

Cyanogene Glykoside als chemischer Fraßschutz bei Nahrungspflanzen

Giftige Nahrungspflanzen

SUSANNE BICKEL



Mandelblüte.
Foto: Reinhold Geiger.

Es gibt etliche Pflanzenarten, die wir als Nahrungspflanzen züchten, die aber trotzdem giftig sind. Nicht jedes Gift kann man einfach wegzüchten, und manchmal wäre das auch nicht optimal, denn Pflanzen schützen sich dadurch vor Mikroorganismen und anderen Fraßfeinden. Bei den Menschen haben sie damit aber häufig keinen Erfolg.

Nahrungspflanzen und Gift – das widerspricht sich eigentlich, sollte man denken. Da Pflanzen sich aber nicht fortbewegen können, haben sie zahlreiche Strategien entwickelt, sich gegen Fressfeinde zu verteidigen. Sie müssen sich nicht nur gegen Mikroben verteidigen, sondern auch gegen Pilze und fast 300.000 pflanzenfressende Insektenarten. Dazu kommen etwa 5000 pflanzenfressende Säugetiere, die eine große Biomasse an Pflanzen benötigen. Viele Pflanzen verteidigen sich durch anatomische Besonderheiten wie Dornen, Stacheln oder Brennhaare. Weitaus bedeutsamer ist allerdings die Verteidigung durch

komplexe chemische Stoffe, die giftig und scharf oder bitter sein können. Manche Pflanzen bedienen sich einer Art chemischer Bombe, die erst losgeht, wenn die Pflanze verletzt, also von Tieren oder Mikroorganismen angefressen oder von uns Menschen verarbeitet wird. Zahlreiche von uns Menschen als Nahrung genutzte Pflanzen enthalten so eine chemische Falle, die bei falscher Verwendung der Pflanzen zu Vergiftungen oder sogar zum Tode führen kann. Das weitaus gefährlichste Gift liefern die so genannten cyanogenen Glykoside, die beim Verzehr von entsprechenden Pflanzenteilen Blausäure freisetzen. Diese stark giftige Verbindung findet man nicht nur in den Samen unserer Rosengewächse, zu denen Apfel, Pflaume, Mandel, Pfirsich und Aprikose gehören, sondern auch in Weltwirtschaftspflanzen wie Maniok, Sorghum, Yams und Zuckerrohr. Am Beispiel einiger Pflanzen soll dieser chemische Fraßschutz erläutert werden.

Bittersüße Mandeln

Jeder kennt bittere Mandeln, die ab und zu in einer Menge von süßen Mandeln vorkommen und einem das Naschen verderben können. Wodurch werden diese Mandeln so bitter, und was macht sie giftig? Mandeln sind die Samen im Steinkern der Mandel Frucht. Der Mandelbaum (*Prunus dulcis* (Mill.) var. *dulcis* und var. *amara*, syn. *Amygdalus communis* (L.), Abbildung 1) liefert ledrige Früchte, von denen man die Fruchthülle nicht verwenden kann, sondern nur den Samen des Steinkerns, der dazu, wie bei den echten Nüssen, geknackt werden muss. Daher werden Mandeln im Handel auch zu den „Nussfrüchten“ gezählt, obwohl es sich botanisch um Steinfrüchte handelt. Der Mandelbaum gehört zur Familie der Rosengewächse (Rosaceae) und ist ein naher Verwandter des Pfirsichbaumes. Er ähnelt ihm in der Wuchsform, in seinen Blättern und in der Größe. Rosaceensamen sind in der Regel giftig; in ihnen befindet sich mehr oder weniger stark ausgeprägt eine bittere Substanz, das Amygdalin, das zu den cyanogenen Glykosiden (Abbildung 2) gehört und beim Zerkauen Blausäure, ein starkes Gift, freisetzt. Amygdalin findet man in Aprikosen-, Pfirsich- und Bittermandelkernen. Die „süßen“ Mandeln machen diesbezüglich eine Ausnahme, da sie nur ganz geringfügige Mengen an Amygdalin enthalten [1].

Der Mandelbaum stammt wahrscheinlich ursprünglich aus Südwestasien, wo er auch heute noch vorkommt. Je

Die mit einem grünen Pfeil markierten Begriffe werden im Glossar auf Seite 278 erklärt.



ABB. 1 Blühender Mandelbaum an der südlichen Weinstraße. Foto: Stefanie Pappon, Birkweiler.

nach Gehalt an Bittermandelöl unterscheidet man die Variation *amara* (lat. = bitter) von der Variation *dulcis* (lat. = süß). Von alters her ist der Mandelbaum eine Kulturpflanze des östlichen Mittelmeerraumes. Seine natürlichen Standorte sind Gebüsche an steinigten Hängen in höheren Lagen; er benötigt reichlich Sonne. Wildvorkommen gibt es in Griechenland, der Türkei und in Südkasien bis nach Usbekistan, allerdings lassen sich verwilderte Vorkommen schlecht von echten Wildarten unterscheiden. Mediterranes Klima mit warmen, langen und trockenen Sommern sowie milden, kurzen und feuchten Wintern mit wenig Frost bekommt dem Mandelbaum gut. Die optimale Temperatur für das Wachstum liegt zwischen 15 und 30 °C [2]. Mandelbaumblätter sind lanzettlich und spitz (Abbildung 3). Der höchstens 10 m hohe Baum treibt im zeitigen Frühjahr fünfzählige, weiße bis zartrosafarbene Blüten (Abbildung 4) mit mittelständigem Fruchtknoten aus. Die Blüte erfolgt vor dem Austrieb der Blätter. Die grüne Steinfrucht erreicht die Größe einer Aprikose und ist wie der Pfirsich samtig behaart. Das Meso- und Exokarp (die äußeren Hüllschichten der Frucht) sind allerdings faserig und ungenießbar, sie platzen bei der Reife an der Verwachsungsnaht auf (Abbildung 3). Das verholzte Endokarp, der Steinkern, ist sehr hart und muss geknackt werden, um den Samen zu gewinnen. Der Same besteht aus zwei Keimblättern mit dem winzigen Embryo, die von der braunen Samenschale umgeben sind. Die Reservestoffe (hauptsächlich fettes Öl und Stärke) befinden sich in den beiden Speicherkeimblättern, die wir als Mandel oder Mandelkern bezeichnen.

Verwendung von Mandeln

Mandelkerne eignen sich aufgrund ihres Aromastoffes Benzaldehyd besonders gut zur Verarbeitung zu Süßig-

ABB. 2 | CYANOGENE GLYKOSIDE

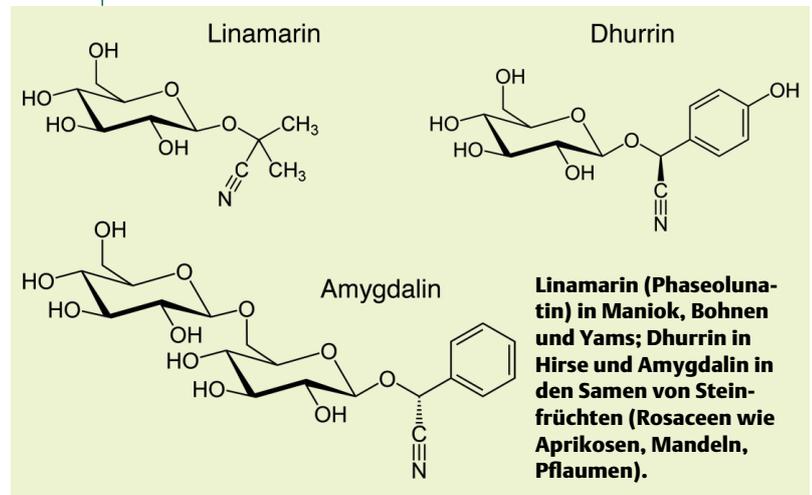


ABB. 3 Mandelfrucht mit aufgeplatzter Samenhülle (Meso- und Exokarp) und offengelegtem Steinkern.



ABB. 4 Eine typische fünfzählige Blüte der süddeutschen Krachmandel (*Prunus dulcis* var. *fragilis*). Krachmandeln haben besonders fragile Schalen, die leicht zu knacken sind. Foto: Reinhold Geiger.

IN KÜRZE

- Zur **Abwehr von Fraßfeinden** haben zahlreiche Pflanzen chemische „Bomben“ entwickelt, die zünden, sobald pflanzliches Gewebe verletzt wird.
- In etlichen Pflanzen, die wir als Nahrungspflanzen nutzen, entsteht aus einem cyanogenen Glykosid bei dem Zusammentreffen mit einem entsprechenden Enzym **giftige Blausäure** (Cyanwasserstoff), die die Zellatmung hemmt.
- In Rosaceensamen (Mandel, Aprikose, Pfirsich, Apfel u. a. m.) ist das **cyanogene Glykosid Amygdalin** enthalten. Bittere Mandeln enthalten besonders viel Amygdalin.
- Bittermandelöl wird heute aus entgifteten **Aprikosen- und Pfirsichkernen** gewonnen, da diese in der Lebensmittelindustrie als Abfall anfallen.
- Die Weltwirtschaftspflanze **Sorghum** enthält das **Glykosid Dhurrin** in allen grünen Teilen; getrocknet oder siliert wird die Grünmasse problemlos als Grünfutter verwendet. Die Samen der Sorghumhirse sind frei von Giftvorstufen.
- **Maniok** gehört zu den Hauptnahrungsmitteln der ärmeren Bevölkerung Afrikas. Es enthält das **Glykosid Linamarin**, dessen Menge nicht genetisch vorgegeben, sondern durch Umweltbedingungen beeinflusst ist.
- Der größte Teil der Blausäure wird durch die Bearbeitungsmethoden (Trocknen, Fermentieren, Kochen) entfernt; trotzdem kommt es gelegentlich zu **schweren Vergiftungen** und häufiger zu chronischen Vergiftungen.
- Es gibt **gentechnische Ansätze**, das Linamarin in den Knollen schneller abbaubar zu machen.



ABB. 5 Dreierlei Süßigkeiten aus Mandeln: Marzipan (links), Nougat de Montélimar (Frankreich, mitte), Turrón aus der Region Alicante (Spanien, links). Abbildungen: stockphoto-graf, stock.adobe.com (links), Brad Pict, stock.adobe.com (mitte), S. Bickel (rechts).

keiten oder Gebäck. Sie enthalten etwa 54 Prozent fettes Öl, das zu 77 Prozent aus Ölsäure und zu 20 Prozent aus Linolsäure besteht. Mandelöl wird für pharmazeutische Zwecke in Hautpflegemitteln und zur Produktion von Süßwaren wie Marzipan verwendet. Gemahlene Mandeln werden zu Backwaren wie Makronen und Mandelhörnchen verarbeitet. Mandelspezialitäten gibt es z. B. in Südfrankreich und Spanien, also in Regionen, in denen Mandeln in Plantagen kultiviert werden [2]. In Südfrankreich (Montélimar) wird z. B. das „Nougat de Montélimar“ hergestellt, in Spanien (Jijona) das „Turrón“; beide Süßigkeiten bestehen in der Hauptsache aus Mandeln und Honig. Die Rezepturen stammen noch von den Arabern (Abbildung 5).

Marzipan stammt wahrscheinlich aus Persien. Es war zunächst sehr kostbar, da es aus Rohrzucker und Mandeln bestand. Erst als Zucker aus Zuckerrüben gewonnen wurde, konnten einfache Bürger sich Marzipan gönnen. Es gibt zahlreiche Erklärungen für die Herkunft des Namens „Marzipan“. Die einfachste ist wohl Brot (pane) des Markus (Venedig). In Venedig wurde Marzipan schon im 13. Jhd. als Marzapane erwähnt. Das Grundrezept für die Marzipanrohmasse ist einfach: Die Mandeln werden gebrüht und von der Haut befreit, anschließend fein zerkleinert und mit Zucker vermischt. Diese Masse wird leicht geröstet und noch einmal mit Puderzucker vermischt. Die Wertigkeit des Marzipans ergibt sich aus dem Verhältnis von Mandelmasse zu Zucker. Nach dem deutschen Lebensmittelrecht muss die Rohmasse zu mindestens 48 Prozent aus Mandeln bestehen und darf höchstens 35 Prozent Zucker und 17 Prozent Wasser enthalten. Für Marzipanprodukte gilt: Einfaches Marzipan muss mindestens 50 Prozent Rohmasse enthalten, Edelmarzipan mindestens 70 Prozent [3, 4]. Außerdem gibt es zahlreiche Geschmacksvarianten mit Alkohol, Früchten oder Gewürzen.

Als Ersatz für das edle Marzipan wird häufig das billigere Persipan verwendet. Das Kunstwort „Persipan“ lässt sich vom lateinischen Wort für Pfirsich „persicus“ ableiten, und dadurch wird schon im Wortlaut die Ähnlichkeit mit Marzipan erkennbar. Persipan entsteht aus Aprikosen- oder Pfirsichkernen, die in der Lebensmittelindustrie in großen Mengen als Abfallprodukt anfallen. Persipan schmeckt sehr ähnlich, sogar etwas kräftiger als Marzipan.

Der Kernmasse wird allerdings zuerst das Amygdalin entzogen, damit keine giftige Blausäure entstehen kann. Im Handel müssen Produkte, die Persipan statt wie üblich Marzipan enthalten, gekennzeichnet werden, so etwa der beliebte Weihnachtsstollen.

Damit Persipan von Marzipan unterschieden werden kann, sollte in Persipan eine geringe Menge Stärke verarbeitet werden. Dadurch kann die Lebensmittelchemie mit einem schnellen Iod-Stärke-Test nachweisen,

dass Persipan verwendet wurde. Weitere Methoden zur Unterscheidung sind die ▶ PCR-Methode, in der die Gene der in der Masse verbliebenen Zellen ausgelesen werden sowie die ▶ Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC = high performance liquid chromatography) der fettigen Öle aus der jeweiligen Rohmasse. Marzipan enthält darin nämlich fast ausschließlich α -Tocopherol (Vitamin E), Persipan überwiegend γ -Tocopherol [5].

Die chemische Falle

In bitteren Mandeln ist das bitter schmeckende Blausäureglykosid Amygdalin (Abbildung 2) enthalten, das bis zu 8 Prozent des essbaren Anteils ausmachen kann. *Prunus dulcis* var. *dulcis*, die süße Mandel ist eine amygdalinarme Mutante der bitteren Mandel (*Prunus dulcis* var. *amara*). Auch unter süßen Mandeln findet sich immer ein kleiner Anteil an bitteren. Das intakte Glykosid ist nicht giftig, es kommt aber beim Essen durch Zerkauen der Mandeln mit dem in den Mandeln selber anwesenden Enzym Emulsin zusammen und wird dadurch in seinen Zuckeranteil (Gentiobiose) und sein Aglykon (Nichtzuckeranteil = Mandelsäurenitril) gespalten. Mandelsäurenitril zerfällt im Magen in den Aromastoff Benzaldehyd und giftige Blausäure (HCN = Cyanwasserstoff). Die Blausäure gelangt dann in die Körperzellen. Blausäure ist sehr giftig – sie hemmt die Zellatmung, führt also zu Sauerstoffmangel und damit zum „Blauwerden“ des Gesichts. Die Pflanze hat diese Strategie entwickelt, um ihre jungen Keimlinge vor Fressfeinden zu schützen. Bei einem Erwachsenen sind 60 bittere Mandeln tödlich, bei einem Kind bereits 5 bis 10. Unbehandeltes Bittermandelöl ist gefährlicher als die Mandeln selber, hier können 10 Tropfen bereits tödlich wirken. Das Ausmaß der Vergiftung lässt sich nicht vorhersagen, da die Toleranz in Bezug auf Blausäure sehr verschieden sein kann.

Käufliches Bittermandelöl für die Verwendung in Lebensmitteln besteht heute allerdings zu 90 Prozent aus Benzaldehyd, dem typischen Bittermandelaromastoff und enthält keine Blausäure mehr, da diese nach ihrer enzymatischen Abspaltung durch Ausschütteln mit Kalkmilch und Eisensulfat als Eisensalz der Blausäure (Calciumhexacyanoferrat II) ausgefällt wird. Dieses wird dann durch Wasserdampfdestillation entfernt [6]. Bittermandelöl zur Aroma-

tisierung von Speisen und Parfümen wird heute kaum noch aus bitteren Mandeln gewonnen, sondern aus Pfirsich- und Aprikosenkernen, die in der Lebensmittelindustrie anfallen. Auch in ihnen ist das Amygdalin enthalten. Bittermandelöl erhält man durch Wasserdampfdestillation des entölten Presskuchens der Aprikosen- oder Pfirsichkerne. Anschließend muss das Destillat vom cyanogenen Amygdalin befreit werden. Es gibt noch eine Reihe weiterer Nahrungspflanzen, die jeweils ein Blausäureglykosid in hoher Konzentration enthalten. In Tabelle 1 sind einige Nahrungspflanzen und deren Blausäuregehalt aufgelistet. Bekannt sind außer dem Amygdalin aus bitteren Mandeln, das Phaseolunatin (= Linamarin) aus Bohnen, Yams und Maniok sowie Dhurrin aus der Hirse.

Vielseitiges Getreide

Sorghumhirse (Kaffernkorn, *Sorghum bicolor* (L.) Moench) gehört wie auch Mais und Zuckerrohr zu den Süßgräsern (Poaceae). Sie ist eine der wichtigsten Getreidepflanzen der Tropen und Subtropen. Auch innerhalb Europas wird sie zum Teil schon anstelle von Mais angebaut. Heimat der Sorghumhirsen ist Äquatorialafrika, wo die verwandten Wildarten vorkommen. Wahrscheinlich erfolgten die ersten Schritte der Domestikation in Äthiopien. Von dort aus hat sich die Sorghumhirse schon früh nach Indien und in den Mittelmeerraum ausgebreitet. In den USA wurde aus dem „Primitivgetreide“ eine der weltweit wichtigsten Futterpflanzen gezüchtet [8]. Sorghumhirse ist wie der Mais eine C4-Pflanze, die auch im Aussehen stark an ihn erinnert. Ihre bandförmigen Blätter sind denen des Mais ähnlich (Abbildung 6). Ihre markgefüllten Halme bestocken sich an der Basis, werden 4 bis 5 m hoch und tragen endständige, aufrechtstehende Rispen als Fruchtstände. Diese können bis zu 60 cm lang sein, wobei

TAB 1. GEHALT AN BLAUSÄURE IN VERSCHIEDENEN PFLANZEN

Pflanze	Pflanzenteile	Blausäuregehalt (mg/100g)
Bittere Mandel	Samen	250
Sorghumhirse (Sorghum)	Ganze Pflanze	250
Maniok (Cassava)	Getrocknete Wurzelrinde	245
	Ganze Wurzel	55
	Stamm	113
Bambus	Sprossspitzen	800
	Junger Stamm	300
Limabohne (Mondbohne), gefärbte Java-Varietät	Samen	312
Weißer amerikanische Varietät	Samen	10

(nach Lindner [7])

jedes Ästchen zwei Ährchen trägt. Die ► Karyopsen sind 4–5 mm dick und rund. Die Farbe der Spelzen variiert von weiß über gelbbraun bis zu schwarzrot. Die Samen der Sorghumhirse (Abbildung 7) müssen vor der Verwendung von ihrer dicken Fruchtschale befreit werden [2].

