Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 76 (1985)

Heft: 4

Artikel: Mutterkornalkaloide in schweizerischen Getreideprodukten = Ergot

alkaloids in cereals from the Swiss market

Autor: Baumann, U. / Hunziker, H.R. / Zimmerli, B.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982378

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: 16.10.2025

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

Mutterkornalkaloide in schweizerischen Getreideprodukten

Ergot Alkaloids in Cereals from the Swiss Market

U. Baumann, H.R. Hunziker und B. Zimmerli Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Mutterkorn ist das Dauerstadium des Schlauchpilzes Claviceps purpurea und kommt auf allen Gräsern und damit prinzipiell auch auf allen Getreidearten, vorzugsweise jedoch auf den Fremdbefruchtern, z.B. Roggen, vor. Die dunkel gefärbten Zapfen, die sogenannten Sklerotien, sind aus verfestigtem Mycel aufgebaut und enthalten verschiedene, pharmakologisch aktive Alkaloide. Mutterkorn war Auslöser verschiedener epidemieartig auftretender Massenvergiftungen im Mittelalter (1). Mit der Erkenntnis der Ursachen dieser Vergiftungen, der allgemeinen Verbesserung der Ernährungslage und der Optimierung in der landwirtschaftlichen Praxis nahm das Ausmass der Vergiftungen durch diese Mykotoxine immer mehr ab, doch sind auch in diesem Jahrhundert noch Vergiftungen beschrieben worden (1, 2). Die wichtigsten pharhundert noch Vergiftungen beschrieben worden (1, 2). Die wichtigsten phar-

R	Name
-OH	Lysergsäure
— NH-CH-CH ₂ OH СН ₃	Ergometrin
-NH-NH-NH-NO	Ergopeptine

Abb. 1. Strukturen der Mutterkornalkaloide

R_1	R ₂	Name	Gruppenbe- zeichnung
— сн ₃	$-$ CH $_2$ — CH $<$ $^{\mathrm{CH}_3}$ $_{\mathrm{CH}_3}$	Ergosin	Frankskin
— сн ₃	-CH ₂	Ergotamin	Ergotamin- gruppe
— сн $<$ сн $_3$	—сн < CH ₃	Ergocornin	
— cн < cн3	—СH ₂ ——СН СН ₃	Ergokryptin	Ergotoxin- gruppe
— CH	$-CH_2$	Ergocristin	ne Karaten er folge Engelse etwa fore f Engelse etwa foren etwa Laguaren etwa etwa

Abb. 2. Ergopeptine

makologisch wirksamen Alkaloide des Mutterkorns leiten sich von der Lysergsäure ab. Diese Abkömmlinge besitzen Namen mit der Endung -in. Ihre Strukturen sind in Abbildung 1 und Abbildung 2 wiedergegeben. Lysergsäure und ihre Abkömmlinge isomerisieren, vorwiegend in alkalischem Milieu, reversibel zur Isolysergsäure (Abb. 3) respektiv Isolysergsäurederivaten (Endung auf -inin). Diese Vertreter zeigen, wenn überhaupt, nur geringe pharmakologische Wirksamkeit.

Abb. 3. Isolysergsäure

Ab 1932 gelang die Reindarstellung einzelner Mutterkornalkaloide. Der breiten medizinischen Nutzung der Ergotalkaloide in der Geburtshilfe, der Blutstillung sowie als Regulans des Blutdruckes stand somit nichts mehr im Wege (3).

Bis vor wenigen Jahren wurde das Mutterkorn als Droge durch Beimpfen von Roggen u.a. im schweizerischen Mittelland gewonnen. Dem feldmässigen Anbau folgte das Züchten des Pilzes in Fermentern (3). Seit der Einstellung der Feldkulturen wurde im schweizerischen Getreide nur noch selten Mutter-

korn angetroffen.

Es gibt jedoch Hinweise, dass in letzter Zeit wieder vermehrt Mutterkorn in Getreide auftritt (4, 5); dies als Folge einer weniger tiefen Bodenbearbeitung im Rahmen des "Bioanbaus" (6). Auch in der Schweiz wurden im Frühling 1983 vom Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt in "biologischen Körnermischungen", genannt "Kruska", 0,01–0,03% Mutterkorn festgestellt. Vom Bundesamt für Gesundheitswesen wurde daher den Organen der Lebensmittelkontrolle ein vorläufiger Wert von maximal 0,02% Mutterkorn für Ganzgetreide zur Abgabe an den Konsumenten respektiv maximal 0,05% Mutterkorn für Ganzgetreide zur Mehlverarbeitung zur Anwendung empfohlen (18).

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, durch gezielte Analysen verschiedener Getreideprodukte der Ernten 1983 und 1984 die Belastung der schwei-

zerischen Bevölkerung mit Mutterkornalkaloiden abzuschätzen.

Eine parallel zu dieser Arbeit durchgeführte Literaturstudie (19) zeigte, dass verlässliches Zahlenmaterial zur Abschätzung einer gesundheitlichen Ge-

fährdung durch Mutterkornalkaloide nur begrenzt vorliegt.

Nach heutigem Wissensstand sind bei täglichen Aufnahmen von einigen µg Mutterkornalkaloiden pro kg Körpergewicht keine gesundheitlichen Effekte zu erwarten.

Experimentelles

Prinzip der Analysenmethode

Das Getreideprodukt wird mit einem ammoniakalischen Lösungsmittelgemisch extrahiert und der Extrakt zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in organischen Lösungsmitteln gelöst und auf eine mit Säure beschickte Extrelutsäule aufgegeben. Dadurch werden die Alkaloide in der stationären, sauren, wässerigen Phase als Salze fixiert. Das Extrelut wird durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln von lipophilen Stoffen befreit und hernach die stationäre, wässerige Phase durch Durchleiten von Ammoniakgas basisch gestellt. Die nun als Basen vorliegenden Alkaloide werden mit einem organischen Lösungsmittel eluiert und das Eluat eingeengt. Die so erhaltenen Alkaloide werden durch RP-HPLC auf einer C-18-Säule aufgetrennt, fluorime-

trisch detektiert und anhand von externen Standards quantifiziert (7, 9, 10).

