

Fachbereich 15 Analytische und Biologische Chemie, Fachbereich 16 Biologie und
Fachbereich 14 Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Über den Blausäuregehalt von Getreide und Getreideprodukten

G. Lehmann, H. D. Zinsmeister, N. Erb und O. Neunhoeffer

Mit 4 Tabellen

(Eingegangen am 15. Juni 1978)

Getreide gehört, obwohl in vielen Ländern durch Änderung der Verzehrgewohnheiten im Verbrauch zurückgegangen, noch immer zu den Grundnahrungsmitteln. Die Weltbevölkerung bezieht 60% aller Kohlenhydrate, 45% des Eiweißes und 9% des Fettes ihrer Nahrung aus Getreideprodukten (1). Welche Bedeutung die bei uns häufigsten Getreidearten für Nahrungs- und Genußzwecke haben, wird aus Tabelle 1 ersichtlich.

Die hervorragende Bedeutung der Getreideerzeugnisse liegt im ernährungswirtschaftlichen und ernährungsphysiologischen Bereich, denn Getreide liefert nicht nur energiereiche Kohlenhydrate und Proteine, sondern stellt auch einen wichtigen Träger von Mineralien, Vitaminen und Ballaststoffen dar (1, 3). Darüber hinaus zeichnet sich Getreide durch gute Lager- und Transportfähigkeit aus.

Während die Hauptinhaltsstoffe der Getreidekörner ausführlich bearbeitet worden sind (3), fehlen bezüglich der sekundären Inhaltsstoffe umfassende Untersuchungen. Es finden sich vereinzelt Berichte über das Vorkommen von phenolischen Verbindungen, Alkaloiden und Saponinen (3, 4) und Blausäure (5, 6). Blausäure ist in den vegetativen Organen der Pflanzen weit verbreitet und kommt hauptsächlich in Form von cyanogenen Glykosiden, den sogenannten Nitrilosiden, vor. Bis heute wurden nahezu 1500 Pflanzenarten aus etwa 150 Familien als cyanogen beschrieben. Unter diesen Pflanzen befinden sich auch solche, die für die menschliche und die Tierernährung von Bedeutung sind. Hierzu wären als Beispiele Hirse, Leinsamen, Maniok, Steinobstprodukte, Kleearten und diverse Futtergräser (4, 6, 7, 8, 9) zu nennen. Jorissen (10) erkannte mit Sorghum (Hirse) erstmalig eine Getreideart als cyanogen; Dunstan und Henry (11) konnten das cyanogene Glykosid aus Sorghum als Dhurrin identifizieren. Etwa zur gleichen Zeit wurde in Maispflanzen ebenfalls ein cyanogenes Glykosid vermutet und unlängst berichteten Elgindi et al. (13) auch bei Gerstenkeimlingen über Cyanogenese. In den letzten Jahren gelang es uns, die Cyanogenese bei Mais- und Gerstenkeimlingen zu bestätigen. Darüber hinaus stellten wir bei *Zea mexicana*, *Tripsacum dactyloides* sowie verschiedenen Arten der Gattungen *Avena* und *Triticum* Cyanogenese fest (unveröffentlicht). Die Struktur des cyanogenen Glykosids von *Avena sativa* ist möglicherweise Linamarin (14). Wenn bisher die Blausäure in Nahrungspflanzen hauptsächlich wegen ihrer

Tab. 1. Verwendung von Weizen, Roggen, Gerste, Hafer und Mais für Nahrungs- und Genußzwecke in der Bundesrepublik Deutschland in 1000 t im Wirtschaftsjahr 1974/75.

[Zahlen aus dem Statistischen Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten 1976 (2)].

Verwendungsart	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Mais
Nahrungsmittel	3753	1035	18	100	386
Branntweinherstellung	83	41	12	-	15
Braumalz	24	-	2213	-	-
Kaffeemittel	-	3	11	-	-
Stärke	-	-	-	-	444

Giftigkeit interessierte (9), so rückte sie bzw. die Nitriloside in jüngster Zeit durch Berichte über ihre chemotherapeutische Wirkung, vor allem bei der Bekämpfung bösartiger Geschwulste und deren Prophylaxe, in den Blickpunkt des Interesses. Die Tatsache, daß bestimmte Bevölkerungstümme auffallend selten maligne Tumoren besitzen, führte Krebs (15) als erster auf deren reichlichen Konsum von Nahrungsmitteln mit einem hohen Gehalt an cyanogenen Glykosiden zurück. Die geringe Anfälligkeit für bösartige Tumoren auf Grund der Aufnahme von Nitrilosiden soll auch für Wildtiere und Schafe (16, 17) zutreffen. Für die in der Nahrung enthaltenen Nitriloside schlägt deshalb Krebs die Bezeichnung „antineoplastisches Vitamin B 17“ vor, basierend unter anderem auf der Hypothese einer Avitaminose als Tumorursache.