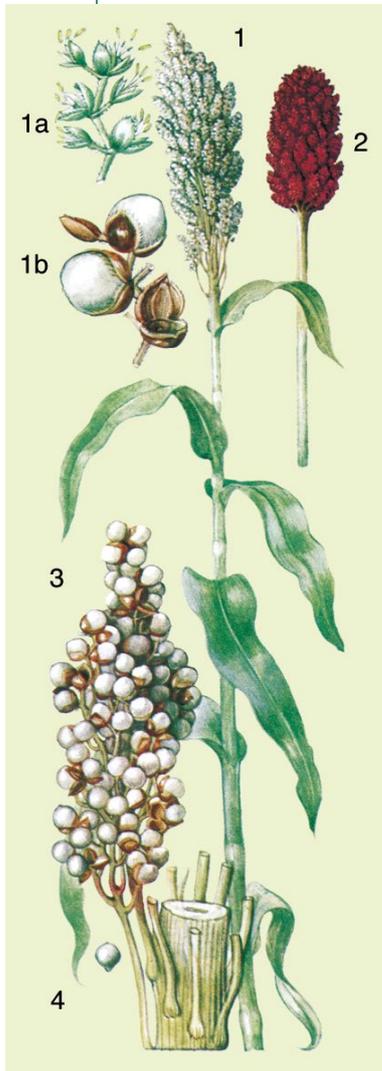
Anbau und Ernte

Die Weltproduktion an Sorghumhirse betrug 2019 fast 60 Mio. Tonnen, wobei die Hälfte davon in Afrika produziert wurde, davon allein 6 Mio. t in Nigeria und 5 Mio. t in Äthiopien. Damit gehört Sorghumhirse zu den Weltwirtschaftspflanzen (Tabelle 2). Aufgrund der extremen Düreresistenz ist der Anbau auch in sehr trockenen Gebieten möglich. In den amerikanischen Staaten wurde der Hirseanbau nach einem Hoch zum Ende des letzten Jahrhunderts bis heute wieder reduziert, während die afrikanischen Staaten (z. B. Nigeria und der Sudan) ihre Produktion stark erhöhten. Alle Hirsen sind wärmebedürftig und können keinen Frost vertragen. Als Bewohner der Tropen



ABB. 6 Sorghumhirse auf dem Versuchsfeld der Wissenschaftsscheune (MPIP Köln). Rechts eine Ähre in der Vergrößerung.

**ABB. 7 | HIRSEPFLANZEN IM
DETAIL**



1: Weiß-begrannte Hirse, 2: Rot-begrannte Hirse, 1a: Ährchen mit Blüten, 1b: Ährchen mit Samen, 3: Detail des Halmes und 4: Detail der Samen. (nach: The Oxford Book of Food Plants [9], verändert).

und Subtropen sind sie Kurztagspflanzen mit kurzer Vegetationsdauer (zwischen 3 und 7 Monaten). Die Temperaturminima der Keimung liegen zwischen 8 und 10 °C. Optimale Temperaturen für das Wachstum liegen zwischen 25 und 40 °C. Auch der C₄-Photosynthesestoffwechsel weist die Sorghumhirse als Pflanze aus, die an hohe Temperaturen angepasst ist. In der Trockenzeit können Hirsen ihre Transpirationsrate zusätzlich reduzieren, allerdings kommt es unter diesen Bedingungen nicht zu sehr hohen Erträgen. Sorghumhirse wird meist einjährig angebaut, obwohl einige Sorten mehrjährig genutzt werden können. Der Nachteil dieser Methode liegt aber in der vermehrten Ausbreitung von Schädlingen und Krankheiten. Sorghumhirse wird maschinell gesät, wobei die Samen ungefähr 4 cm tief in den Boden gelegt werden. Die Ernte bei Vollreife, wenn die Halme noch grün sind, erfolgt meistens von Hand. In den USA werden Zwergsorten auch mit Mähreschern geerntet.

Züchtung und Biotechnologie

Sorghumhirsens wurden für die Korn- und Grünfuttengewinnung über die Hybridzüchtung optimiert. Mittlerweile sind die gezüchteten Hirsensorten den herkömmlichen deutlich überlegen. Aus über 3 m hohen Arten konnten z. B. frühreife Zwergformen (unter 1 m) gezüchtet werden, die sehr standfest sind und mit dem Mährescher geerntet werden können [8]. Für die gemäßigten Breiten stehen mittlerweile kältetolerante Sor-

ten, die im Langtag angebaut werden können, zur Verfügung. Zuchtziele sind heute proteinreiche Linien mit hohem Anteil an essentiellen Aminosäuren, die helfen sollen, dem Proteinmangel in Entwicklungsländern vorzubeugen. Für die Grünfuttengewinnung sind hohe und trotzdem standfeste Pflanzen von Bedeutung. Hier ist es ein Zuchtziel, hohe Protein- und Zuckeranteile in der Grünmasse zu erhalten. Ferner möchte man das Glykosid Dhurrien (Abbildung 2), das in den grünen Pflanzenteilen vorkommt, verringern, da es durch Hydrolyse Blausäure freisetzt (Abbildung 8). In den grünen Teilen der Sorghumhirse kommen zwei in diesem Zusammenhang wichtige Enzyme vor. Das eine ist eine β -Glukosidase, die Zuckerreste aus Verbindungen abspalten kann, und das andere ist eine

Hydroxynitrilase, die Cyanwasserstoff (Blausäure) von der cyanogenen Substanz abtrennt. Dhurrien befindet sich in den Vakuolen der Epidermiszellen der grünen Pflanzenteile. Werden die Zellen zerstört, kommen Enzyme und Vorstufen zusammen, und die chemische Bombe wird gezündet: Je nach Ausgangssubstanz entsteht ein Benzaldehyd oder Aceton (Keton). Durch Trocknung (Heu) und Vergärung (Silage) der Grünmasse werden Schäden bei den Tieren vermieden. In den USA (Nebraska) und in Australien (Queensland) wurde die Hirse in gentechnischen Ansätzen so verändert, dass die Pflanzen einen höheren Proteingehalt, eine besser Proteinverdaulichkeit und größere Körner aufwiesen. Die gentechnisch veränderte Hirse wurde bereits im Freiland getestet [10].

Verwendung von Hirsens

Ernährungsphysiologisch betrachtet sind die Samen der Sorghumhirse ein wertvolles Nahrungsmittel. Sie enthalten neben 60 bis 75 Prozent Kohlenhydraten 8 bis 14 Prozent Protein in guter Qualität (mit ausreichendem Anteil an essentiellen Aminosäuren) und 4 bis 6 Prozent Fett in den reifen Körnern. Sorghummehl ist nicht backfähig, denn die Samen enthalten keine Klebereiweiße. Man verwendet daher Hirse als ganze Körner oder gemahlen zu Brei, Grütze oder als Fladen. In einigen Anbaugebieten Afrikas dient Sorghumhirse zur Biererzeugung. Auch die Grünmasse wird genutzt: Man siliert sie zur Verwendung als Viehfutter. Außerdem wird aus Hirse Stärke gewonnen. Stärke besteht aus Amylopektin und Amylose; beide Bestandteile haben unterschiedliche Eigenschaften. Amylose ist ein Gelbildner, den man in Instantpuddings und Soßen in der Lebensmitteltechnologie einsetzt. Amylopektin hat mehr Klebe- und Schmiereigenschaften und wird z. B. für die Kleisterherstellung genutzt. Es gibt Sorghumhirsensorten mit allen Übergängen in der Zusammen-

**TAB 2. WELTWEITE PRODUKTION VON
SORGHUMHIRSE 2019 IN MIO. T.**

Kontinent	Staat	Mio. Tonnen
Welt		57,89
Afrika		28,67
	Nigeria	6,67
	Äthiopien	5,27
	Sudan	3,71
Nord- und Mittelamerika		12,00
	USA	8,67
	Mexiko	4,35
Südamerika		5,53
	Brasilien	2,67
	Argentinien	1,60
Asien		7,86
	China	3,60
	Indien	3,48
Australien		1,16

(nach FAO 2021 [12])

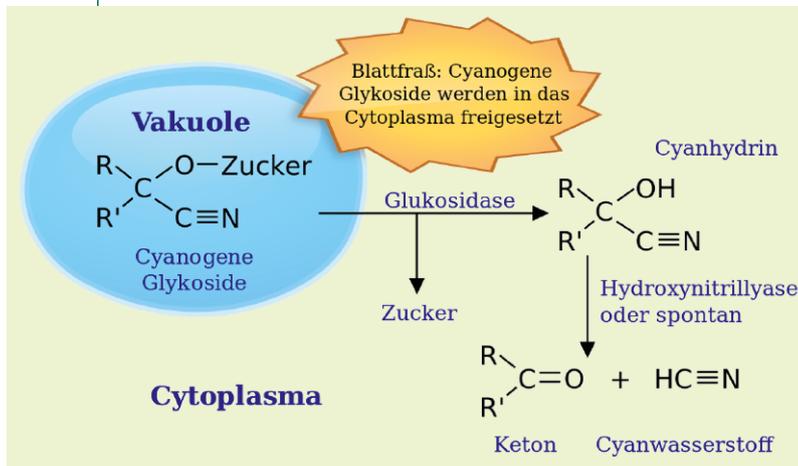
ABB. 8 ENZYMATISCHE HYDROLYSE EINES CYANOGENEN GLYKOSIDS UND BILDUNG VON BLAUSÄURE


Abb. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cyanogene_Glukoside.svg.

setzung der Stärke von reiner Amylose bis zu reinem Amylopektin. Die technische Verwertung von Hirsen liegt außer in der Stärkegewinnung in der Erzeugung von Bioethanol als Kraftstoffzusatz zum Diesel. Unter geeigneten klimatischen und Bodenbedingungen bildet die C4-Pflanze in kurzer Zeit sehr viel Biomasse. Weltweit wird daran gearbeitet, diese Energieausbeute noch weiter zu erhöhen und die Pflanze an unterschiedliche Verhältnisse anzupassen [11].


ABB. 9 Junger Maniokstrauch (Brasilien).

Wie bei Wolfsmilchgewächsen üblich, sind alle Teile der Pflanze von langen Milchröhren durchzogen, deren Milch das giftige Blausäureglykosid Linamarin (Abbildung 1) enthält. Nach dem Gehalt an Linamarin, das auch in Flachs und Limabohnen vorkommt, unterscheidet man bittere und süße Maniokknollen. Bei den süßen ist das Linamarin vorwiegend in der Rindenschicht enthalten. Diese Unterscheidung kann man aber nicht in die Systematik übernehmen, da der Glykosidgehalt nicht genetisch bedingt ist, sondern auch und vor allem von den umgebenden Bedingungen abhängt. Die Menge an freierwerdender Blausäure (HCN) variiert dabei von 30 mg HCN/kg Knolle bis 400 mg/kg Knolle [7].

Die Heimat des Maniok ist Südamerika. Da unkultivierter Maniok vor allem im Amazonasgebiet zu finden ist, kann angenommen werden, dass sein engeres Ursprungsgebiet in diesem Teil Brasiliens liegt. Die weitere Verbreitung über den tropischen Bereich der Welt erfolgte vor-


ABB. 10 Maniokknolle von mittlerer Größe.

Giftige Wurzelknollen

Eine weitere, in allen Teilen giftige Weltwirtschaftspflanze ist der Maniok (Mandioka, Cassava, *Manihot esculenta* Crantz). Maniok gehört zur Familie der Wolfsmilchgewächse (Euphorbiaceae). Der mehrjährige Strauch wird bis zu 3 m hoch. Maniokblätter sind langgestielt und tief handförmig geteilt (Abbildung 9). An ihrer Sprossbasis bildet die Pflanze zylindrische bis kegelförmige Wurzelknollen von bis zu 50 cm Länge aus (Abbildung 10). Die Knollen können ein Gewicht von 2 bis 4 kg erreichen. Maniok ist in vielen afrikanischen Staaten das Hauptnahrungsmittel der ärmeren Bevölkerung. Daher sind die Wurzelknollen von großer ernährungsphysiologischer Bedeutung.



ABB. 11 Perlierte Stärke aus Maniokmehl (Perl-Sago). Der Begriff „Sago“ stammt von der Sago-palme, aus der diese Stärke ursprünglich gewonnen wurde.

nehmlich durch die Portugiesen. Sie brachten die Pflanze im 16. Jahrhundert zu ihren Stützpunkten an der afrikanischen Küste, wo Maniok mit gutem Erfolg in größerem Umfang an der Kongomündung angebaut wurde. Von dort aus verbreitete sich die Pflanze allmählich nach Osten. 2019 wurden weltweit 303,6 Mio. Tonnen Maniok geerntet, davon der Hauptanteil in Afrika (192 Mio. t). Fast alle afrikanischen Staaten bauen Maniok (Cassava) an, davon steht mit fast 60 Mio. t Nigeria an der Spitze, gefolgt von der Republik Kongo mit 40 Mio. t und Ghana mit 22 Mio. t. Südamerika produzierte 26 Mio. t hauptsächlich in Brasilien (17,5 Mio. t) und Kolumbien. Der Rest der weltweiten

Produktion stammt aus Asien (85 Mio. t), wobei dort Thailand, Indonesien und Vietnam die Hauptrollen spielen [12]. Maniok benötigt zur Stärkebildung viel Licht; an den Boden werden dagegen geringere Ansprüche gestellt. Warmes, feuchtes Klima mit Temperaturen um 27 °C ist notwendig. Die Kultur des Maniok geht heute von Stecklingen aus, früher hat man auch Saatknochen genutzt. Die Ernte erfolgt meistens 12 Monate nach dem Pflanzen. Die Knollen werden nach dem Abschneiden der Stängel ausgegraben. Lässt man sie länger im Boden, was manchmal wegen der geringen Lagerungsfähigkeit notwendig ist, so setzt die Zellatmung ein und die Knollen verlieren an Stärke (in 2 Monaten bis zu 20%). In Südamerika werden die als Yuca bezeichneten Blätter des Maniokstrauchs als Gemüse und Viehfutter verwendet.

Inhaltsstoffe und Verarbeitung

Wenn Maniok nicht angemessen verarbeitet wird, besteht die Gefahr der Vergiftung, da alle Pflanzenteile das cyanogene Linamarin (Abbildung 2) enthalten. Von größerer Bedeutung sind chronische Vergiftungen, vor allem bei einseitiger Ernährung. In Afrika äußert sich die chronische Cyanidvergiftung z. B. in Form einer ▶ ataktischen Neuropathie oder als Schilddrüsenüberfunktion [1]. Tatsache ist, dass die stark Cyanid bildenden Sorten von den Landwirten in der Regel bevorzugt werden, da sie unter Stress höhere Erträge bringen und besser gegen Parasiten geschützt sind. Das ist nicht gefährlich, wenn die Knollen ausreichend zermahlen und fermentiert werden, da dadurch das Cyanid freigesetzt wird. Der entstehende Brei ist so nicht mehr toxisch und kann bedenkenlos gegessen oder weiterverarbeitet werden. Die Verarbeitung von Maniok unterscheidet sich von Region zu Region. Die verwendeten Prozessschritte beinhalten jedoch meist Mahlen, Einweichen, Fermentation, Kochen oder Dämpfen und Trocknen in unterschiedlicher Reihenfolge, was zu einer Vielzahl von Produkten führt. Ein gentechnischer Ansatz besteht darin, den Gehalt an Hydroxynitrilase zu vervielfachen, damit das Linamarin bei der Verarbeitung schneller und gründlicher abgebaut werden kann [13].

In Südamerika wird der größte Teil der Knollen im Hand- oder Fabrikbetrieb zu Mehl (Tapioka) verarbeitet: Man zerreibt die geschälten, gewaschenen Knollen zu einer weißen Masse, die auf heißen Platten getrocknet wird und mahlt sie dann schließlich zu feinem, weißen Mehl, das in Brasilien als „Farinha“ in Säckchen in den Handel kommt. Für den Export wird vielfach reine Stärke erzeugt. Dazu werden die Knollen geraspelt, die Raspelmasse in Wasser geknetet und die milchige Flüssigkeit durch Siebe in Wannen gefiltert. Dort setzt sich die Stärke auf dem Boden ab, wird nochmals gewaschen und nach Abgießen des Wassers getrocknet. Tapiokastärke besteht zu 80 Prozent aus Amylose und zu 20 Prozent aus Amylopektin; sie enthält kein Gluten und keine Fette. In den letzten Jahren hat sie an Bedeutung gewonnen: Neben der herkömmlichen Verwendung im Lebensmittelsektor kommt sie

GLOSSAR

Antidot: Gegenmittel zu Giften oder anderen Substanzen, die den Menschen beeinflussen.

Ataktische Neuropathie: Nervenkrankheit, die mit dem Verlust von Schmerz- und Temperaturempfinden einhergeht und durch Muskelschwäche an den Extremitäten zum Verlust der Körperbalance führt.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, High performance liquid chromatography): Flüssigkeitschromatographie-Verfahren, mit dem man Substanzen voneinander trennen und über Standards identifizieren kann.

Karyopse: Die einsamigen Schließfrüchte der Gräser und Getreide; sie unterscheiden sich von Nussfrüchten durch eine zusammengewachsene Hülle aus Fruchtwand und Samenschale.

PCR-Methode: Polymerasekettenreaktion, durch die DNA aus einer Probe exponentiell vervielfältigt wird, so dass kleinste Mengen ausreichen, um sie untersuchen und so beispielsweise die Herkunft der Gene bestimmen zu können.

auch in der Papier- und Textilindustrie (Appreturmittel) und als Tablettengrundstoff zum Einsatz. Tapioka kann gewalzt oder zu Perlsago (Abbildung 10) verarbeitet werden. Ähnlich wie bei der Sagopalme wird der feuchte Stärkebrei durch ein Sieb bestimmter Porengröße gestrichen. Die Stärkepartikel fallen auf heiße Platten, die sich ständig schaukelnd bewegen; dadurch werden sie zu runden Körnern geformt. Die Bezeichnung „Sago“ leitet sich von der Sagopalme *Metroxylon sagu* ab, aus der in einem ähnlichen Prozess Stärke gewonnen wird [2].

Heutige Züchtungsverfahren betreffen hauptsächlich Virusresistenz (Braunstreifenkrankheit), höheren Vitamin Gehalt und Verringerung des Linamaringehalts der Knollen. Der Vitamingehalt ist vor allem in den Regionen wichtig, in denen Maniok das Hauptnahrungsmittel ist. Da die Knollen arm an Vitamin A und B6 sind, kommt es in diesen Regionen häufig zu Vitaminmangelkrankheiten. In einem Schweizer Gentechnikprojekt wurde ein Stoffwechselweg aus der Ackerschmalwand (*Arabidopsis thaliana*) in Cassava eingeführt. Bei Tests im Gewächshaus und im Freiland hat sich die Vitamin-B6-Anreicherung als stabil erwiesen [14].