Geräte, Reagenzien und Standardlösungen

Glas-Vakuum-Membranfilterhalter 250 ml (z.B. Sartorius SM 163 07); Membranfilter aus Regeneratcellulose Porengrösse 0,45 µm, Ø 50 mm; Witt'scher Topf, geeignet zur Aufnahme eines 500-ml-Schliffrundkolbens; Schliffrundkolben 500 und 250 ml; Erlenmeyerkolben 250 ml (weithals); Rotationsverdampfer; Magnetrührer; Glaschromatographiesäulen mit eingeschmolzener Fritte 1 ca. 40 cm, Ø 3 cm; Wasserstrahlpumpe, Reagenzglas von ca. 50 ml; Gummistopfen mit Glasrohr und Verbindungsschlauch, Mikrowaage (z.B. Mettler UM 3).

Acetonitril zur Synthese (Merck) destilliert, alle weiteren Chemikalien wurden in p.A.-Reinheit beschafft und ohne weitere Reinigung verwendet.

Extrelut Merck.

HPLC-System: Pumpe, Perkin-Elmer LC-4; Autosampler, Perkin-Elmer ISS-100; Vorsäule, Brownlee Labs Silica 10 30 x 4,6 mm; Säule, Supelco, Supelcosil LC-18 DB 4,6 x 150 mm; Detektor, Spektralfluorimeter Perkin-Elmer Mod. 650-10 LC; Schreiber/Integrator, Perkin-Elmer Sigma 10.

Referenzsubstanzen: Ergometrin-Tartrat, Ergotamin-Tartrat, Ergosin, Ergocristin-Mesilat, Ergokryptin-Mesilat, Ergocornin-Hydrogenmaleinat, die

entsprechenden freien Inine sowie Methysergid-Hydrogenmaleinat.

Standardlösungen: Je nach vorliegendem Salz des Ergotalkaloids werden Einwaagen auf der Mikrowaage vorgenommen, dass Lösungen von folgenden Konzentrationen der freien Basen resultieren: Ergometrin 4 µg/ml Methanol, Ergosin, Ergotamin, Ergocornin, Ergokryptin und Ergocristin 8 µg/ml Methanol, Methysergid-Hydrogenmaleinat 2 µg/ml Methanol.

Ergo-Mix: Je 5,00 ml der obigen Lösungen werden in ein 100-ml-Mess-

kölbchen pipettiert und mit Methanol zur Marke aufgefüllt.

«Interne Standard»-Lösung: 5,00 ml Methysergid-Hydrogenmaleinat-Standardlösung (2 µg/ml Methanol) werden mit Methanol ad 100 ml verdünnt.

Chromatographische Bedingungen

Säule: Supelcosil LC-18-DB 4,6 x 150 mm (Supelco SA, Gland)

Vorsäule: Brownlee Labs Silica 10 4,6 x 30 mm (Ismatec SA,

Zürich, Basel, Lausanne)

Mobile Phase: A: Acetonitril zur Synthese (Merck Art. 800 015) destilliert

B: Pufferlösung enthaltend 200 mg Ammoniumhydrogencarbonat p.A. und 200 mg Natriumazid purum pro Liter

bidest. Wasser

Fluss: 1 ml/min

Gradient: Aequilibrierung: 1 min 30% A, 70% B

Ab Programmstart innerhalb von 4 min linear auf 45% A, 55% B; 8 min bei konstanter Zusammensetzung 45% A und 55% B; innerhalb von 12 min linear auf 100% A; 4 min bei 100% A verbleiben; Rücksprung auf Anfangsbedingung 30%

A, 70% B; 10 min Spülen mit 30% A, 70% B.

Injektions-

volumen: 50 µl

Detektor: Perkin-Elmer Spektralfluorimeter 650-10 LC; Anregungswel-

lenlänge 325 nm, Emmissionswellenlänge 415 nm; Spalt 20

nm

Schreiber/

Integrator: Perkin-Elmer Sigma 10

Durch Gradientenelution und Verwendung einer RP-18-Säule konnte eine optimale Trennung für alle interessierenden zwölf Ergotalkaloide (Ine und Inine) inklusive Methysergid-Hydrogenmaleinat in 28 Minuten erreicht werden. Nach dem Spülen mit Acetonitril und anschliessendem Konditionieren mit dem Startlösungsmittelgemisch ist die Kolonne für die nächste Probenaufgabe bereit (Zykluszeit 39 Minuten). Die zwischen Injektor und Trennsäule installierte Vorsäule bewirkt eine Sättigung der alkalischen mobilen Phase mit Kieselgel und vermindert dadurch einen merklichen Abtrag des Füllmaterials der analytischen Trennsäule. Die Lebensdauer der Vorsäule beträgt mindestens 5 l wässerige Phase. Natriumazid wurde als Konservierungsmittel der wässerigen Phase zugegeben. Die Nachweisgrenzen der Ergotalkaloide lagen bei 0,05 ng (3faches Rauschen). Die Linearität wurde im Bereich von 0,05–10 ng/Injektion mit Korrelationskoeffizienten von 0,9972 bis 0,9955 je nach Ergotalkaloid bestimmt.

Responsfaktoren und Stabilität der Ergotalkaloide

Werden frisch zubereitete methanolische Lösungen der Ergotalkaloide in der In-Form hergestellt, so zeigt die sofort vorgenommene chromatographische Analyse lediglich die Anwesenheit der entsprechenden Ine. Im Laufe eines Tages bereits können die durch die Isomerisierung an C-8 (Abb. 1) entstehenden Inine leicht nachgewiesen werden. Nach ca. 3 Wochen wird das Gleichgewicht In \leftrightarrows Inin erreicht. Ein entsprechendes Verhalten wird bei frischen Inin-Lösungen beobachtet.

Der Tabelle 1 können die an frischen Alkaloidlösungen bestimmten Retentionszeiten und Responsfaktoren der Ine respektiv Inine entnommen werden.

Wie erwähnt, isomerisieren die Ergotalkaloide leicht. In Abbildung 4 ist das Chromatogramm eines 2 Monate alten Ergo-Mix (hergestellt wie im Abschnitt «Geräte, Reagenzien und Standardlösungen» beschrieben) dargestellt.

Die den einzelnen Peaks entsprechenden Alkaloidmengen können mit den

Formeln auf Seite 615 berechnet werden.

Tabelle 1. Retentionszeiten und relative Responsfaktoren der Ergotalkaloide bezogen auf Methysergid-Hydrogenmaleat

Substanz	Retentionszeit Minuten	relativer¹ Responsfaktor		
Ergometrin	3,1	0,72		
Ergometrinin	6,3	0,82		
Methysergid-Hydrogenmaleat	7,0	1,00		
Ergosin	10,1	1,62		
Ergotamin	11,0	1,72		
Ergocornin	13,2	1,80		
Ergokryptin	15,8	2,28		
Ergocristin	17,0	2,21		
Ergosinin	18,5	1,45		
Ergotaminin	19,8	1,59		
Ergocorninin	20,7	1,24		
Ergokryptinin	21,8	1,57		
Ergocristinin	22,2	1,66		

¹ Masse pro Peakfläche.