Als natürliche Abwehrsubstanzen kämen nach Neunhoeffer (18) insbesondere die cyanogenen Glykoside unserer täglichen Nahrung in Frage. Entsprechend der Tabelle 1 wären dies bei uns die für die Ernährung hauptsächlich verwendeten Getreidearten Weizen und Roggen. Der Autor vermutet, daß der Rückgang des Getreideverzehrs, vor allem in unseren Regionen (Tab. 2), sowie die Ergebnisse züchterischer Maßnahmen nicht ohne therapeutische Auswirkungen geblieben sind.

Für die Wirksamkeit der Nitriloside gibt Neunhoeffer folgende, vereinfacht wiedergegebene Erklärung: Carcinogenes Gewebe zeichnet sich im Gegensatz zu gesunden Zellen durch eine hohe β -Glukosidaseaktivität und einen geringen Rhodanasegehalt aus. Rhodanase vermag die Blausäure durch Anlagerung von Schwefel zu entgiften. In der entarteten Zelle kommt es nun durch β -Glukosidase zur Spaltung des cyanogenen Glykosids unter Freisetzung von Blausäure, die wegen der geringen Rhodanaseaktivität ihre toxische Wirkung entfalten kann.

Tab. 2. Verbrauch an Brotgetreide und Getreideerzeugnissen in kg pro Kopf und Jahr in der Bundesrepublik Deutschland [Zahlen aus Haushofer (19) und statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten 1976 (2)].

Erzeugnis	1950/51	1960/61	1970/71	1974/75
Weizenmehl	61,8	55,5	46,5	47,1
Roggenmehl	35,1	21,8	15,3	14,1
Getreideerzeugnisse	99,1	79,8	66,0	66,8

Tab. 3. Der Blausäuregehalt von reifen Körnern verschiedener Sorten von Weizen, Roggen, Gerste, Mais und Hafer. Die Werte stellen in der Regel Mittelwerte aus mindestens 4 Analysen dar.

Art bzw. Sorte	Blausäuregehalt		Bezugsquelle
	µg/100 g Trockenmasse	µg/1000 Körner	
<i>Triticum aestivum</i> (Saatweizen)			
Colibri (sw)	0,7	0,3	Raiffeisen, Neustadt-Lachen
Janus (sw)	1,1	0,4	Landwirtschaftskammer des Saarlandes, Saarbrücken
Jubilar (ww)	0,8	0,3	" "
Diplomat (ww)	1,1	0,4	" "
<i>Triticum spelta</i> (Spelzweizen)			
Bauländer Spelz (ww)	0,7	0,2	Südd. Saatzucht- und Saatbaugenossenschaft, Waldbrunn
<i>Secale cereale</i> (Roggen)			
Somro (sr)	1,1	0,4	Fa. Lochow-Petkus GmbH, Bergen
Karlshulder (sr)	1,1	0,3	Staatl. Versuchsgüterverwaltung, Freising
Kustro (wr)	0,5	0,2	Landwirtschaftskammer des Saarlandes
Tero (wr)	0,5	0,2	Fa. Lochow-Petkus GmbH
<i>Hordeum vulgare</i> (Gerste)			
Carina (sg)	0,6	0,2	Raiffeisen, Neustadt-Lachen
Asse (sg)	0,7	0,3	" "
Nudinka (sg)	0,6	0,2	Landwirtschaftskammer des Saarlandes
Malta (wg)	0,6	0,4	Ackermann u. Co. Saatzucht, Irlbach
Dura (wg)	0,6	0,4	Saatzuchtgesellschaft Strengs Erben, Uffenheim
<i>Zea mays</i> (Mais)			
Inrafrüh	0,4	0,9	L. C. Nungesser Landw. Samengroßhandl., Darmstadt
Tombrid	0,4	0,7	Kurt Behm GmbH, Hamburg
Amerikanische Einfachkreuzung	0,0	0,0	Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Freising
RX-W 58	0,0	0,0	Asgrow GmbH, Hamburg-Wilhelmsburg
RX 153 W	0,0	0,0	" "

