

UNIVERSITÄT HOHENHEIM

Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie

Klaus Schwadorf und Hans Schenkel





Untersuchung auf Mutterkornbesatz und Ergotalkaloide

Ergebnisse zum Monitoring 2012
und 2013 in Baden-Württemberg

Als **Mutterkorn** wird die Dauerform des Pilzmycels von *Claviceps purpurea* bezeichnet. Je nach Witterungsbedingungen und agrikulturellen Gegebenheiten kann eine mehr oder weniger intensive Infektion von Kultur- und Wildgräsern und damit auch von Getreide (Zuchtformen von Süßgräsern) durch den ‚Mutterkornpilz‘ erfolgen.

Anstelle des Getreidekorns werden dann auf der Ähre vereinzelt Sklerotien gebildet, die wiederum im Durchschnitt ca. **0,2 bis 0,3 %**, im Einzelfall **bis zu 1 %**, Alkaloide enthalten. Diese Alkaloide (Mutterkornalkaloide, Ergotalkaloide) besitzen zum Großteil toxische Wirkung.

Über die verschiedenartigen Auswirkungen von Mutterkorn bzw. dessen Alkaloide auf die Gesundheit von Mensch und Tier (Ergotismus) wurde in der Literatur erschöpfend berichtet. Insbesondere hervorzuheben sind die über Jahrhunderte hinweg immer wieder zu verzeichnenden Massenvergiftungen mit zahlreichen Toten. Da eine gezielte Bekämpfung von Mutterkorn zumindest derzeit noch nicht möglich ist, erstrecken sich die Anstrengungen in der Landwirtschaft auf die vorbeugende Bekämpfung.



Mutterkorn- bzw. Ergotalkaloide umfassen etwa **80** organische Verbindungen, mit dem molekülstrukturell gemeinsamen Grundgerüst *Ergolin*. Anhand des Substitutionsmusters lassen sich die Mutterkornalkaloide in 4 Gruppen unterteilen, wobei im Hinblick auf das mengenmäßige Vorkommen und die pharmakologische Wirksamkeit hauptsächlich die Gruppe der einfachen *Lysergsäureamide* (z.B. Ergometrin) und die Gruppe der *Peptidalkaloide* (z.B. Ergotamin, Ergocristin, Ergocornin, Ergokryptin, Ergosin) analytisch von Interesse sein werden.

Je nachdem, ob es sich bei diesen Ergotalkaloiden um Derivate der Lysergsäure oder der Isolysergsäure handelt, wird zur Unterscheidung als Suffix entweder „-in“ (z.B. Ergotamin) oder „-inin“ (z.B. Ergotaminin) verwendet. Letztere zeichnen sich durch eine geringere pharmakologische Wirksamkeit aus.



Belastungen von Getreide mit Mutterkorn und damit Mutterkornvergiftungen können grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden.

Daher besteht die Notwendigkeit valider Untersuchungsverfahren in Verbindung mit gesetzgeberischen Maßnahmen.



Auf die Einhaltung von Höchstgehalten an Mutterkorn, z.B. nach der Verordnung (EU) Nr. 574/2011, wurde bislang mittels mikroskopischer Verfahren geprüft.

Nach der Verordnung (EU) Nr. 574/2011 beträgt
derzeit der
Höchstgehalt von Mutterkorn in Futtermitteln
0,1 % bzw. **1000 mg/kg**,
bezogen auf ein Futtermittel mit einem
Feuchtigkeitsgehalt von 12 %.



Um verschiedenen Einschränkungen dieses Prüfverfahrens zu begegnen, wird seit vielen Jahren versucht, die im Mutterkorn enthaltenen Ergotalkaloide für chemisch-analytische Bestimmungsverfahren heranzuziehen.

Für eine Festsetzung von Richtwerten oder Höchstgehalten toxikologisch relevanter Ergotalkaloide des Mutterkorns sind jedoch hinreichend umfassende Informationen zu den Gehalten an analytisch bestimmten Ergotalkaloiden im Vergleich zu mikroskopisch/gravimetrisch ermittelten Gehalten an Mutterkorn unabdingbar.



Zielsetzung

Nach dem nationalen Kontrollplan Futtermittel für die Jahre 2012 bis 2016 (gemäß Art. 41 der Verordnung (EG) Nr. 882/2004) und auf Empfehlung der Kommission vom 15.03.2012 (2012/154/EU) zum Monitoring von Mutterkornalkaloiden in Futtermitteln und Lebensmitteln, sollen in den Jahren 2012 und 2013 Statuserhebungen zu den 12 Ergotalkaloiden *Ergocristin/inin*, *Ergotamin/inin*, *Ergokryptin/inin*, *Ergometrin/inin*, *Ergosin/inin* und *Ergocornin/inin* durchgeführt werden.

