}$ (Streubereich der Einzelwerte $11^{0/6}$, $P=95^{0/6}$). Die detaillierte Beschreibung der Analysenmethode, der Derivatbildung sowie der massenspektrometrischen Untersuchung von AFM₁ werden Gegenstand zweier späterer Publikationen sein.

Resultate und Diskussion

In der ersten Untersuchungsserie wurde neben AFM₁ auch AFM₂ bestimmt, das im Tierkörper aus AFB₂ gebildet wird. Die Ausscheidung von AFM₂ in die Milch ist mit derjenigen von AFM₁ vergleichbar (16, 17). Für Erdnußprodukte läßt sich aus Literaturdaten (18—20) für das Gehaltsverhältnis AFB₁ zu AFB₂ ein Mittelwert mit Vertrauensbereich von 3,6 \pm 0,6 (P = 95%, N = 59, Bereich der Einzelwerte 0,1—10) berechnen. In den untersuchten Milchproben ergab sich für das Gehaltsverhältnis AFM₁ zu AFM₂ ein Mittelwert mit Vertrauensbereich von 3,2 \pm 0,4 (P = 95%, N = 25, Bereich der Einzelwerte 0,9—5,8), der gut mit dem aufgrund des Verhältnisses AFB₁ zu AFB₂ in Erdnußprodukten zu erwartenden Wert übereinstimmt.

Tabelle 1 enthält alle AFM₁-Meßwerte in ng/kg zusammen mit den Milchmengen in Tonnen, für welche die untersuchte Probe als repräsentativ betrachtet werden kann. Die Einzelwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Es ist ersichtlich, daß sich infolge der verfügten behördlichen Maßnahmen der Anteil an Proben mit AFM₁-Gehalten von über 50 ng/kg im Winter 1977/78 bereits von 76,7% im Winter 1976/77 auf 37,5% verminderte. Im Winter 1978/79 lag die

Tabelle 1. Aflatoxin-M₁-Gehalte von Mischmilchproben in ng/kg¹)

Winter 1976/77 (22. 2.—14. 4. 1977)		Sommer 1977 (31. 8.—7. 9. 1977)		Winter 1977/78 (1.4.—7.4.1978)		Winter 1978/79 (22. 1.—22. 2. 1979)	
5	(12)	7	(81)	25	(165)	4	(114)
280	(7)	9	(110)	21	(3)	6	(16)
310	(100)	11	(15)	37	(12)	9	(7)
340	(15)	33	(15)	27	(25)	3	(10)
520	(15)	10	(10)	7	(8)	5	(10)
170	(8)	23	(124)	40	(10)	2	(400)
150	(8)	8	(15)	27	(430)	6	(15)
130	(4)	5	(3)	27	(127)	3	(40)
70	(6)	9	(—)	63	(60)	6	(69)
140	(56)	4	(13)	24	(12)	5	(10)
40	(30)	7	(158)	50	(20)	1	(5)
40	(7)	< 2	(16)	47	(10)	7	(18)
8	(12)	5	(60)	178	(2)	19	(30)
34	(2)	< 2	(<u>—</u>)	50	(9)	6	(24)
80	(660)		(-)	45	(7)	2	(23)
110	(9)	2 5	(—)	153	(7)	21	(100)
76	(150)			52	(13)	9	(22)
79	(—)			60	(14)	9	(25)
49	()			122	(120)	1	(20)
58	(10)			17	(180)	70	(45)
39	(3)		1127	65	(3.0)	38	(32)
91	(—)			15	(8)	The contract of	
76	(90)		0.33	609	(8)		
142	(-)			244	(8)		
80	(35)					The Second	
99	(25)						
187	(8)						
84	(2)						
1.19	(30)		E TOTAL VALUE			The state of the	
95	(7)					84. (26.)	