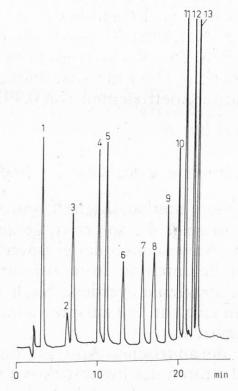


Abb. 4. Chromatogramm eines sich im Gleichgewicht befindlichen Ergo-Mix.

1 = Ergometrin 5,4 ng; 2 = Ergometrinin 1,4 ng; 3 = Methysergid-Hydrogenmaleat 3,6 ng; 4 = Ergosin 8,5 ng; 5 = Ergotamin 10,6 ng; 6 = Ergocornin 5,9 ng; 7 = Ergokryptin 7,0 ng; 8 = Ergocristin 8,6 ng; 9 = Ergosinin 7,7 ng; 10 = Ergotaminin 9,1 ng; 11 = Ergocorninin 13,2 ng; 12 = Ergokryptinin 11,9 ng; 13 = Ergocristinin 17,1 ng

$$m_{In_{i}} = \frac{C_{i} \cdot S_{In_{i}} \cdot RF_{In_{i}} \cdot 2,5}{S_{In_{i}} \cdot RF_{In_{i}} + S_{Inin_{i}} \cdot RF_{Inin_{i}}}$$
(1)

$$m_{Inin_{i}} = \frac{C_{i} \cdot S_{Inin_{i}} \cdot RF_{Inin_{i}} \cdot 2,5}{S_{In_{i}} \cdot RF_{In_{i}} + S_{Inin_{i}} \cdot RF_{Inin_{i}}}$$
(2)

m_{In}. Masse in ng, die dem In-Peak des Alkaloides i entspricht.

m_{Inin}; Masse in ng, die dem Inin-Peak des Alkaloides i entspricht.

C_i Konzentration des Alkaloides i als freie Base in der Standardlösung in µg/ml.

 S_{In} : Fläche des In-Peaks von i.

S_{Inin}; Fläche des Inin-Peaks von i.

RF_{In} Responsfaktor des Ins von i.

RF_{Inin} Responsfaktor des Inins von i.

Die den obigen Formeln zugrunde liegende Annahme, dass im Ergo-Mix lediglich Isomerisierung an C-8, nicht jedoch Abbau- und Umwandlungsprodukte, wie z.B. Bildung von Lumi-Derivaten, Aci-Alkaloide usw. (8), auftreten, scheint gerechtfertigt zu sein. In Ergo-Mix-Lösungen, die während mehr als einem halben Jahr im Kühlschrank aufbewahrt wurden, betrug die Summe der In und Inine der einzelnen Ergotalkaloide noch mehr als 90% des eingewogenen Ins.

Bei sich im Gleichgewicht befindlichen Ergo-Mix-Lösungen wurden die in

Tabelle 2 festgehaltenen Gleichgewichtseinstellungen ermittelt.

Extraktion (9, 10)

25,0 g Getreideprodukt werden in einen 250-ml-Weithals-Erlenmeyer eingewogen und mit 3,00 ml «Interner Standardlösung» versetzt. Nach der Zugabe von 80 ml einer frisch zubereiteten Mischung aus Dichlormethan, Ethylacetat, Methanol und 25%iger Ammoniaklösung (50:25:5:1) wird 20 Minuten auf dem Magnetrührer gerührt. Über ein Regeneratcellulosefilter mit der Porengrösse 0,45 µm wird mit Hilfe eines Witt'schen Topfes direkt in einen 500-ml-Schliffrundkolben abgenutscht. Der Filterkuchen wird in den Weithals-Er-

Tabelle 2. Gleichgewichtseinstellungen im Ergo-Mix

	in (%)	inin (%)	(%)
Ergometr-	80	20	3
Ergos-	53	47	2
Ergotam-	54	46	. 2
Ergocorn-	31	69	5
Ergokrypt-	37	63	7
Ergocrist-	33	67	6

s = Standardabweichung

n = 27

lenmeyer zurücktransferiert, erneut mit 80 ml der obigen Mischung versetzt und 20 Minuten gerührt. Nach dem Abnutschen wird der Filterkuchen mit 3 ml Methanol benetzt und noch 2mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die im 500-ml-Schliffrundkolben vereinigten Filtrate werden am Rotavap bei 30 °C zur Trockene eingeengt.

Extraktreinigung (7)

Eine Glaschromatographiesäule mit eingeschmolzener Fritte, einer Länge von ca. 40 cm und einem Durchmesser von ca. 3 cm wird mit 2 Beuteln Extrelut beschickt und durch leichtes Klopfen die Packung verdichtet. 40 ml 2%ige wässerige Weinsäurelösung werden auf die Säule aufgegeben und 15 Minuten

einziehen gelassen.

Der Rückstand im Schliffrundkolben wird in 40 ml einer Mischung aus Toluol/Methanol (49:1) aufgenommen, mit 40 ml n-Hexan verdünnt und quantitativ auf die Säule aufgegeben. Nach dem langsamen Durchlaufen der Lösungsmittelmischung wird die Säule 2mal mit je 40 ml n-Hexan/Diisopropylether (1:1) gewaschen. Die Säule wird über eine wässerige Phenolphthaleinlösung enthaltende Waschflasche an eine schwach eingestellte Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Der in einem 50-ml-Reagenzglas aus konzentrierter Ammoniaklösung und wasserfreiem Calciumchlorid unter allfälligem schwachem Erwärmen gebildete trockene Ammoniak wird auf die Säule geleitet. Nach dem kräftigen Umschlagen des Indikators in der Waschflasche kann die Ammoniakbildung unterbrochen werden. Die nun als freie Basen in der Extrelutsäule vorliegenden Ergotalkaloide werden mit 4mal 40 ml Dichlormethan eluiert, das Eluat in einem 250-ml-Rundkolben aufgefangen und das Lösungsmittel am Rotavap bei 35 °C entfernt. Der Rückstand wird in 3,00 ml Methanol aufgenommen. Von dieser Lösung wird eine HPLC-Analyse unter den im Abschnitt «Chromatographische Bedingungen» aufgeführten Parametern durchgeführt.