In denselben Proben soll zusätzlich mittels mikroskopisch/gravimetrischem Verfahren der Anteil Mutterkorn bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen können einerseits die unterschiedliche Belastung von Getreide mit den einzelnen Ergotalkaloiden (Alkaloidmuster) aufgezeigt und andererseits mögliche (signifikante) Beziehungen zwischen dem Mutterkornbesatz und dem Gehalt an Ergotalkaloiden erkannt und beschrieben werden.



Material und Methoden

Die zur Untersuchung kommenden (Winter-) Roggen- und (Winter-) Triticale-Proben entstammen aus den Landessortenversuchen Baden-Württembergs nach konventionellen Anbauformen (2012: n = 34 und 2013: n = 45) ^{*)}.

Als mikroskopisches Bestimmungsverfahren wurde die VDLUFA-Verbandsmethode 30.2 eingesetzt (Methodenbuch Band III, 2007) ^{*)}.

Die Bestimmung der 12 Ergotalkaloide erfolgte nach der Untersuchungsmethode L 15.01/0.2-5 (Amtl. Sammlung § 64 LFGB, 2012).

^{*)} Wir danken dem Landwirtschaftlichen Technologiezentrum Augustenberg (LTZ Augustenberg, 76227 Karlsruhe) für die Überlassung der Proben und die mikroskopischen Untersuchungen.



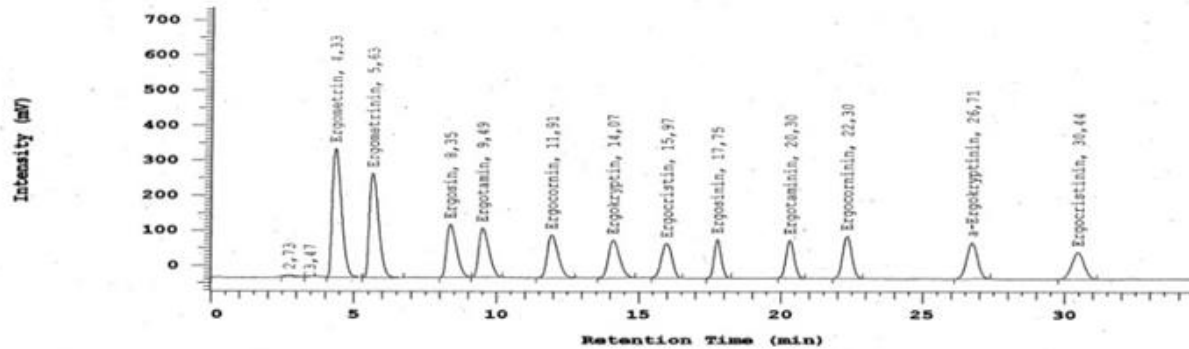
Spannweite des Mutterkornbesatzes

Jahr	kleinster Prüfwert (mg/kg)	größter Prüfwert (mg/kg)
2012	18	4714
2013	37	14789



Application: Ergotalkaloide
 Sample Name: STD-Ergotalkaloide_4
 Injection from this vial: 1 of 1
 Sample Description:

Vial Number: 4
 Vial Type: STD4
 Volume: 10,0 ul *ic 25 µg/L*

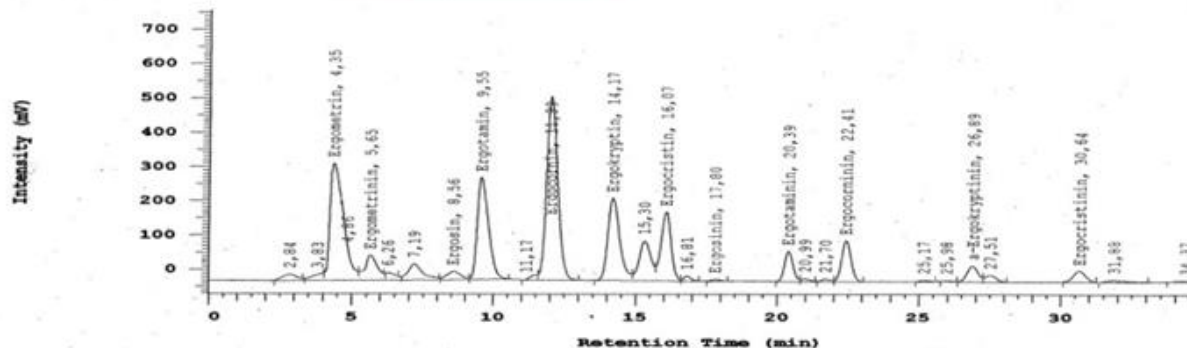


Acquisition Method: Ergotalkaloide
 Column Type: Gemini C6-Phenyl
 Pump A Type: L-7100
 Solvent A: AcCN: Puffer
 Method Description: Methode zur Bestimmung von Ergotalkaloiden mittels HPLC
 Peak Quantitation: AREA
 Calculation Method: EXT-STD