¹⁾ in Klammern Milchmenge in Tonnen aus der die Probe stammte

⁻ Keine Angabe erhalten

Tabelle 2. Prozentuale Häufigkeit der AFM₁-Gehalte in Abhängigkeit vom Konzentrationsbereich

	Zahl der unter- suchten Proben	Konzentrationsbereich in ng/kg					
Untersuchungsperiode		1-10	11-50	51-100	101-200	201-600	
			1 1 20 1				
Winter 1976/77	30	6,70/0	$16,7^{0}/_{0}$	36,70/0	$26,7^{0}/_{0}$	$13,3^{0}/_{0}$	
Sommer 1977	16	81,30/0	$18,7^{0}/_{0}$				
Winter 1977/78	24	4,20/0	58,30/0	16,70/0	$12,5^{0}/_{0}$	8,30/0 2	
Winter 1978/79	21	81,00/0	$14,3^{0}/_{0}$	4,80/0			

 $^{(1) = 76,7^{0}/0; (2) = 37,5^{0}/0}$

überragende Mehrzahl der Proben im Bereich von 1 bis 10 ng/kg. Aus den ausgedehnten Untersuchungen von Hüni (21, 22) kann der mittlere Gehalt an AFB₁ im Milchviehmischfutter, das in den Untersuchungsperioden vermutlich verfüttert wurde, ermittelt werden. Da die jeweils während einer Trockenfütterungsperiode untersuchten Milchproben als repräsentativ für rund 25% der gesamtschweizerischen täglichen Verkehrsmilchmenge gelten können, sollte ein mit der Milchmenge, aus der die Probe stammte, gewogener Mittelwert eine Schätzung des mittleren AFM₁-Gehaltes der schweizerischen Milch ergeben (Tabelle 3). Die Zusammenstellung in dieser Tabelle zeigt, wie erwartet, daß in den Wintermonaten der geschätzte mittlere AFM₁-Gehalt der Milch proportional dem mittleren AFB₁-Gehalt der Futtermittel ist. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich zu rund 2 · 10⁻³.

— Korrekterweise müßte allerdings in dieser Gegenüberstellung ebenfalls der mit der Futtermittelmenge gewichtete mittlere AFB₁-Gehalt eingesetzt werden. — Eine ähnliche in Deutschland durchgeführte Untersuchung (23) ergab nur einen qualitativen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von AFM₁ in Milch und AFB₁

Tabelle 3. Vergleich der mittleren Gehalte an AFB₁ in Futtermitteln und AFM₁ in Milch

Untersuchungsperiode	$\begin{array}{c} AFB_1{}^1)\\ (\mu g/kg) \end{array}$	AFM ₁ ² (ng/kg)	
Winter 1976/77	45	109	
Sommer 1977	45	11	
Winter 1977/78	25	44	
Winter 1978/79	5	10	

¹⁾ Ungefährer arithmetischer Mittelwert der von Hüni (23, 24) untersuchten Futtermittelproben

²⁾ Mit der Milchmenge aus der die Probe stammte gewogener arithmetischer Mittelwert

in Futtermitteln. Wird berücksichtigt, daß auch in der Periode 1978/79 noch ca. 7% der untersuchten Futtermittelproben Erdnuß enthielten (22), so kann aus den vorliegenden Daten geschlossen werden, daß durch die konsequente Verwendung erdnußfreier Milchviehmischfutter das Grundnahrungsmittel Milch nahezu aflatoxinfrei gehalten werden kann.

Dank

Wir danken Herrn Dr. B. Marek, Chef der Sektion Pestizidrückstände und Kontaminationen, für seine stetige Förderung der vorliegenden Arbeit und den beteiligten Milchverbänden und Milchsammelstellen für ihre Bereitschaft, bei der vorliegenden Studie mitzuwirken. Herrn Dr. K. Hüni von der Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion, Grangeneuve, und Herrn Prof. Dr. Ch. Schlatter vom Toxikologischen Institut der ETH und Universität Zürich, danken wir für wertvolle Diskussionen.

Zusammenfassung

In der Zeit vom 22. Februar 1977 bis 22. Februar 1979 wurden 91 rohe Mischmilchproben von Milchsammelstellen und Molkereien auf die Aflatoxine M_1 (AFM₁) und zum Teil M_2 (AFM₂) untersucht. Während den Winterfütterungsperioden ergaben sich folgende, mit der Milchmenge aus der die Proben stammten gewogene mittlere AFM₁-Gehalte: 109 ng/kg (1976/77), 44 ng/kg (1977/78) und 10 ng/kg (1978/79). Diese Werte korrelieren sehr gut mit den in den entsprechenden Perioden in Milchviehfutter gefundenen mittleren Gehalten an Aflatoxin B_1 (AFB₁). Das Verhältnis von AFM₁ zu AFM₂ ergab sich zu 3.2 ± 0.4 (95% Vertrauensbereich, 25 Proben), was recht gut mit dem aus Literaturdaten berechneten Verhältnis AFB₁: AFB₂ in Erdnußprodukten übereinstimmt.

Résumé

Pendant la période du 22 février 1977 au 22 février 1979, 91 échantillons de lait cru provenant de centres collecteurs et de laiteries ont été examinés quant à leur teneur en aflatoxine M_1 (AFM₁) et, en partie également, en aflatoxine M_2 (AFM₂). Pour les périodes d'affouragement hivernal, on a obtenu les moyennes pondérées suivantes des teneurs en AFM₁ (compte tenu de la quantité de lait ayant servi à l'échantillonage): 109 ng/kg (1976/77), 44 ng/kg (1977/78) et 10 ng/kg (1978/79). Ces valeurs présentent une très bonne corrélation avec les teneurs moyennes des fourrages destinés aux vaches laitières en aflatoxine B_1 (AFB₁) pour les périodes correspondantes. Le rapport trouvé entre AFM₁ et AFM₂ de 3,2 \pm 0,4 (95% intervalle de confiance, 25 échantillons) correspond assez bien au rapport AFB₁: AFB₂ calculé sur la base de données bibliographiques pour les produits à base de cacahuètes.

Summary

In the period from 22 February 1977 to 22 February 1979 91 raw milk samples from dairy stations have been analyzed for the aflatoxins M_1 (AFM₁) and partially also for M_2 (AFM₂). During the winter seasons the following mean values, weighted with the quan-

tity of milk from which the samples were drawn, were obtained: 109 ng/kg (1976/77), 44 ng/kg (1977/78) and 10 ng/kg (1978/79). It exists a very good correlation between these figures and the corresponding mean aflatoxin B_1 (AFB₁) content in dairy cow feeds. A ratio of AFM₁ to AFM₂ of 3.2 \pm 0.4 (95% confidence interval, 25 samples) was found which is in a good agreement with the ratio AFB₁: AFB₂ in groundnut products calculated according literature datas.

Literatur

- 1. Wogan, G. N., Paglialunga, S. and Newberne, P. M.: Carcinogenic effects of low dietary levels of aflatoxin B₁ in rats. Food Cosmet. Toxicol. 12, 681—685 (1974).
- 2. Schlatter, Ch.: Mykotoxine ein altes Problem erneut von großer Bedeutung. Chem. Rundschau 30, (22), 50 (1977).
- 3. Schlatter, Ch.: Zur Karzinogenität der Aflatoxine. Vortrag anläßlich «Arbeitstagung Gesundheitsgefährdung durch Aflatoxine Zürich 21./22. März 1978», S. 51—64. Eigenverlag Institut für Toxikologie der ETH und der Universität Zürich, CH 8603 Schwerzenbach, 1978.
- 4. Sieber, R. und Blanc, B.: Zur Ausscheidung von Aflatoxin M₁ in Milch und dessen Vorkommen in Milch und Milchprodukten eine Literaturübersicht. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **69**, 477—491 (1978).
- 5. Van Egmond, H. P., Paulsch, W. E., Veringa. H. A. and Schuller, P. L.: The effect of processing on the aflatoxin M₁ content of milk and milk products. Vortrag anläßlich IIIe International I.U.P.A.C. sponsored symposium on mycotoxins in foodstuffs, Paris 16th to 18th September 1976.
- 6. Stoloff, L., Trucksess, M., Hardin, N., Francis, O. J., Hayes, J. R., Polan, C. E. and Campbell, T. C.: Stability of aflatoxin M in milk. J. Dairy Sci. 58, 1789—1793 (1975).
- 7. Kiermeier, F. und Buchner, M.: Zur Verteilung von Aflatoxin M₁ auf Molke und Bruch. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. 164, 82—86 (1977).
- 8. Kiermeier, F. und Buchner, M.: Verhalten von Aflatoxin M₁ während der Reifung und Lagerung von Käse. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. **164**, 87—91 (1977).
- 9. Polzhofer, K. P.: Hitzestabilität von Aflatoxin M₁. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. **164**, 80—81 (1977).
- 10. Stubblefield, R. D. and Shannon, G. M.: Aflatoxin M₁: Analysis in dairy products and distribution in dairy foods made from artificially contaminated milk. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists 57, 847—851 (1974).
- 11. Zimmerli, B. und Blaser, O.: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 70, in Vorbereitung.
- 12. Pons, W. H. Jr., Cucullu, A. F. and Lee, L. D.: Method for the determination of aflatoxin M₁ in fluid milk and milk products. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **56**, 1431—1436 (1973).
- 13. Tuinstra, L. G. M. Th. and Bronsgeest, J. M.: Determination of aflatoxin M₁ in milk at the parts per trillion level. J. Chromatog. 111, 448—451 (1976).
- 14. Zimmerli, B.: Verbesserung der Nachweisgrenze von Aflatoxinen in der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie durch Verwendung eines kieselgelgefüllten Fluoreszenzdetektors. J. Chromatog. 131, 458—463 (1977).
- 15. Zimmerli, B.: Beitrag zur Bestimmung von Aflatoxinen mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 68, 36—45 (1977).
- 16. Holzapfel, C. W., Steyn, P. S. and Purchase, I. F. H.: Isolation and structure of aflatoxins M₁ and M₂. Tetrahedron Letters 25, 2799—2803 (1966).

17. Kiermeier, F.: Ueber die Aflatoxin-M-Ausscheidung in Abhängigkeit von der aufgenommenen Aflatoxin-B₁-Menge. Milchwissenschaft **28**, 683—685 (1973).

18. Eppley, R. M.: A versatile procedure for assay and preparatory separation of aflatoxins from peanut products. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists 49, 1218—1223 (1966) [11 Werte].

19. Krogh, P. and Hald, B.: Forekomst af aflatoksin i importerede jordnødprodukter. Nord. Vet. Med. 21, 398-407 (1969) [33 Werte].

20. Krogh, P., Hald, B. and Korpinen, E. L.: Forekomst af aflatoksin i jordnød-øg kokosprodukter indført til Finland. Nord Vet. Med. 22, 584—589 (1970) [15 Werte].

21. Hüni, K.: Die Kontamination der Futtermittel im Winter 1977/78. Vortrag anläßlich «Arbeitstagung Gesundheitsgefährdung durch Aflatoxine Zürich 21./22. März 1978», S. 303—306. Eigenverlag Institut für Toxikologie der ETH und der Universität Zürich, CH 8603 Schwerzenbach, 1978.

22. Hüni, K.: Persönliche Mitteilung 1979.

23. Kiermeier, F., Weiß, G., Behringer, G., Miller, M. und Ranft, K.: Vorkommen und Gehalt an Aflatoxin M₁ in Molkerei-Anlieferungsmilch. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. 163, 171—174 (1977).

Dr. B. Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelkontrolle
Sektion Pestizidrückstände
und Kontaminationen
Haslerstraße 16
CH-3008 Bern