Resultate und Diskussion

Wiederfindung der Ergotalkaloide

Durch die Zugabe der «Internen Standard»-Lösung zur Analysenprobe kann der Erfolg der Extraktion und der Extraktreinigung beurteilt werden, da sich Methysergid analog den Ergotalkaloiden verhält. Aus den Chromatogrammen der Probe respektive des externen Standards (Ergo-Mix) kann die Wiederfindung von Methysergid berechnet werden. Normalerweise wurden Wiederfindungen grösser als 90% erreicht.

Zur Beurteilung der Wiederfindung der Ergotalkaloide aus Weizenmehl wurde ein alkaloidfreies Mehl mit dem Ergo-Mix verstärkt und wie beschrieben aufgearbeitet. Tabelle 3 gibt Auskunft über die entsprechenden Wieder-

findungen bei den angegebenen Verstärkungen.

Tabelle 3. Wiederfindungen der Ergotalkaloide aus Weizenmehl

Ergotalkaloid	Verstärkung (µg/kg)	Wiederfindung (%)	(%)
Para a markai m	12.0	75	10
Ergometrin Ergometrinin	13,0	66	15
Ergosin	20,4	92	6
Ergotamin	25,6	88	9
Ergocornin	14,1	88	2
Ergokryptin	16,8	81	5
Ergocristin	20,5	84	12
Ergosinin	18,4	77	9
Ergotaminin	22,0	81	5
Ergocorninin	31,7	85	2
Ergokryptinin	28,5	91	2
Ergocristinin	41,2	91	15

Mittelwerte aus 4 Zusatzversuchen

s = Standardabweichung

Wie erwartet, zeigen die polarsten Ergotalkaloide Ergometrin und Ergometrinin die geringsten Wiederfindungen.

Ergotalkaloide in Getreidemehl

Die analysierten Getreidemehle wurden uns von der Eidgenössischen Getreideverwaltung zur Verfügung gestellt. Sie stellen Mehlqualitäten der gröss-

ten Mühlen der Schweiz dar und dürften somit den schweizerischen Markt gut repräsentieren. In den Tabellen 4-8 sind die in den verschiedenen Mehl-

qualitäten gefundenen Ergotalkaloidgehalte aufgelistet.

Den Tabellen 4–6 kann entnommen werden, dass die in den Weizenmehlen gefundenen Ergotalkaloidmengen, wie erwartet, mit dem Ausmahlungsgrad korrelieren. Wurde bei Weissmehl ein mittlerer Total-Ergotalkaloidgehalt von 4,2 μ g/kg (s=2,5 μ g/kg) gefunden, betragen die entsprechenden Werte für Halbweissmehl 30,7 μ g/kg (s=19,2 μ g/kg) und für Ruchmehl 103,4 μ g/kg (s=37,6 μ g/kg).

Abbildung 5 zeigt ein für Weizen-Ruchmehl typisches HPLC-Chromatogramm. Bei Roggen-Vollkornmehl wurden teilweise weniger optimale Chromatogramme beobachtet, bedingt durch geringfügige Interferenzen im Berei-

che des «internen» Standards.

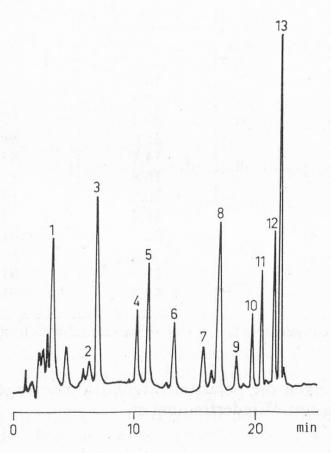


Abb. 5. Chromatogramm eines typischen Weizen-Ruchmehl-Extraktes. Hieraus wurde ein Gesamtalkaloidgehalt des Mehles von 118 μg/kg berechnet.

1 = Ergometrin; 2 = Ergometrinin; 3 = Methysergid-Hydrogenmaleat; 4 = Ergosin; 5 = Ergotamin; 6 = Ergocornin; 7 = Ergokryptin; 8 = Ergocristin; 9 = Ergosinin; 10 = Ergotaminin; 11 = Ergocorninin; 12 = Ergokryptinin; 13 = Ergocristinin

Tabelle 4. Ergotalkaloide in Weizen-Weissmehl

Ergotalkaloid	Probe	1 (µg/kg)	2 (µg/kg)	3 (µg/kg)	4 (µg/kg)	5 (µg/kg)	6 (µg/kg)	7 (µg/kg)	(µg/kg)	In + Inin (µg/kg)
er Prints profit										
Ergocristin		0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,6	1,5	0,5	1,0
Ergocristinin		0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	1,1	0,5	1,0
Ergotamin		0,2	0,4	0,1	0,4	0,5	0,5	1,3	0,5	1.2
Ergotaminin		0,9	0,6	0,9	0,4	0,8	0,8	0,9	0,8	1,3
Ergokryptin		0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,5	0,3	0.6
Ergokryptinin		0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,7	0,3	0,6
Ergocornin		0,3	0,2	0,2	0,4	0,4	0,5	1,1	0,4	0.7
Ergocorninin		0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,7	0,3	0,7
Ergosin		nn	0,2	nn	0,2	0,2	0,3	0,7	0,2	0.4
Ergosinin		nn	0,2	nn	0,1	0,2	0,3	0,4	0,2	0,4
Ergometrin		nn	nn	nn	nn	0,1	nn	0,3		
Ergometrinin		nn	nn	nn	nn	nn	nn	0,4		
Diversion of the control of the cont										
Total Ergotalkaloide		2,6	3,1	2,5	2,9	3,9	4,7	9,6	4,2	

 \bar{x} = Mittelwert nn = kleiner als 0,1 µg/kg

Probe Ergotalkaloid Probe	1 (µg/kg)	2 (µg/kg)	3 (µg/kg)	4 (µg/kg)	5 (μg/kg)	6 (µg/kg)	7 (µg/kg)	$(\mu g/kg)$	In + Inin (μg/kg)
e Museumon					3		sed.		
Ergocristin	3,2	2,8	5,9	4,2	4,1	6,2	16,1	6,1	11,1
Ergocristinin	2,7	2,4	3,7	3,3	4,4	4,9	13,9	5,0	11,1
Ergotamin	2,3	2,6	1,9	3,1	3,6	4,0	8,8	3,8	FO
Ergotaminin	1,4	1,3	1,3	1,8	2,1	1,9	4,4	2,0	5,8
Ergokryptin	1,0	1,2	1,4	1,4	1,7	2,2	4,6	1,9	4.4
Ergokryptinin	1,4	1,4	1,6	2,0	2,7	2,5	5,6	2,5	4,4
Ergocornin	1,6	1,6	1,5	2,4	2,6	2,5	4,9	2,4	4.4
Ergocorninin	1,4	1,3	1,1	1,9	2,2	2,0	4,2	2,0	4,4
Ergosin	1,4	2,0	1,3	1,8	2,9	3,4	3,8	2,4	2.5
Ergosinin	0,5	0,8	0,4	0,9	1,5	1,5	1,8	1,1	3,5
Ergometrin	0,6	0,5	0,1	1,3	1,5	1,2	3,6	1,2	4.5
Ergometrinin	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,7	0,3	1,5
Total Ergotalkaloide	17,6	18,0	20,3	24,4	29,6	32,5	72,4	30,7	

 $\bar{x} = Mittelwert$

Tabelle 6. Ergotalkaloide in Weizen-Ruchmehl

Ergotalkaloid	Probe	(µg/kg)	2 (µg/kg)	3 (µg/kg)	4 (µg/kg)	5 (µg/kg)	6 (µg/kg)	7 (µg/kg)	8 (µg/kg)	π (μg/kg)	In + Inin (µg/kg)
Ergocristinin		14,6 8,3	13,4 14,2	17,3 13,2	22,6 24,3	25,7 19,7	26,9 19,9	33,3 24,5	33,4 30,2	23,3 19,3	42,6
Ergotamin Ergotaminin		6,2 2,3	6,2 4,4	6,8 3,6	11,1 6,8	13,2 6,1	12,8 6,1	14,4 7,4	19,9 10,1	11,3 5,8	17,1
Ergokryptin Ergokryptinin		2,7	3,9 5,8	4,4 5,4	5,9 9,9	7,7 9,3	7,9 9,2	8,6 9,9	10,2 12,7	6,4 8,2	14,6
Ergocornin Ergocorninin		3,7 2,5	4,5 4,3	5,5 3,9	7,7 8,1	9,4 6,5	9,9 6,8	9,4 6,9	12,0 8,3	7,8 5,9	13,7
Ergosin Ergosinin		2,8 1,2	5,4 3,2	4,1 2,0	5,3 3,1	11,3 4,3	7,6 3,6	6,6 3,2	9,9 5,9	6,6 3,3	9,9
Ergometrinin Ergometrinin		1,7 0,3	2,1 0,5	2,4 0,6	5,8 1,3	4,8 1,0	6,7 1,3	6,3 1,3	5,4 2,2	4,4	5,5
Total Ergotalkaloide	F (4)	49,6	67,9	69,2	111,9	119,0	118,0	131,8	160,2	103,4	7 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

 $\bar{x} = Mittelwert$

Da sich bei den Roggenmehlen (Tabelle 7) Mehle verschiedener Ausmahlungsgrade befinden, überrascht die Bandbreite der Total-Ergotalkaloidgehalte von 14,5 µg/kg bis 397,4 µg/kg nicht.

Tabelle 7. Ergotalkaloide in Roggenmehl

Probe Ergotalkaloid	1 (µg/kg)	2 (µg/kg)	3 (µg/kg)	4 (µg/kg)	5 (µg/kg)	6 (µg/kg)	$(\mu g/kg)$	In + Inin (µg/kg)
Ergocristin Ergocristinin	3,0 2,8	10,9 6,2	6,1 3,1	39,6 20,2	43,4 21,8	116,7 67,6	36,6 20,3	56,9
Ergotamin Ergotaminin	2,0 1,2	2,6 2,0	11,3 4,0	23,0 8,1	38,1 13,6	54,9 22,9	22,0 8,6	30,6
Ergokryptin Ergokryptinin	0,6	0,6 1,1	2,3 2,1	8,0 6,1	11,3 9,0	27,0 22,0	8,3 6,9	15,2
Ergocorninin Ergocorninin	0,9 0,7	nn	5,2 2,8	7,9 4,0	18,6 8,4	25,6 14,3	9,7 5,0	14,7
Ergosinin	1,0 0,6	17,3 8,8	8,2 3,2	6,7 2,7	9,1 4,0	14,2 7,8	9,4 4,5	13,9
Ergometrinin Ergometrinin	0,6 0,2	3,1 nn	3,3 0,9	7,3 0,9	8,4 1,2	20,0	7,1 1,3	8,4
Total Ergotalkaloide	14,5	52,6	52,5	134,5	186,9	397,4	139,7	

 $[\]bar{x} = Mittelwert$

Bei den in Tabelle 8 zusammengestellten Mehlen handelt es sich um Produkte aus biologischem Landbau, die dem Markt entnommen wurden. Im «Bio-Weizenweissmehl» konnten keine Ergotalkaloide festgestellt werden. Auch in den weiteren 3 Proben wurden relativ geringe Alkaloidgehalte gefunden, obwohl es sich um Mehle mit hohem Ausmahlungsgrad handelt.

In Übereinstimmung mit Angaben von Reicher et al. (11) und Young (12, 13) betreffend Vorkommen einzelner Ergotalkaloide in Mutterkorn wurden in den höher kontaminierten Mehlen vorwiegend Ergocristin/-inin und Ergota-

min/-inin festgestellt.

Werden die in den stärker kontaminierten Mehlen festgestellten Verhältnisse In/Inin betrachtet, zeigt sich eine überraschende Konstanz für die einzelnen In/Inin-Paare (Tabelle 9). Der Vergleich mit dem sich im Gleichgewicht

nn = kleiner als $0.1 \,\mu g/kg$

Tabelle 8. Ergotalkaloide in «Bio-Produkten»