Developed by: Dircks/Bulic

D-7000 HPLC System Manager Report

Analyzed: 15.11.12 22:04
 Reported: 16.11.12 08:05
 Data Path: C:\WIN32APP\HSM\Ergotalkaloide\DATA\0013\
 Processing Method: Ergotalkaloide
 System(acquisition): Sys 1
 Application: Ergotalkaloide
 Sample Name: F 1532/12/1 *EW: 20,6301 g*
 Injection from this vial: 1 of 1
 Sample Description: Wintertriticale
 Series:0013
 Vial Number: 10
 Vial Type: UNK
 Volume: 10,0 ul



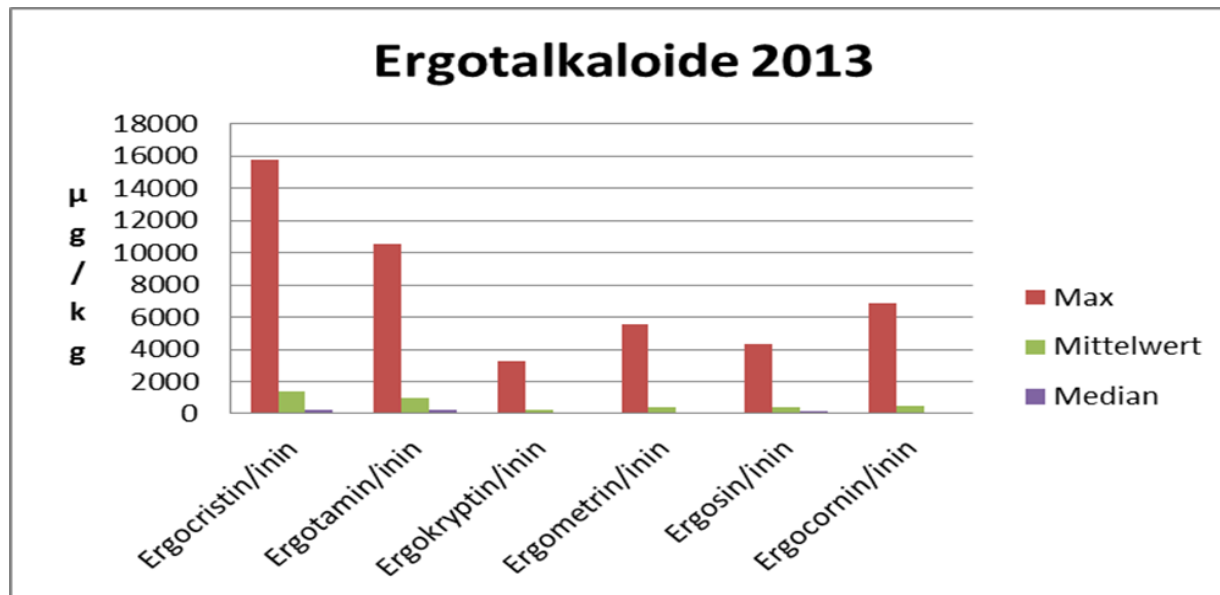
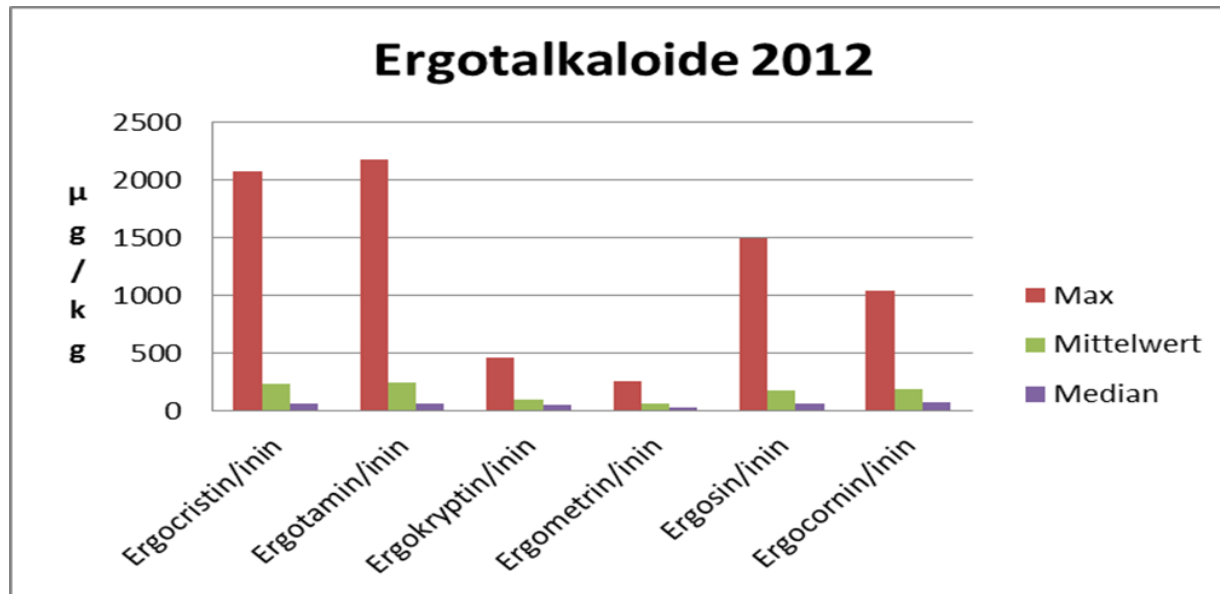
Spannweite der analysierten Ergotalkaloide

(2012 und 2013)

Komponente	kleinster Messwert ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	größter Messwert ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Ergocristin	nicht bestimmbar, < 6,1	12626
Ergocristinin	nicht bestimmbar, < 2,6	3117
Ergotamin	nicht bestimmbar, < 2,4	7911
Ergotaminin	nicht bestimmbar, < 4,6	2651
α -Ergokryptin	nicht bestimmbar, < 6,3	2606
α -Ergokryptinin	nicht bestimmbar, < 5,9	628
Ergometrin	nicht bestimmbar, < 4,9	4529
Ergometrinin	nicht bestimmbar, < 4,1	1064
Ergosin	nicht bestimmbar, < 2,2	3161
Ergosinin	nicht bestimmbar, < 6,0	1162
Ergocornin	nicht bestimmbar, < 4,3	5396
Ergocorninin	nicht bestimmbar, < 5,2	1468

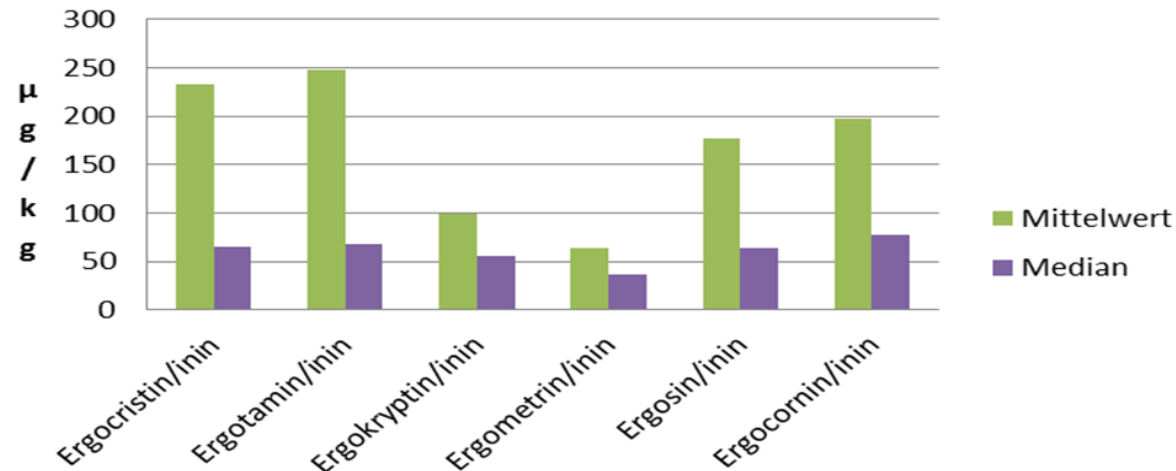
Die Nachweisgrenzen betragen für alle Ergotalkaloid-Komponenten gleichermaßen in etwa $1 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Alle Ergotalkaloid-Gehalte der untersuchten Proben wurden auf 88 % Trockensubstanz (TS) berechnet bzw. umgerechnet. Die Bestimmung der TS erfolgte zeitnah zur Analytik der zur Probenaufarbeitung verwendeten, gemahlten Matrix.

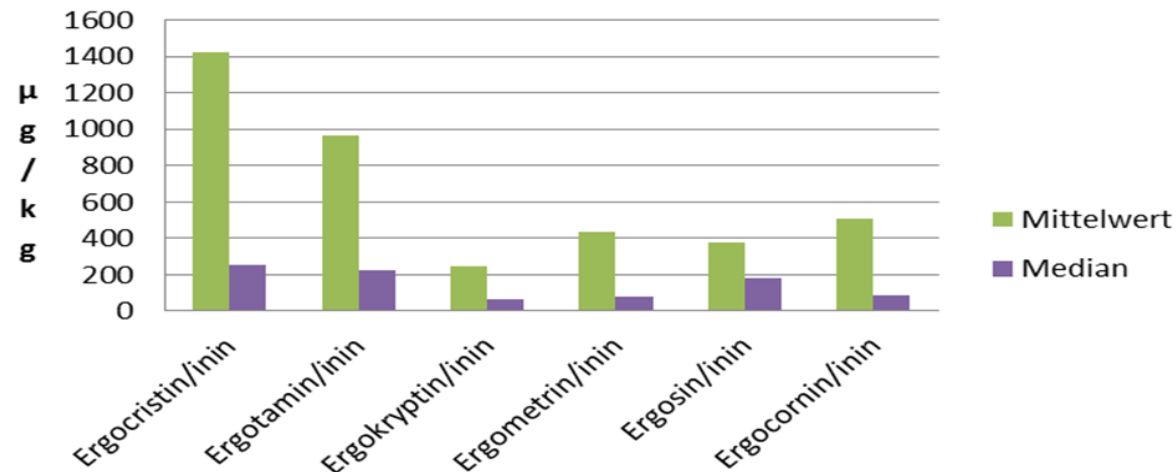


Das Konzentrationsniveau der einzelnen Ergotalkaloide ist 2013 deutlich höher als 2012, mit vereinzelt sehr hohen Maximalwerten.