Fortsetzung von Tab. 3

Art bzw. Sorte	Blausäuregehalt		Bezugsquelle
	µg/100 g Trockenmasse	µg/1000 Körner	
Dentmais KWS	0,0	0,0	Kleinwanzlebener Saatzucht A. G., Einbeck
Zwischenform			
Dentmais/Flintmais	0,0	0,0	" "
<i>Avena sativa</i> (Hafer)			
Flämingskrone	0,9	0,2	Raiffeisen, Neustadt-Lachen
Tiger	0,8	0,2	" "
Cäsar	0,7	0,1	Dr. H. Franck, Pflanzenzucht, Oberlimpurg

sw = Sommerweizen
sr = Sommerroggen
sg = Sommergerste

ww = Winterweizen
wr = Winterroggen
wg = Wintergerste

Die von Neunhoeffer postulierte Theorie über die Wirksamkeit der Nitriloside im Zusammenhang mit der Diskussion über das Auftreten bösartiger Erkrankungen in Abhängigkeit vom Wandel unserer Ernährungsgewohnheiten und die Feststellung, daß sich die bisherigen Ergebnisse fast ausschließlich auf die vegetativen Teile der Getreidepflanzen beschränkten, veranlaßten uns zur systematischen Bestimmung des Blausäuregehaltes der Karyopsen der bei uns angebauten Getreidearten und einer Reihe von Getreideprodukten.

Für den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung bedienten wir uns bekannter Verfahren (20, 21), dabei wurde nach folgendem Schema vorgegangen:

1. Freisetzung der Blausäure aus dem Untersuchungsmaterial durch enzymatische (β -Glukosidase) und anschließende kurzzeitige Säurehydrolyse.
2. Abtrennung der Blausäure aus dem Hydrolysat mit Hilfe der Aeration, wobei Luft als Aerationsgas diente.
3. Reaktion der abgespaltenen Blausäure mit 2-Aminobenzoësäure und Pyridin zum Polymethinfarbstoff und dessen Erfassung im Spektralphotometer.
4. Zusätzlicher Nachweis des Cyanids durch die Berliner-Blau-Reaktion.

Die ausgereiften, entspelzten und ungebeizten Körner der meisten untersuchten Sorten von Weizen, Roggen, Gerste, Hafer und Mais erwiesen sich als blausäurehaltig. Im Verlaufe weiterer Untersuchungen ließ sich Blausäure auch in verschiedenen aus den genannten Getreidepflanzen hergestellten Produkten und darüber hinaus in geschälter Hirse und zwei Reisprodukten nachweisen.

Tab. 4. Blausäuregehalt verschiedener Getreideprodukte des Handels.

Produkt	Blausäuregeh. µg/100 g bzw. 100 ml Produkt	Produkt	Blausäuregeh. µg/100 g bzw. 100 ml Produkt	
1. Weizenprodukte			4. Maisprodukte	
Weizenmehl		Maismehl	0,9	
Type 405	0,6	Maisgrieß	0,3	
Weizenvollkorn- schrot Type 1700	0,8	Corn Flakes	0,8	
Weizengrieß	0,7	Popkorn	0,2	
Weizenkleie	0,7	Puffreis	0,2	
Weizenkeime	1,7	5. Haferprodukte		
Weizenmalzmehl	1,0	Haferflocken, kernige	1,5	
Teigwaren	0,3	Haferflocken, Schmelzflocken	1,0	
Weißbrot	1,0	Hafermehl	0,5	
Grünkernschrot	1,9	Hafersaft		
Grünkernmehl	45,0	(aus Blättern)	1,5	
2. Roggenprodukte			6. Reisprodukte	
Roggenmehl		Reis, poliert	0,0	
Type 1150	0,2	Reis, parboiled	0,1	
Roggenvollkorn- schrot Type 1800	0,3	Naturreis, Langkorn	0,0	
Roggenbrot	0,26	Vollreisflocken	0,9	
3. Gerstenprodukte			Reiswein	0,0
Gerstengraupen	0,4	7. Hirseprodukte		
Gerstengrütze	0,3	Hirse, geschält	0,6	
Bier	0,7			