Vergiftung und Entgiftung

Blausäure (Cyanwasserstoff) ist sehr giftig; schon 1–2 mg/kg Körpergewicht wirken tödlich. Die Aufnahme von gasförmiger Blausäure kann auch über die Atemwege und die Haut erfolgen. Freigesetzte Blausäure aus den oben genannten cyanogenen Glykosiden wirkt durch Hemmung der Cytochromoxidasen direkt auf die Zellatmung in den Mitochondrien. Die Cytochromoxidase ist ein Häm-Proteinkomplex, der die innere Mitochondrienmembran durchsetzt. Ihre Hauptaufgabe ist die Aufnahme von Elektronen im letzten Schritt der Atmungskette. Die prosthetische Gruppe dieses Proteinkomplexes, das Häm, enthält ein Eisenion in seinem Zentrum, an dem Sauerstoff gebunden und zu Wasser reduziert wird. Diese Sauerstoffbindestelle am Häm wird durch eine irreversible Bindung des Cyanids an das zentrale Eisen-(III)-Ion blockiert. Durch die Blockade kann kein Sauerstoffatom mehr an das Eisen binden, und die Atmungskettenreaktion in den Mitochondrien wird gestoppt. Der Tod tritt durch Anoxie (Sauerstoffmangel) der Zellen ein. Besonders das Gehirn, aber auch der Herzmuskel reagieren auf diese Blockierung der Zellatmung [7].

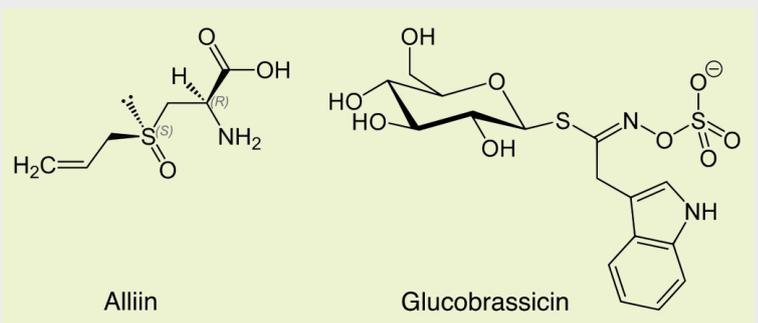
Mit geringen Mengen an Blausäure kann der Körper durchaus selber umgehen: In der Leber werden Cyanide durch das Enzym Rhodanase an ein Schwefelatom aus Thiosulfat gekoppelt und zu ungiftigem Thiocyanat umgewandelt ($\text{HCN} + \text{Thiosulfat} \rightarrow \text{Thiocyanat} + \text{Sulfid}$). Thiocyanat wird mit dem Urin ausgeschieden. Bei Einnahme größerer Mengen von cyanogenem Pflanzenmaterial reicht diese körpereigene Entgiftung nicht aus. Bei leichten Vergiftungen kann man Natriumthiosulfat als Antidot geben; dieses unterstützt dann die körpereigene Entgiftung. Bei schweren Vergiftungen greift man häufig zu

4-Dimethylaminophenol (4-DMAP), einem Methämoglobinbildner [15]. Hier macht man sich die hohe Affinität des Cyanidions zu dreiwertigen Eisenionen zu Nutze. Die Fe^{3+} -Ionen im Methämoglobin sind in der Lage, Cyanidionen zu binden und abzufangen. Die gebundenen Cyanidionen bleiben im Blut, dringen nicht in Zellen ein und erreichen nicht die Atmungskette. Im weiteren Verlauf der Behandlung wird Natriumthiosulfat gegeben, welches dann, wie oben beschrieben, die Entgiftung einleitet.

DREI CHEMISCHE BOMBEN ZUR ABWEHR VON FRESSFEINDEN

Die wichtigsten bekannten cyanogenen Glykoside in unseren Nutzpflanzen sind Amygdalin, Linamarin, Dhurrin und Lotaustralin aus *Lotus australis* und *Passionsblumen*. Es gibt aber noch zahlreiche mehr, die sich zum Teil nur durch die Zuckerreste unterscheiden. Diese Stoffe sind an sich nicht toxisch, d. h. solange sie im Inneren der Zellen bleiben. Verletzt man die Zellen durch Anschneiden, Anbeißen oder Ähnliches, tritt die jeweilige Substanz aus und kommt mit einem entsprechenden Enzym, das wiederum in anderen Geweben lokalisiert ist, zusammen. Erst dann geht die chemische Bombe, die als Fraßschutz wirkt, los. Die Freisetzung von Blausäure hält Fressfeinde davon ab, der Pflanze (oder den Tieren) weitere Schäden zuzufügen. Außer den cyanogenen Glykosiden gibt es noch weitere chemische Bomben in unseren Nutzpflanzen:

Alle Kohlsorten (Brassicaceen) besitzen Glucosinolate (Senfölglykoside) in den Vakuolen der Mesophyllzellen ihrer Blätter, so z. B. das Glucobrassicin (Abbildung) in Weißkohl und Broccoli. Nach der Zerstörung der Zellen kommen diese Glykoside in Kontakt mit dem Enzym Thioglucosidase, und es entsteht ein scharf schmeckendes Senföl, das Fressfeinde davon abhält weiterzufressen. Aus diesem Grund ist es nur Spezialisten möglich, sich an diesen Pflanzen gütlich zu tun, wie beispielsweise der Raupe des Kohlweißlings (*Pieris brassicae*) an Kohlgewächsen. Angepasste Raupen besitzen unterschiedliche Entgiftungsmechanismen in ihrem Darm, die noch nicht im Detail verstanden sind. Der Mensch hat sich an eine begrenzte Menge Senföle gewöhnt, in größeren Mengen sind sie aber auch für ihn schädlich.



Alle Alliaceen (Zwiebel, Knoblauch, Porree usw.) enthalten schwefelhaltige Verbindungen, die erst beim Anschneiden der Zwiebelzellen in schwefelhaltige Scharfstoffe verwandelt werden und uns durch die spontane Entstehung des „tränenerregenden Faktors“ weinen lassen. Der Geruchs- und Geschmacksstoff der Zwiebel ist das Alliin (Lauchöl), das zur Gruppe der Alliiine gehört. Diese wiederum sind Abkömmlinge von schwefelhaltigen Aminosäuren. Erst bei Verletzung der Zellen kommen Alliin (Abbildung) aus den Vakuolen der Zellen mit dem Enzym Allinase zusammen, wodurch Alliin entsteht. Auch hier soll ein Fraßschutz erreicht werden, was in Bezug auf den Menschen allerdings nicht funktioniert – er kultiviert diese Pflanzen gerade wegen ihrer Scharfstoffe. Allen „chemischen Bomben“ gemein ist, dass ihre Vorstufen aus dem Aminosäurestoffwechsel stammen und in der intakten Pflanze ungiftig vorliegen.

Zusammenfassung

Blausäurehaltige Verbindungen liegen in den Pflanzen an Zuckerreste gebunden vor. Sie sind als intaktes Glykosid-ungiftig. Zur Abspaltung der Zuckerreste sind Enzyme (Glykosidasen) notwendig, die jeweils erst zur Reaktion gelangen, wenn das Gewebe der Pflanze verletzt wird. Die Freisetzung der hochgiftigen Blausäure ist somit ein Fraßschutz für die Pflanzen. Außer den Samen unserer Rosaceenarten wie Apfel, Pfirsich, Mandel (Bittermandel) und Aprikose gibt es zahlreiche Weltwirtschaftspflanzen, die diese Giftvorstufen enthalten. Maniok (Cassava), ein Hauptnahrungsmittel in Afrika, ist in allen Teilen giftig, wenn man das ungiftige Glykosid nicht sachgerecht entfernt. Es gibt gentechnische Ansätze, das cyanogene Linamarin in den Knollen schneller abbaubar zu machen. In Süßgräsern, wie Sorghumhirse und Bambus, dessen junge Sprosse gerne gegessen werden, kommen hohe Konzentrationen an dem Blausäureglykosid Dhurrin vor. Gerade die jungen, empfindlichen Triebe der Pflanzen und die Reproduktionsorgane werden durch diese „chemische Bombe“ geschützt. Bei der Sorghumhirse enthält nur der zur Grünfütterergewinnung genutzte Teil der Pflanze das Glykosid. Die Samen sind ungiftig und können unbehandelt zu Hirsemehl, -brei oder -grütze verarbeitet werden.

Summary Toxic food plants

Cyanogenic glycosides are natural plant toxins contained in foods that release hydrogen cyanide when chewed or digested. The glycosides themselves are non-toxic. Glycosidases are necessary to split off the sugar residues, which only react when the tissue of the plant is damaged and both reactants come together. This is the first step to release hydrocyanic acid protecting the plant from feeding damage. In addition to the seeds of our Rosaceae species such as apple, peach, almond (bitter almond) and apricot, there are numerous global economic plants that contain these poison precursors. Manioc (cassava), a staple food in Africa, is poisonous in all parts if the non-toxic glycoside is not removed properly. In sweet grasses such as sorghum millet and bamboo, the young shoots of which are eaten with pleasure, high concentrations of the hydrogen cyanide glycoside Dhurrin occur. Especially the young, sensitive shoots of plants and the reproductive organs are protected by this “chemical bomb”. In sorghum millet, only the part of the plant used for green fodder production contains the glycoside, the seeds are non-toxic and can be processed without prior treatment.

Schlagworte

Nahrungspflanzen, cyanogene Glycoside, chemische Bombe, Bittermandel, Sorghum, Cassava.

Literatur

- [1] L. Roth, M. Daunerer, K. Kormann (1994). Giftpflanzen Pflanzengifte. Vorkommen, Wirkung, Therapie, Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg. Ed. 4.
- [2] S. Bickel-Sandkötter (2001). Nutzpflanzen und ihre Inhaltsstoffe, Quelle & Meyer, Wiebelsheim.

- [3] Leitsätze für Ölsamen und daraus hergestellte Massen und Süßwaren, <https://www.deutsche-lebensmittelbuch-kommission.de/leitsaetze/> (abgerufen am 16.03.2021).
- [4] Markenlehrbrief, Deutscher Fachverlag GmbH, Mainzer Landstraße 251, 60326 Frankfurt a.M., www.mediadidact.de (abgerufen am 16.03.2021).
- [5] F. Luber et al. (2012). Apricot DNA as an Indicator for Persipan: Detection and Quantitation in Marzipan Using Ligation-Dependent Probe Amplification. *J. Agric. Food. Chem.* 60, 5853–5858.
- [6] R. Lieberei, C. Reisdorff (2007). *Nutzpflanzenkunde*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [7] E. Lindner (1990). *Toxikologie der Nahrungsmittel*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [8] KWS-Anbauplaner Sorghum, Broschüre der KWS Austria Saat GmbH, Wien.
- [9] G. B. Masefield et al. (1973). *The Oxford Book of Food Plants*, Oxford University Press, London.
- [10] Gentechnisch veränderte Hirse, <https://www.transgen.de/datenbank/pflanzen/2150.hirse-sorghum.html> (abgerufen am 20.03.2021).
- [11] S. Mathur et al. (2017). Sweet sorghum as biofuel feedstock: recent advances and available resources, *Biotechnol. Biofuels.* 10, 146, <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0834-9>.
- [12] Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistics (2021). <http://www.fao.org/faostat/en>
- [13] D. Siritunga et al. (2007). Transgenic Approaches for Cyanogen Reduction in Cassava. *J. AOAC International.* 90 (5), 1450–1455.
- [14] K. T. Li et al. (2015). Increased bioavailable vitamin B6 in field-grown transgenic cassava for dietary sufficiency. *Nat. Biotechnol.* 33, 1029–1032, <https://doi.org/10.1038/nbt.3318>.
- [15] F.-X. Reichl (1997). *Taschenatlas der Toxikologie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart.

Zum Weiterlesen

<https://www.transgen.de/datenbank/pflanzen/2150.hirse-sorghum.html>
<https://www.laves.niedersachsen.de/startseite/lebensmittel/lebensmittelgruppen/susswaren/wie-unterscheiden-sich-marzipan-und-persipan-73034.html>

Verfasst von:



Susanne Bickel studierte Biologie und Chemie an der Universität Hannover. Für ihre Dissertation in der Photosyntheseforschung an der Tierärztlichen Hochschule Hannover erhielt sie 1981 den Heinz-Maier-Leibnitz-Preis. 1983 wechselte sie in das Institut für Biochemie der Pflanzen an die Universität Düsseldorf und wurde dort 1989 habilitiert; sie besitzt die Lehrbefugnis für das Fach Botanik. Frau Bickel war seit 1996 außerplanmäßige Professorin an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf in der Biochemie der Pflanzen und in der Fachdidaktik der Biologie. Sie leitete unter anderem mehrere Jahre stellvertretend das botanische Institut der Universität Hannover. Seit 2015 ist Frau Bickel im Ruhestand. Sie war 12 Jahre Vorsitzende des Landesverbands NRW im VBIO und vier Jahre Sprecherin der Landesverbände im Präsidium des VBIO. Ende 2019 hat sie den Vorsitz abgegeben und ist seither noch stellvertretend im Vorstand des Landesverbandes NRW tätig.

Korrespondenz:

Prof. i. R. Dr. Susanne Bickel
Eichenwand 5
40627 Düsseldorf
E-Mail: bickel@uni-duesseldorf.de