Ergotalkaloid Probe	Bio-Weizen- weissmehl (µg/kg)	Bio-Voll- weizenmehl (µg/kg)	Steinmetz Vollkornmehl (µg/kg)	Bio-Weizen- ruchmehl (µg/kg)
T		0.7	2.4	1-
Ergocristin	nn	0,7	3,1	4,5
Ergocristinin	nn	0,3	2,2	2,7
Ergotamin	nn	0,4	1,5	2,7
Ergotaminin	nn	0,3	1,0	1,5
Ergokryptin	nn	0,6	0,8	1,8
Ergokryptinin	nn	0,3	1,0	1,5
Ergocornin	nn	1,0	1,0	2,0
Ergocorninin	nn	0,4	0,8	1,3
Ergosin	nn	4,6	1,6	3,3
Ergosinin	nn	1,4	0,8	1,0
Ergometrin	nn	0,2	nn	0,2
Ergometrinin	nn	nn	nn	0,2
Total Ergotalkaloide		10,2	13,8	22,7

nn = kleiner als $0.1 \,\mu g/kg$

Tabelle 9. Mittlere Verhältnisse In/Inin in höher kontaminierten Mehlproben

Ergotalkaloid	in (%)	inin (%)	(%)
Ergometr-	82	18	5
Ergos-	68	32	4
Ergotam-	68	32	5
Ergocorn-	60	40	6
Ergokrypt-	48	52	6
Ergocrist-	58	42	7

s =Standardabweichung n = 12

befindlichen Ergo-Mix (Tabelle 2) zeigt, dass in den Mehlen die Verhältnisse In/Inin noch mehr auf Seite der biologisch aktiven Ine liegen.

Im weiteren wurden von der Eidgenössischen Getreideverwaltung zur Verfügung gestellte Weizendurchschnittsproben aus schweizerischem Anbau untersucht. Diese Proben repräsentieren vier schweizerische Anbauzonen sowie pro Anbauzone 10 verschiedene Weizensorten. Die ganze Palette repräsentiert einen Querschnitt über die Qualität des Weizens der Schweiz. In keiner Probe konnten Ergotalkaloide nachgewiesen werden. Vor diesem Befund erstaunen vorerst die praktisch in allen Weizenmehlproben festgestellten Ergotalkaloidgehalte. Nähere Abklärungen ergaben, dass bei der Weizenmehlproduktion bis zu 20% ausländischer Weizen mitverwendet wird und dass Roggenzusätze von 2–5% durchaus üblich sind (20). Es scheint somit, dass der Ergotalkaloidgehalt der handelsüblichen Weizenmehle (Tabellen 4–6) entweder durch den Zusatz ausländischen Weizens oder durch die Zumischung des Roggens bedingt ist.

Ergotalkaloide in weiteren Cerealien und Cerealien enthaltenden Produkten

Die in Tabelle 10 aufgeführten Produkte wurden stichprobenweise dem Markt entnommen. Die Proben einer Gruppe wurden zu gleichen Teilen gemischt und die Mischprobe auf die Anwesenheit von Ergotalkaloiden wie vorgängig beschrieben analysiert. Einzig in den Kleien wurden nennenswerte Ergotalkaloidmengen festgestellt.

Tabelle 10. Ergotalkaloidgehalte von Cerealien und Cerealienprodukten

Produkt	Proben in einer Gruppe	Mittelwert der¹ Total Ergotalkaloidgehalte (µg/kg)
Kleie	3	149
Haferflocken	4	< 1
Maisgriess	3	< 1
Vollreis	2	< 1
Gerste	3	< 1
Hirse	3	< 1
Müesli	5	< 1
Säuglingsnahrung auf Cerealienbasis	4	7

¹ Mischproben

In 5 dem Handel entnommenen Roggenbroten wurden die Ergotalkaloidgehalte bestimmt. Die Analysen wurden an den ungetrockneten Krumen nach der vorgängig beschriebenen Methode vorgenommen (siehe Tabelle 11).

Bei allen untersuchten Broten konnten nur sehr geringe Alkaloidgehalte gefunden werden.

Tabelle 11. Ergotalkaloide in der Krume von Roggenbrot

Ergotalkaloid Probe	1 (µg/kg)	2 (μg/kg)	3 (µg/kg)	4 (µg/kg)	5. (µg/kg)	$(\mu g/kg)$	In + Inin (µg/kg)
Ergocristinin	0,2 0,5	4,2 3,8	3,7 4,3	2,6 3,2	6,4 7,4	3,4 3,8	7,2
Ergotamin Ergotaminin	0,4 0,8	0,7	1,8 1,3	2,1 1,3	3,8 1,8	1,8 1,4	3,2
Ergokryptin Ergokryptinin	0,4 1,0	1,2 1,6	0,9 1,6	0,8 1,5	1,2 3,6	0,9 1,9	2,8
Ergocornin Ergocorninin	0,6 1,1	2,9 1,2	0,8	1,6 1,0	3,1 3,8	1,8 1,6	3,4
Ergosin Ergosinin	2,0 1,7	nn 2,0	0,9	0,1	2,9 2,2	1,2 1,6	2,8
Ergometrin Ergometrinin	0,3 nn	nn nn	1,8 nn	nn nn	5,8 1,7	1,6 0,3	1,9
Total Ergotalkaloide	9,0	19,4	19,2	15,5	43,7	21,3	

 $\bar{x} = Mittelwert$

nn = kleiner als $0.1 \mu g/kg$

Verhalten der Ergotalkaloide beim Backen

1 kg Roggen-Vollkornmehl wurde mit 125 mg äusserst fein zerstossenem Mutterkorn verstärkt. Die Ergotalkaloidgehalte des verstärkten Mehles sind in Tabelle 12 ersichtlich. Aus dem verstärkten Roggenmehl wurde ein Brot gebacken. Die Krume des Brotes wurde gefriergetrocknet und die Alkaloide, in Abänderung der beschriebenen Aufarbeitung, durch 15stündiges Erwärmen am Rückflusskühler bei 40 °C mit dem üblichen Lösungsmittelgemisch extrahiert. Die Extraktreinigung sowie HPLC-Analyse erfolgte wie beschrieben. Die in der Brotkrume gefundenen Ergotalkaloidgehalte sind in Tabelle 12 festgehalten.

Da beim Backprozess eine deutliche Verschiebung des In/Inin-Verhältnisses zugunsten der Inine erfolgte, sind in Tabelle 12 die Summen der In + Inine vor und nach dem Backen einander gegenübergestellt und die daraus berechneten Alkaloidverluste festgehalten.

Tabelle 12. Ergotalkaloidverluste bei der Roggenbrotherstellung

Ergotalkaloid	Roggenmehl (µg/kg)		Brotkrume (µg/kg)		Alkaloidverlust (%)
Ergocristin Ergocristinin	77,8 24,2	102,0	19,4 46,8	66,2	35
Ergotamin Ergotaminin	57,0 14,8	71,8	17,4 15,5	32,9	54
Ergokryptin Ergokryptinin	9,1 6,1	15,2	3,2 8,9	12,1	20
Ergocorninin Ergocorninin	19,4 8,2	27,7	4,1 8,2	12,3	55
Ergosinin Ergosinin	22,5 8,9	31,4	8,4 7,8	16,2	48
Ergometrin Ergometrinin	53,9 10,8	64,7	8,4 8,7	17,1	74

Beim obigen Backversuch wurden, je nach Ergotalkaloid, recht unterschiedliche Alkaloidverluste festgestellt; im Mittel ergab sich ein Ergotalkaloidverlust von 50%. Scott (14) bezifferte Verluste bei der Roggenbrotherstellung bis auf 85%. Wolff und Ocker (15) fanden Ergometrinverluste von 40–60%.

Vorkommen von Ergotalkaloiden in Lebensmitteln tierischer Herkunft

Die bei der Herstellung von Brotgetreide im Einsatz stehende Getreidereinigung liefert Reinigungsabgänge, die bis zu 80% des im Rohgetreide vorhandenen Mutterkorns enthalten können. Solche Reinigungsabgänge werden, gemäss Aussagen von Müllereifachleuten, in geringen Prozentsätzen Futtermitteln zugsetzt. In einem solchen, von uns analysierten Reinigungsabgang, in dem visuell kein Mutterkorn festgestellt werden konnte, wurde trotzdem eine Total-Ergotalkaloidkonzentration von 4,5 mg/kg nachgewiesen. Bei der Verfütterung solch kontaminierter Futtermittel muss mit einem Übergang der Ergotalkaloide in tierische Lebensmittel (Carry-over) gerechnet werden (19).

Um eine Grobabschätzung des Vorkommens von Ergotalkaloiden in tierischen Lebensmitteln vornehmen zu können sowie die Anwendbarkeit der Bestimmungsmethode auf solche Produkte zu testen, wurde 1 Pastmilch, 2 Eier sowie 3 Schweinelebern analysiert. Die Produkte wurden wo nötig homogenisiert, gefriergetrocknet und wie beschrieben untersucht. Die Bestimmungsmethode erwies sich auch für die erwähnten tierischen Produkte als geeignet, obwohl geringere Wiederfindungen als bei Cerealien gefunden wurden. In keiner Probe konnten Ergotalkaloide nachgewiesen werden (Nachweisgrenze ca. 5 $\mu g/kg$).

Zur detaillierten Beurteilung des Carry-over's müssten tierische Produkte analysiert werden, die durch gezielte Fütterung mit kontaminiertem Futter

von bekanntem Gehalt erhalten wurden.

Vorkommen von Ergotalkaloiden in Brandpilzen

Gemäss Angaben von Zwatz (16) können Futtermittel, die mit Stein- respektive Flugbrandarten oder Maisbeulenbrand kontaminiert sind, Vergiftungserscheinungen auslösen, die weitgehend denen durch Mutterkorn ausge-

lösten gleichen.

Zur Abklärung dieses Sachverhaltes wurden Brandsporenlager des Stinkbrandes (Tilletia caries), des Zwergbrandes (Tilletia controversa) sowie des Maisbeulenbrandes (Ustilago maydis) beschafft. Die nach beschriebener Methode durchgeführten Analysen ergaben keine Anhaltspunkte für das Vorliegen von Ergotalkaloiden in den Sporenlagern der erwähnten Brandpilze.

Abschätzung der Belastung der Bevölkerung

Gemäss Kreisschreiben Nr. 10 des Bundesamtes für Gesundheitswesen vom 28. Juni 1984 darf Ganzgetreide bei der Abgabe an den Konsumenten maximal

0,02% Mutterkorn enthalten (18).

Nach eigenen Untersuchungen, gestützt aber auch durch die Angaben von Young (12, 13), muss in Mutterkorn mit einem mittleren Gehalt an Ergotalkaloiden von 0,25% gerechnet werden. Ausgehend von diesem mittleren Ergotalkaloidgehalt von 0,25% wird ein maximaler Ergotalkaloidgehalt für Ganzgetreide bei der Abgabe an den Konsumenten von 500 µg/kg berechnet.

Im folgenden wird versucht, eine Grobabschätzung der Ergotalkaloidaufnahme des Durchschnittsschweizers durch den Cerealienverzehr vorzunehmen. Die folgende Tabelle 13 gibt die mittleren täglichen Mehlverzehrsmengen (17) sowie die in den entsprechenden Mehlqualitäten gefundenen mittleren Ergotalkaloidgehalte und die daraus berechneten Alkaloidaufnahmemengen wieder. In den Mehlverzehrsmengen ist Brot mitberücksichtigt, jedoch nicht die beim Backen auftretenden Ergotalkaloidverluste.

Tabelle 13. Abschätzung der mittleren täglichen Ergotalkaloidzufuhr

Mehlqualität	Verzehrsmenge (g/Kopf/Tag)	Alkaloidgehalt (µg/kg)	Zufuhr (µg/Kopf/Tag)	
Weissmehl	50	4	0,2	
Halbweissmehl	55	31	1,7	
Ruchmehl	26	103	2,7	
Spezialmehl	9	12	0,1	
Roggenmehl	3	140	0,4	
Total	143		5,1	

Aus den in Tabelle 13 enthaltenen Angaben kann unter Berücksichtigung der mittleren Ergotalkaloidgehalte im Mehl eine tägliche Alkaloidaufnahme von 5 µg berechnet werden. Wird eine analoge Abschätzung unter Verwendung der höchsten beobachteten Ergotalkaloidgehalte in den entsprechenden Mehlqualitäten vorgenommen, ergibt sich eine maximale tägliche Aufnahmemenge von 10 µg. Ausgedrückt pro kg Körpergewicht (Körpergewicht mit 60 kg angenommen) resultieren Belastungen im Bereich von 0,1–0,2 µg/kg KG. Diese Zufuhrmengen liegen 1000mal unter derjenigen Dosis, die bei Mensch und Tier Effekte verursacht (19).

Auch unter der Annahme eines ausschliesslichen Roggenbrotkonsums

kann eine Gesundheitsgefährdung nicht abgeleitet werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in Getreidemehlen, bei deren Herstellung eine sorgfältige Getreidereinigung durchgeführt wurde, so tiefe Ergotalkaloidgehalte auftreten, die gemäss den heutigen toxikologischen Erkenntnissen zu keinen Bedenken Anlass geben. Vor der Inverkehrbringung ungereinigten Getreides muss jedoch dringend gewarnt werden.

Dank

Für die exakte und speditive Durchführung der experimentellen Arbeiten möchten wir Frau J. Schmid herzlich danken.

Der Firma Sandoz AG, Basel, sei für die Überlassung sämtlicher Referenzsubstanzen

herzlich gedankt.

Für die Bereitstellung der vielen Mehl- und Körnerproben sowie die wertvollen Besprechungen danken wir Herrn J. Achermann von der Eidgenössischen Getreideverwaltung

Dank gebührt auch Herrn W. Winter von der Eidgenössischen Forschungsanstalt für landwirtschaftlichen Pflanzenbau Reckenholz/Zürich für die Beschaffung der verschiedenen Brandpilze.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines einfachen Probeaufarbeitungsverfahrens wurden die in Getreide und Getreideprodukten des schweizerischen Marktes enthaltenen Ergotalkaloide isoliert, durch HPLC auf einer C-18-Säule getrennt und fluorimetrisch nachgewiesen.

Die in Getreidemehlen gefundenen Ergotalkaloidmengen korrelieren mit dem Ausmahlungsgrad; so wurden die höchsten Total-Ergotalkaloidgehalte bei den Ruchmeh-

len festgestellt.

In einer Grobabschätzung der Ergotalkaloidaufnahme des Durchschnittsschweizers durch den Cerealienverzehr wurde eine tägliche Alkaloidaufnahmemenge von 5 µg ermittelt.

Résumé

Par une méthode simple de préparation des échantillons, les alcaloïdes de l'ergot ont été isolés à partir de céréales et de produits céréaliers du commerce suisse, puis séparés par HPLC, sur une colonne de type C-18, et décelés par fluorimétrie.

Les quantités d'alcaloïdes de l'ergot obtenues dans les farines de céréales examinées correspondent au taux d'extraction; c'est ainsi que les teneurs globales les plus élevées,

en alcaloïdes de l'ergot ont été trouvées dans les farines bises.

Dans une estimation grossière de l'ingestion des alcaloïdes de l'ergot due à la consommation de céréales par la population suisse moyenne, une absorption quotidienne de 5 µg d'alcaloïdes a été obtenue.

Summary

By means of a simple method of sample preparation, the ergot alcaloids from cereals and cereal products on the Swiss market have been isolated, then separated by HPLC on a C-18 column and detected by fluorimetry.

The quantities of ergot alcaloids found in meals correlated with the yield of milling, so that the highest total ergot alcaloids content was obtained in brown flours.

In a rough estimation of the ergot alcaloids ingested by the average Swiss population due to the consumption of cereals, a daily alcaloids intake of 5 µg was obtained.

Literatur

1. Hofmann, A.: Die Mutterkornalkaloide. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, Neue Folge Nr. 60, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1964.

2. Lorenz, K.: Ergot on cereal grains. CRC Critical Rev. Food Sci. Nutr. 11, 311-354

(1979).

3. Hammerschmidt, D. und Kobel, H.: Mutterkornalkaloide, Forschung-Entwicklung-Erfahrung. Sandoz Informationsreihe, Sandoz AG, Basel 1983.

4. Seibl, W.: Getreidetechnologische Rohstoffreinigung und Verarbeitung von alternativem Brotgetreide. In: Wie sicher sind unsere Lebensmittel? Dokumentation, Wissenschaftliches Symposium, Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V., 19./20. April 1983 in Bonn. BLL Schriftenreihe, Heft 102, S. 273–277. B. Behr's Verlag 1983.

5. Deutsche Gesellschaft für Ernährung: Mutterkorn in Roggen und Weizen. Dtsch. Le-

bensm.-Rdsch. 79, 276 (1983).

6. Wolff, J., Ocker, H.-D. und Zwingelberg, H.: Bestimmung von Mutterkornalkaloiden in Getreide und Mahlprodukten durch HPLC. Getreide, Mehl und Brot, Heft 11, 331–335 (1983).

7. Klug, C., Baltes, W., Kröner, W. und Weber, R.: Mutterkornalkaloide in Cerealien – eine Methodenbeschreibung. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 179, 245–246 (1984).

8. Bethke, H., Delz, B. and Stich, K.: Determination of the content and purity of ergotamine preparations by means of high-pressure liquid chromatography. J. Chromatogr. 123, 193–203 (1976).

9. Scott, P.M. and Lawrence, A.: Analysis of ergot alkaloids in fluor. J. Agric. Food Chem. 28, 1258-1261 (1980).

10. Scott, P.M. and Lawrence, A.: Losses of ergot alkaloids during making of bread and pancakes. J. Agric. Food Chem. 30, 445-450 (1982).

11. Reicher, A., Elema, E.T., Zwaving, J.H. and Malingré, Th.M.: Alkaloids in ergot found on different Gramineae in the Netherlands. Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition 5, 234-238 (1983).

12. Young, J.C.: Variability in the content and composition of alkaloids found in Canadian ergot. I. Rye. J. Environ. Sci. Health **B16** (1), 83-111 (1981).

13. Young, J.C.: Variability in the content and composition of alkaloids found in Canadian

ergot. II. Wheat. J. Environ. Sci. Health **B16** (4), 381–393 (1981). 14. Scott, P.M.: Effects of food processing on mycotoxins. J. Food Prot. 47, 489–499 (1984).

15. Wolff, J. und Ocker, H.-D.: Einfluss des Backprozesses auf den Gehalt des Mutterkornalkaloids Ergometrin. Dtsch. Lebensm.-Rdsch. 80, 282 (1984).

16. Zwatz, B.: Getreidekrankheiten als Vergiftungsursachen in der menschlichen und tierischen Ernährung. Pflanzenarzt 28, 58-62 (1975).

17. Erard, M.: Persönliche Mitteilung, Bundesamt für Gesundheitswesen, 1985. 18. Bundesamt für Gesundheitswesen: Kreisschreiben Nr. 10 vom 28. Juni 1984.

19. Schoch, U. und Schlatter, C.: Gesundheitsrisiken durch Mutterkorn aus Getreide. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 76, 631–644 (1985).

20. Achermann, J.: Persönliche Mitteilungen, Eidg. Getreideverwaltung.

*) neue Anschrift: Kantonales Laboratorium Frohbergstr. 3 CH-9000 St. Gallen Dr. U. Baumann
Dr. H.R. Hunziker *)
Dr. B. Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelkontrolle
Sektion Lebensmittelchemie und
Radioaktivität
Postfach 2644
CH-3001 Bern