Wie die in den Tabellen 3 und 4 dargelegten Ergebnisse zeigen, handelt es sich im allgemeinen sowohl bei den Karyopsen als auch bei den meisten Verarbeitungsprodukten um sehr geringe Blausäuremengen. Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen lagen die Werte zwischen 0,1 und 2,6 µg Blausäure/100 g Trockenmasse bzw. Produkt. Ein relativ hoher Blausäuregehalt mit 45 µg/100 g Produkt war im Grünkernmehl, das aus unreifen Körnern von *Triticum spelta* (Dinkel) hergestellt wird, festzustellen. Wie aus früher durchgeföhrten Bestimmungen hervorgeht, können die Blausäuregehalte von Karyopsen offensichtlich erheblich schwanken; so fanden wir beispielsweise für Karyopsen von *Triticum spelta* (Bauländer Spelz) Blausäurewerte bis zu 5,8 µg und für *Avena sativa* (Flämingskrone) bis zu 3,5 µg/100 g Trockenmasse. Dafür sind möglicherweise das Erntejahr, die Lagerungsdauer, das Anbaugebiet und andere Faktoren verantwortlich. Das gleiche trifft wahrscheinlich auch für Getreideprodukte verschiedener Herkunft zu. Bei *Zea mays* finden sich auch einige Sorten mit blausäurefreien Karyopsen. Ein ähnlicher Sachverhalt scheint auch bei *Oryza sativa* vorzuliegen, da einerseits „Reis parboiled“ und Vollreisflocken Blausäure enthielten, während der untersuchte Naturreis blausäurefrei war.

Die in den Getreidekörnern und daraus hergestellten Produkten aufgeföndene Blausäure nach der kombinierten Hydrolyse stammt mit großer

Wahrscheinlichkeit aus cyanogenen Glykosiden. Für das Vorhandensein von Nitrilosiden spricht, daß solche in Blättern der Keimpflanzen von Weizen, Hafer, Gerste und Mais von uns bereits isoliert werden konnten. Über deren Struktur und Details der zur Blausäurebestimmung angewandten Verfahren sowie über dabei auftretende Störfaktoren wird an anderer Stelle berichtet. Die Tatsache, daß Blausäure in vielen Getreidearten und Getreideprodukten vorhanden ist, aber die letale Dosis von 2-2,3 mg/kg Körpergewicht chemisch gebundener Blausäure auch bei überhöhtem Genuss von Zerealien unmöglich erreicht werden könnte, vermag die Bedeutung des Getreides und der Getreideerzeugnisse über den Bereich der Ernährung hinaus zu erweitern, sofern sich die vermutete therapeutische Wirkung von Blausäureglykosiden bestätigen läßt [22].

Herrn Prof. Dr. A. Nahrstedt, Braunschweig, danken wir für wertvolle methodische Hinweise, den Herren Prof. Dr. Dr. K. Lang, Bad Krozingen, und Prof. Dr. R. Hegnauer, Leiden, Niederlande, für aufschlußreiche Diskussionen, Fr. Studienreferendarin M.-A. Blaß, Fr. Studienreferendarin Ch. Schreiner und Fr. Studienreferendarin M. Gracher für die sorgfältige Ausführung der Analysen. Dem Fonds der chemischen Industrie sind wir für die gewährte Unterstützung und der Fa. Juchem, Eppelborn, für die Überlassung von Mehlproben und Getreideprodukten sowie Raiffeisen, Neustadt-Lachen, und der Landwirtschaftskammer des Saarlandes für diverses Saatgut zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals über eine systematische Untersuchung von Getreidekörnern und Getreideerzeugnissen auf ihren Gehalt an Blausäure berichtet. Von 24 untersuchten Weizen-, Roggen-, Gerste-, Mais- und Hafersorten konnte bei 19 in den Karyopsen Blausäure nachgewiesen werden, gleiches gilt für 28 von 31 Getreideprodukten. Der Blausäuregehalt bewegte sich zwischen 0,1 und 45 µg/100 g Trockenmasse bzw. Produkt.