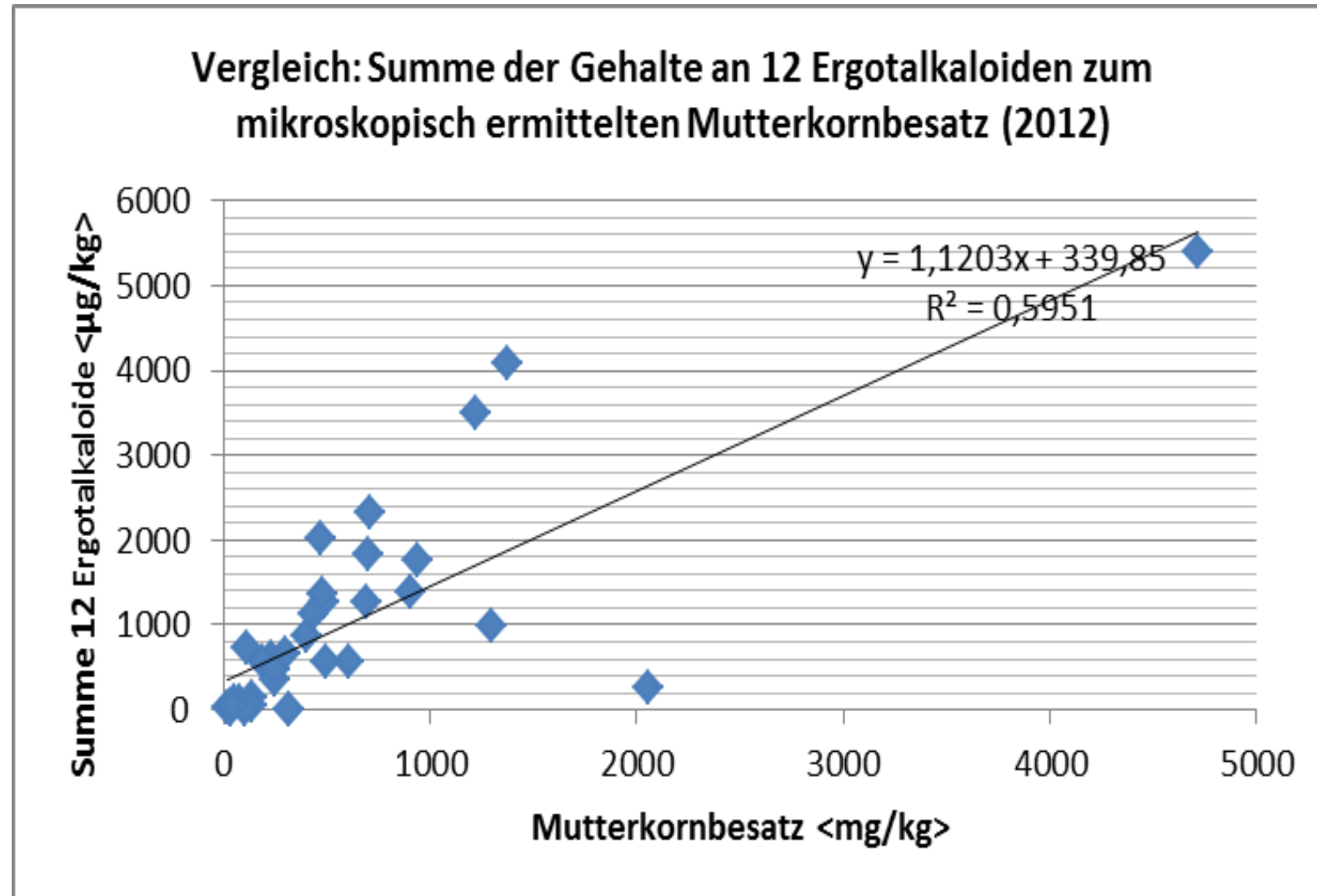
Ergotalkaloide 2012

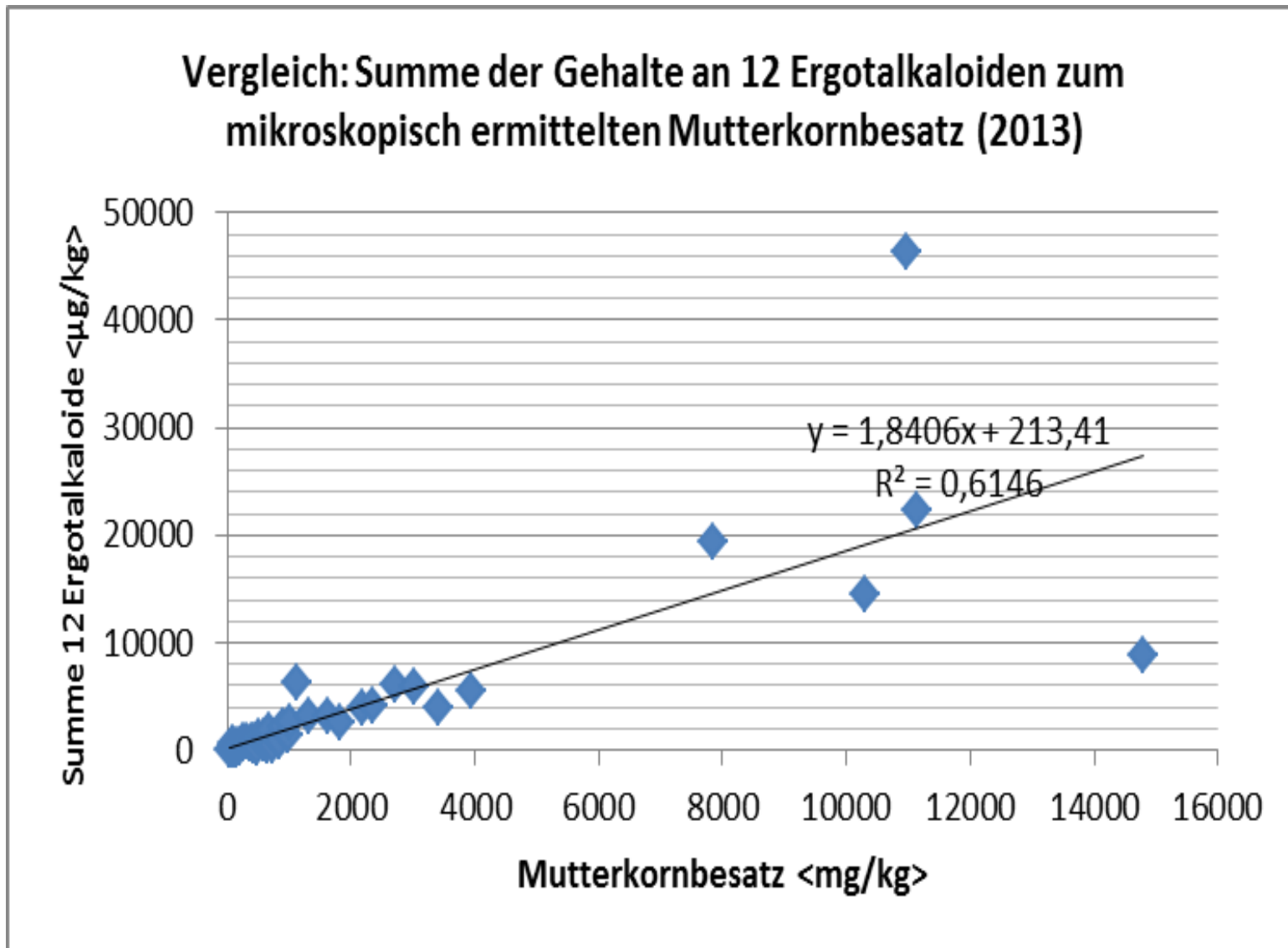


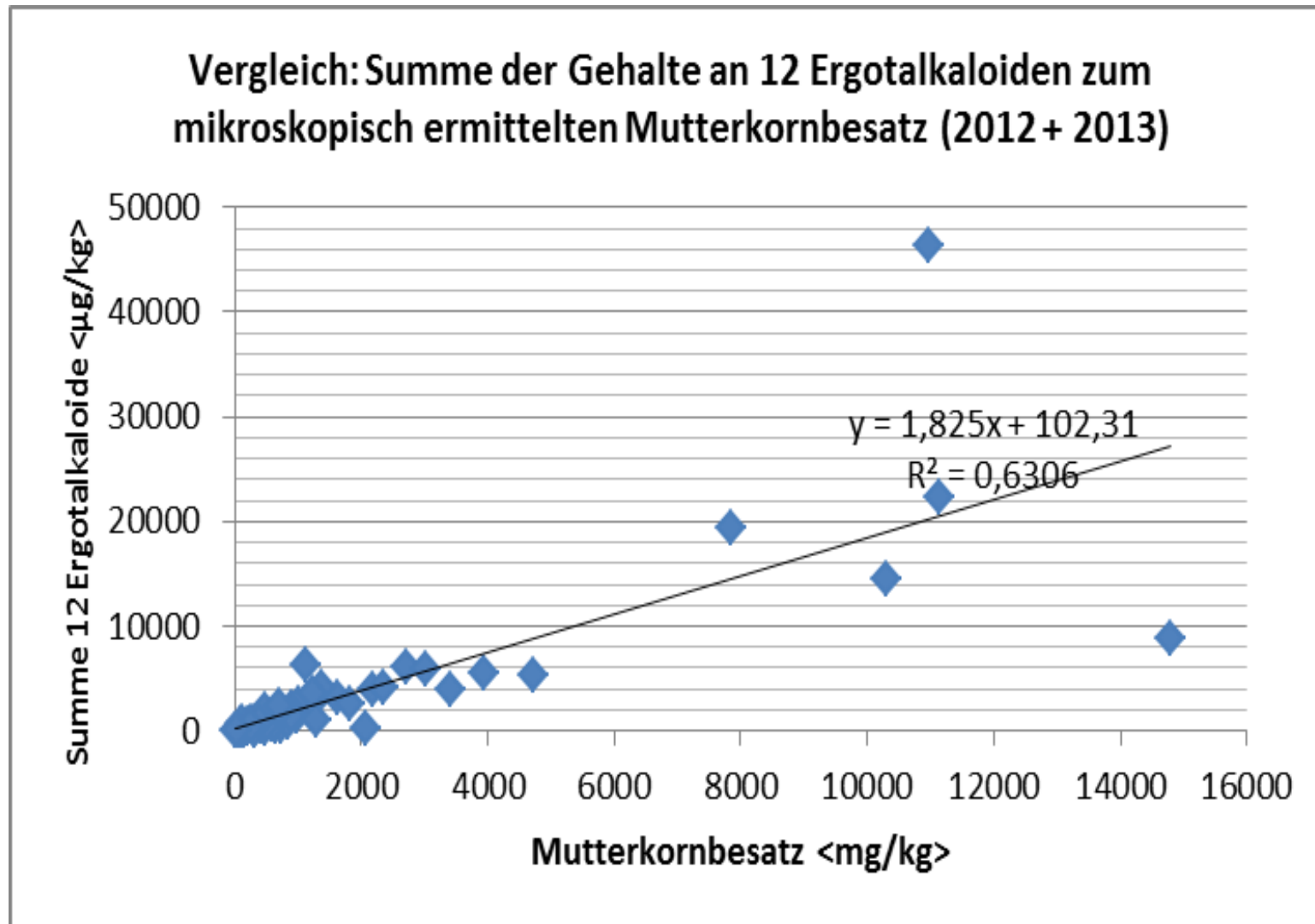
Ergotalkaloide 2013



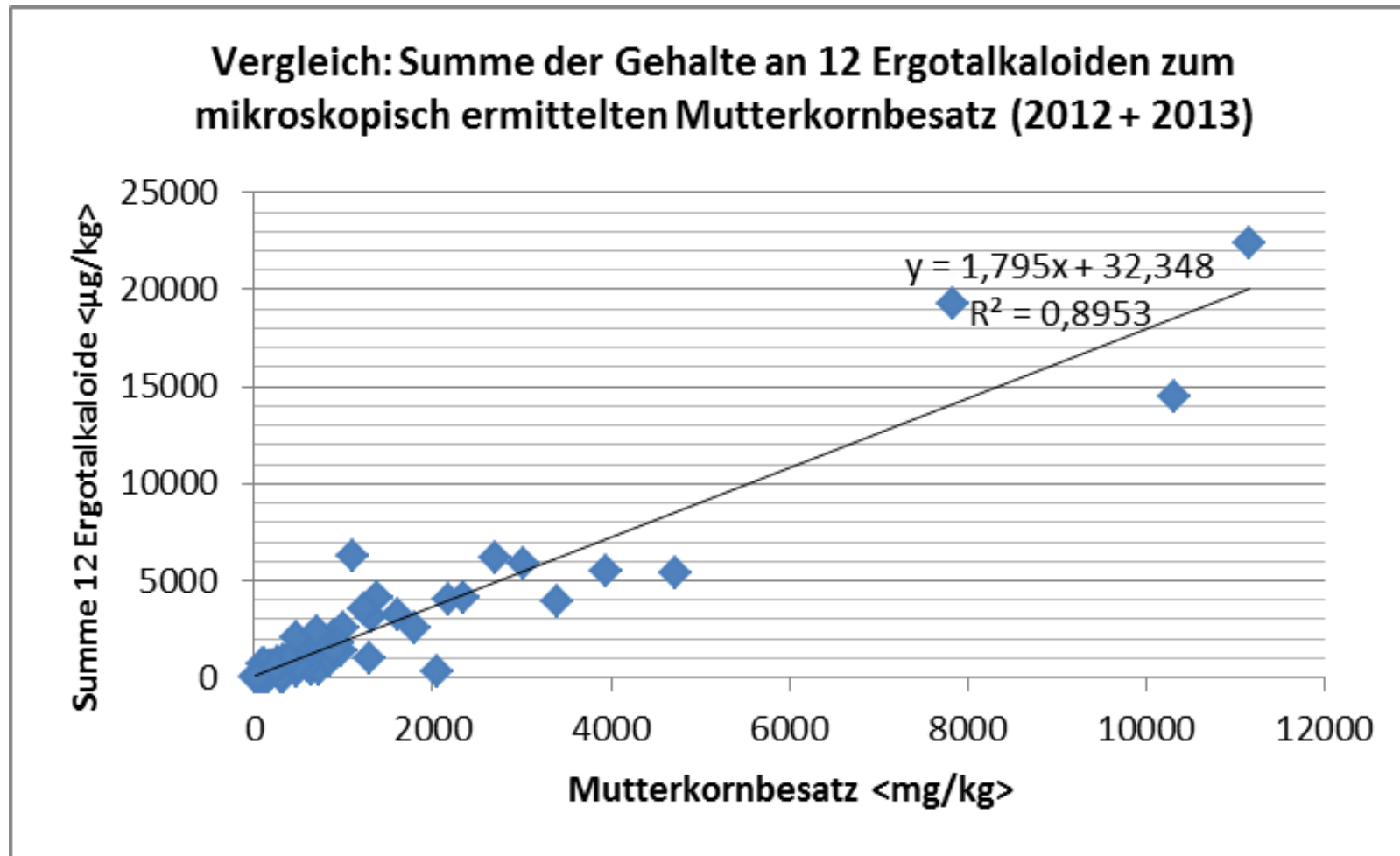
Für beide Jahre weist das Ergotalkaloidmuster bei den Mittelwerten eine hohe Streuung auf, aber verhältnismäßig geringen Streuungen beim Median.







n = 79 (2012: n = 34; 2013: n = 45)



n = 77 (2012: n = 34; 2013: n = 43)

Fehlende x,y-Paare: a) Mutterkornbesatz 10978 mg/kg → Summe 12 Ergotalkaloide 46319 µg/kg
b) Mutterkornbesatz 14798 mg/kg → Summe 12 Ergotalkaloide 8905 µg/kg



Anhand des untersuchten Probenkontingents konnte gezeigt werden, dass die in den einzelnen Roggen- und Triticale-Proben mikroskopisch/gravimetrisch ermittelten Gehalte an Mutterkorn in signifikanter Beziehung (vergl. lineares Bestimmtheitsmaß R^2) zu den jeweiligen Summen der analytisch ermittelten 12 Ergotalkaloid-Gehalte stehen.