Summary

In the above paper for the first time a systematic study of the amount of hydrocyanic acid in grains and cereal products is reported. Among 24 analysed wheat, rye, maize and oats types, the presence of hydrocyanic acid could be identified in 19 cases in their Karyopses. Similar is the result with 28 among 31 analysed cereal products. The content of hydrocyanic acid lies between 0.1 and 45 µg/100 gr dried mass.

Herrn Prof. Dr. Dr. K. Lang zum 80. Geburtstag gewidmet.

Literatur

1. Wirths, W., Lebensmittel in ernährungsphysiologischer Bedeutung. 2. Aufl., (Paderborn 1977). - 2. Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Landwirtschaftsverlag, Münster - Hiltrup 1976. - 3. Schormüller, J., Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 2. Aufl. (Berlin-Heidelberg-New York 1974). - 4. Hegnauer, R., Chemotaxonomie der Pflanzen. VI Bde. (Basel-Stuttgart 1962-1973). - 5. Oke, O. L., Chemical studies on some Nigerian cereals. Cereal Chem. **42**, 299-302 (1965). - 6. Quisumbing, E., Medicinal plants of the Philippines, Techn. Bull. **16**, Manila 1951. - 7. Eyjólfsson, R., Cyanogenic glycosides in nature. Chemistry and distribution. A review. Diss. (Kopenhagen 1967). - 8. Navarro, M. D., B. Q. Guevara, A. C. Santos, Nitrilosidecontaining foods and their possible effects on health and nutrition. J. Philipp. Med. Assoc. **52**, 357-372 (1976). - 9. Seigler, D. S.,

The naturally occurring cyanogenic glycosides. Progr. Phytochem. Vol. 4. (Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt 1977). - 10. *Jorissen, A.*, Recherches sur la production de l'acide cyanohydrique dans le règne végétal. Bull. Acad. roy. Sci. Belg. **8**, 256-258 (1884). - 11. *Dunstan, W. R., T. A. Henry*, Cyanogenesis in plants. Part II. The great millet Sorghum vulgare. Philosoph. Transact. Roy. Soc. London. Series A **199**, 399-410 (1902). - 12. *Brünnich, J. C.*, Hydrocyanic acid in fodder-plants. J. Chem. Soc. Transact. **83**, 788-796 (1903). - 13. *Elgindi, J., M. A. Raafat, K. S. Mishriky*, Hydrogen cyanide content in some foddercrops used in feeding animal. U. A. R. J. Animal Prod. Cairo **10**, 279-287 (1970). - 14. *Abicht, M.*, Beitrag zur Analytik des cyanogenen Glukosids in der Gattung Avena. Diss. (Saarbrücken 1976). - 15. *Krebs, E. T.*, The Nitrilosides (Vit. B 17), their nature, occurrence and metabolic significance. J. Appl. Nutr. **22**, 73-83 (1970). - 16. *Nieper, H. A.*, Therapie der Krebskrankheit mit Amygdalin. BUG 1971/1. - 17. *Reitnauer, P. G.*, Mandelsäurenitril-Glykoside in Krebsforschung und Krebstherapie. Arzneim.-Forschg. **22**, 1347-1361 (1972). - 18. *Neunhoeffer, O., M. Abicht*, Krebsverhütung durch Nahrungbestandteile und ihre Beziehung zu therapeutischen Maßnahmen. Der dttsch. Apotheker **26**, 156-161 (1974). - 19. *Haushofer, H.*, Die Agrarwirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland. BLV München 1974. - 20. *Seifert, P.*, Blausäureverbindungen, in: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse. Bd. 4, Hrg. *K. Peach* und *M. V. Tracey* (Berlin 1955). - 21. *Nahrstedt, A.*, Ersatz carcinogener und allergener Amine in der Cyanidbestimmung nach Aldridge. Dtsch. Apoth. Ztg. **117**, 1357-1359 (1977). - 22. *Nahrstedt, A.*, Mandelsäurenitrilglykoside in der Krebstherapie. Dtsch. Apoth. Ztg. **118**, 1105-1107 (1978).

Für die Autoren:

Prof. Dr. *Günter Lehmann*, FR 15,4 Ernährungs- und Haushaltswissenschaften im Fachbereich 15, Analytische und Biologische Chemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken

Prof. Dr. *H. D. Zinsmeister*, FR 16,1 Botanik im Fachbereich 16, Biologie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken