

Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie
Prof. Dr. P. Schreier



Algen als Nahrungsmittel

Seminararbeit von
Hedwig Reder
Sommersemester 2003

Inhaltsverzeichnis

1 Algennutzung in Geschichte und Gegenwart	4
2 Biologische Einteilung	4
2.1 Allgemein	4
2.2 Rhodophyta (Rotalgen)	5
2.3 Chlorophyta (Grünalgen)	5
2.4 Phaeophyta (Braunalgen)	5
2.5 Cyanophyta (Blaualgen)	6
2.6 Dinophyta (Dinophlagellaten)	6
3 Algen als Nahrungsmittel	7
3.1 Allgemeines	7
3.2 Algengerzeugnisse	9
3.2.1 Grünalgen/ Aonori	9
3.2.2 Rotalgen/ Nori	10
3.2.3 Braunalgen	12
3.2.3.1 Kombu	13
3.2.3.2 Hijiki	15
3.2.3.3 Wakame	16
3.3 Wichtige Inhaltsstoffe	17
3.3.1 Jod	18
3.3.2 Arsen	19
3.4 Nahrungsergänzungsmittel	21
3.4.1 Spirulina	21
3.4.2 Chlorella	22
3.4.3 AFA-Alge	23
4 Toxine	23

4.1 Algentoxine	24
4.1.1 Paralytic Shellfish Poisoning (PSP)	24
4.1.1.1 Toxine	24
4.1.1.2 Produzenten	25
4.1.1.3 Mechanismus und Symptome der PSP-Vergiftung	26
4.1.1.4 Analytik	27
4.1.2 Diarrhetic Shellfish Poisoning (DSP)	29
4.1.2.1 Toxine	29
4.1.2.2 Produzenten	30
4.1.2.3 Mechanismus und Symptome der DSP-Vergiftung	31
4.1.2.4 Analytik	31
4.2 Cyanobakterielle Toxine	33
4.2.1 Microcystine	34
4.2.1.1 Toxine	34
4.2.1.2 Produzenten	35
4.2.1.3 Mechanismus und Symptome der Vergiftung	35
4.2.1.4 Analytik	35
4.2.2 Trinkwasseraufbereitung	36
4.2.2.1 Verschiedene Methoden	36
4.2.2.2 Ozonisierung	37
5 Zusammenfassende Bewertung	38
Literaturverzeichnis	39

1 Algennutzung in Geschichte und Gegenwart

„Spirulina – das grüne Gold“,
„Algen – Gesundheit und Schönheit aus dem Meer“,

so lauten Titel von Büchern und Zeitschriften, die derzeit auf dem Markt zu finden sind. Es wird der Eindruck erweckt, als sei eine Pflanzengruppe für die Ernährung und Kosmetik neu entdeckt worden. Dabei gelten Algen schon seit alters her als Bestandteil des menschlichen Lebens. Die Tradition beginnt an den Küstenregionen Ostasiens. Historischen Berichten zufolge wurden Algen in China schon um 2500 v. Chr. genutzt, bevor die Kultur in Japan, Korea und auf den Pazifikinseln übernommen wurde.

Auch heute noch liegt der Hauptabsatzmarkt im ostasiatischen Raum. Jährlich werden weltweit fast 8 Millionen Tonnen Algen geerntet, um zu Nahrungsmittel, Viehfutter oder Kosmetika verarbeitet zu werden (apps.fao.org). Etwa 300 000 Tonnen davon werden alleine in Japan jedes Jahr verspeist und machen dort somit bis zu 10% der Ernährung aus. In Europa werden Algen erst seit einigen Jahrhunderten genutzt, vor allem als Viehfutter und Dünger. In der Lebensmittelindustrie hat sich bis heute die Verwendung von Algenextrakten, den sog. Phycokolloiden durchgesetzt. Sie werden zur Aufbereitung von Nahrungsmitteln eingesetzt (iabserv.biologie.uni-mainz.de).

Der Einzug der reinen Algen auf den europäischen Esstisch hat bis heute nur mäßig stattgefunden. Zwar erfreut sich die japanische Küche, vor allem „Sushi“, immer größerer Beliebtheit, und Algenprodukte zur Nahrungsergänzung erleben einen Boom. Dennoch tritt der europäische Verbraucher dem grünen Gemüse nur zaghaft und zumeist unwissend gegenüber.

Ziel meiner Seminararbeit ist es, sowohl die Vielfalt der essbaren Algen darzustellen und wichtige Inhaltsstoffe näher zu beleuchten, als auch gesundheitliche Auswirkungen zu erörtern. Hierbei werden neben chemischen und toxikologischen auch medizinisch-pharmazeutische Aspekte mit einfließen. Als Grundlage für eine derartige Betrachtung dient zunächst die Biologie der Algen.

2 Biologische Einteilung

2.1 Allgemein

Algen können nicht als enge taxonomische Einheit betrachtet werden. Vielmehr bezeichnet dieser eigentlich umgangssprachliche Ausdruck eine Reihe von Pflanzengruppen, die in sich weitgehend einheitlich sind, aber untereinander sehr verschieden. Im Allgemeinen rechnet man ihnen auch die Cyanophyta (Blaualgen) zu, obwohl sie als Cyanobakterien zu den Prokaryoten gehören (www.biologie.uni-hamburg.de).

Bis heute sind etwa 40 000 Algen-Arten bekannt, aber nur etwa 160 werden zu Nahrungszwecken verwendet (www.uni-tuebingen.de). Diese immense Artenvielfalt spiegelt sich in den unterschiedlichsten Strukturen und Farben wider. Mikroalgen können tausendste Millimeter klein sein, die vielzelligen und hochorganisierten Makroalgen dagegen bis zu 100 Meter groß. Sie können nicht nur in Salz- und Süßwasser leben, sondern existieren auch an extremen Standorten wie Wüstengegenden, Eismeeren oder Hochgebirgen.

Algen werden den Thallophyten zugerechnet und besitzen somit weder Wurzeln und Leitbündel, noch Stängel und Blatt. Trotzdem sind die meisten Algen zur Photosynthese befähigt, das heißt sie decken ihren gesamten Energiebedarf aus Lichtenergie. Als Kohlenstoffquelle dient hierzu CO₂ und als Elektronendonator H₂O. Nicht photosynthetisierende Arten werden ebenfalls den Algen zugerechnet, da sie diesen sehr ähnlich sind.

Die Algen lassen sich aufgrund der Zusammensetzung der Photosynthesepigmente in verschiedene Gruppen (Abteilungen) einteilen. Zwar besitzen Plastiden aller

eukaryotischer Algen Chlorophyll a, sie unterscheiden sich aber in den weiteren Chlorophyllkomponenten und den vorkommenden Carotinoiden. Dieses wesentliche Unterscheidungsmerkmal spiegelt sich in den Gruppennamen wider. Im folgenden werden fünf der insgesamt zwölf Abteilungen näher erläutert, da sie für die weitere Betrachtung relevant sind (*Strasburger et al., 1998; Hoek et al., 1993*).

2.2 Rhodophyta (Rotalgen)

Es gibt etwa 4000 Arten von Rotalgen. Sie leben in der Literalzone aller Weltmeere, insbesondere in den wärmeren. Nur etwa 150 Arten existieren in Süßwasser. Rhodophyten sind im allgemeinen benthisch, das heißt sie leben auf dem Boden der Gewässer, auch in den tieferen Regionen bis zu 180 m. Sie wachsen meist auf Gestein und Felsen oder epiphytisch auf größeren Algen. Es gibt auch parasitische Vertreter.

Die Rotfärbung der Rhodophyten wird durch Phycoerythrin hervorgerufen. Das gleichfalls vorhandene Phycocyanin bewirkt einen ins Bläuliche gehenden Farbton. Beide akzessorische Pigmente maskieren Chlorophyll a in den Chloroplasten. Chlorophyll b oder c ist nicht vorhanden. Diese Pigmentzusammensetzung ist an die Lichtverhältnisse in tiefem Wasser adaptiert, wo kurzwelliges Licht genutzt werden kann.

Als Reservestoff wird das glykogen- und stärkeähnliche Polysaccharid Florideenstärke gespeichert. Cellulose bildet vorwiegend den fibrillären Anteil der Zellwand; der amorphe Teil enthält Galactane (*Strasburger et al., 1998; www.biologie.uni-hamburg.de*).

Verwendet werden Rotalgen vor allem zur Gewinnung von Polysacchariden, wie zum Beispiel Agar, Carragenan und Furcellaran. Aber auch das bekannte Algenprodukt „Nori“ zählt zu den Rhodophyten.

2.3 Chlorophyta (Grünalgen)

Zu den Grünalgen gehören etwa 7000 Arten, die zu fast 90% im Plankton oder Benthos des Süßwassers leben. Nur selten findet man sie in marinen Gewässern. Einige Chlorophyten existieren auch außerhalb des Wassers auf feuchten Böden oder epiphytisch auf Bäumen, aber auch symbiontisch mit Flechten oder niederen Tieren.

Die Gruppe der Grünalgen hebt sich deutlich von den anderen Algenarten ab und scheint den grünen Landpflanzen näher zu stehen. Übereinstimmende Merkmale weisen darauf hin, dass ein Großteil der heute lebenden Landgewächse von den Chlorophyten abstammen: In ihren Chloroplasten befinden sich Chlorophyll a und b und der gleiche Satz an Carotinoiden, nämlich α -, β - und γ - Carotin, Lutein, Zeaxanthin, Violaxanthin u.a. Die grüne Farbe der Chloroplasten bleibt dadurch im Vergleich zu den anderen Abteilungen erhalten. Es wird zudem Stärke als Reservestoff und Cellulose als Zellwandmaterial verwendet (*Strasburger et al., 1998; www.biologie.uni-hamburg.de*). Für eine direkte Anwendung haben Grünalgen eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu Rot- und Braunalgen. Bekannt ist die Chlorella-Alge, die als Nahrungsergänzungsmittel angeboten wird.

2.4 Phaeophyta (Braunalgen)

Die Braunalgen bilden eine Klasse der Abteilung Heterokontophyta. Es gibt etwa 1500-2000 Arten, die vorwiegend im Salzwasser leben. Ihr Hauptverbreitungsgebiet sind die Meeresküsten gemäßigter Zonen. Sie leben als Benthos festgewachsen an Unterlagen wie Felsen und Gestein oder epiphytisch auf anderen Algen. Es gibt sowohl winzige, fadenförmige Vertreter als auch vielschichtige Arten, die bis zu 100 Meter lang werden können. Diese als „Tange“ bezeichnete Pflanzen erinnern an das Vorkommen von Blättern, Stängel und Wurzel. Phaeophyten zählen deshalb neben den Rhodophyten zu den hochentwickelten Algen. Als Photosynthesepigmente enthalten sie neben

Chlorophyll a und c, β -Carotin und Violaxanthin auch Fucoxanthin. Dieses akzessorische Pigment überdeckt alle weiteren Komponenten. Als Reservestoff wird Laminaran gespeichert. Wichtig für den Aufbau der Zellwand sind neben Cellulose vor allem die Salze der Alginsäure (Alginate). Diese werden aufgrund ihrer kolloidalen Eigenschaften in der Industrie zur Verarbeitung von Lebensmitteln verwendet. Zudem können viele Braunalgen als Nahrungsmittel verzehrt werden (*Strasburger et al., 1998; www.biologie.uni-hamburg.de*).

2.5 Cyanophyta (Blaualgen)

Als Prokaryoten unterscheiden sich die Blaualgen von den eukaryotischen Algen in wesentlichen Merkmalen: ihren Zellen fehlen wichtige Zellorganelle wie Zellkern, Mitochondrien, Lysosomen, Endoplasmatisches Retikulum, membranbegrenzte Chloroplasten und andere. Außerdem besitzen einige Cyanophyten die Eigenschaft, Luftstickstoff zu binden. Sie werden dennoch den Algen zugerechnet, da sie zu einer Photosynthese befähigt sind, die bis in viele Details mit der von grünen Pflanzen übereinstimmt. Es gibt etwa 2000 Blaualgen-Arten, die vor allem im Süßwasser leben. Einige Vertreter sind allerdings auch an das Leben an Land angepasst.

Die Zusammensetzung der Photosynthesepigmente erinnert an die Gruppe der Rhodophyta: neben Chlorophyll a liegen Phycocyanin und Phycoerythrin vor. Jedoch überwiegt hier Phycocyanin, was eine bläuliche Farbe bewirkt. Als akzessorische Pigmente finden sich β -Carotin, zum Teil auch Zeaxanthin, Echinenon und Myxoxanthophyll, aber kein Lutein.

Cyanophyceenstärke, ein der Florideenstärke verwandtes Glucan, wird als Reservestoff gespeichert. Zum Aufbau der Zellwand wird keine Cellulose verwendet, sondern Murein und Lipopolysaccharide (*Sommer, 1996; www.biologie.uni-hamburg.de*).

Verwendung finden Blaualgen vor allem als Nahrungsergänzungsmittel, wie zum Beispiel *Spirulina platensis* oder *Aphanizomenon-flos-aquae*.

In der Gruppe der Cyanophyten befinden sich zudem Verursacher giftiger „Wasserblüten“. Bei dieser auffälligen Art der Massenentwicklung werden Toxine gebildet, die nicht nur Fischsterben verursachen, sondern auch für den Menschen gefährlich werden können. Wichtige Vertreter hierfür sind vor allem *Aphanizomenon spp* und *Microcystis spp*.

2.6 Dinophyta (Dinoflagellaten)

Es sind etwa 1000 Arten von Dinophyten bekannt. Sie leben sowohl in Salz- als auch Süßwasser. Im Meer sind sie nach den „Diatomeen“ (Kieselalgen) die zweitwichtigste Gruppe des Phytoplanktons. Dinophyten sind meist einzellig, manche Arten besitzen jedoch einen bizarr strukturierten Panzer. Dieser „Theka“ wird aus mehreren cellulosehaltigen, polyedrisch gebauten Platten zusammengesetzt, welche die Zellen in artspezifischer Anordnung umgeben. Oft sind auffällige Schwebefortsätze ausgebildet. Ihre gelbbraune bis rötliche, manchmal auch blaugrüne Farbe entsteht aufgrund ihrer akzessorischen Pigmente wie β -Carotin und verschiedener Xanthophylle. Hierbei ist besonders Peridinin zu nennen. Ihre Chloroplasten enthalten Chlorophyll a, zum Teil auch Chlorophyll c. Als Reservestoff dient vor allem Stärke.

Dinophyten sind vielfach Verursacher von „Wasserblüten“. Gefürchtet sind hierbei die sogenannten „Roten Tiden“, bei denen sich das Wasser aufgrund großer Mengen gebildeten Carotinoids rot bzw. orange färbt. Während dieser etwa 14 Tage anhaltenden Phase scheiden die Dinoflagellaten Toxine ab, die nicht nur Fischsterben verursachen, sondern auch über die Nahrungskette für den Menschen gefährlich werden können. Am besten untersucht ist hierbei das neurotoxische Saxitoxin, das von *Gonyaulax catenella* gebildet wird (*Strasburger et al., 1998; www.biologie.uni-hamburg.de*).

Die Bildung von Toxinen, sowohl durch Dinoflagellaten, als auch Cyanobakterien, wird im Abschnitt 4 ausführlich behandelt.

In Tabelle 1 sind die fünf Algenklassen und ihre besonderen Merkmale zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 1: Photosynthesepigmente, Reservestoffe und Zellwandbestandteile der wichtigsten Algengruppen (www.biologie.uni-hamburg.de)

Abteilung	Chlorophylle u.a. Pigmente	Carotinoide	Reservestoffe	Zellwand- bestandteile
Rhodophyta (Rotalgen)	a Phycocyanin Phycoerythrin	β - Carotin Lutein	Florideenstärke	Cellulose, Galactane
Chlorophyta (Grünalgen)	a,b	α -; β -; γ - C. Lutein, Neoxanthin, Violoaxanthin, Zeaxanthin	Stärke	Protein, Polysaccharide, Cellulose, Xylane, Mannane
Phaeophyta (Braunalgen)	a, c	β -Carotin Fucoxanthin, Violaxanthin	Laminarin	Cellulose, Kieselsäure, Alginat
Cyanophyta (Blaualgen)	a Phycocyanin Phycoerythrin	β -Carotin, Myxoxanthophyll, Zeaxanthin, Echinenon	Cyanophyceen- stärke	Murein, Lipopoly- saccharide
Dinophyta (Dinophlagellaten)	a,c	β -Carotin, einige Xanthophylle	Stärke	Cellulose

3 Algen als Nahrungsmittel

3.1 Allgemeines

Meerespflanzen werden seit Tausenden von Jahren als Nahrungsmittel verwendet, vor allem in China, Japan, Korea und auf den Pazifikinseln. Doch auch in westlichen Küstenstaaten, wie Schottland, Wales, Irland, Norwegen oder an den Küsten der USA werden Algen in der Küche geschätzt. Ihrer Verwendung ist dabei keine Grenzen gesetzt: man kann sie kochen, braten, rösten, dämpfen, sautieren, in Essig einlegen oder auch Tee davon zubereiten. Sie werden als Gewürz verwendet, um Gerichten einen „maritimen“ Geschmack zu verleihen, aber auch als Salate, Suppen, Gemüsebeilagen und Vorspeisen zubereitet. Selbst als Dessert werden sie serviert oder getrocknet als „Snack“ pur verzehrt.

In Form von Tabletten, Kapseln, Flocken oder Pulver können sie zur Nahrungsergänzung erworben werden. Darüber hinaus finden ihre Polysaccharide in der Lebensmittelindustrie Anwendung als Gelier- und Verdickungsmittel (*Südwest, 1998*).

Die Weltproduktion von Meerespflanzen, zu denen neben Algen noch eine Reihe anderer Gewächse gehört, zeigt eine klare Entwicklung zu immer höherem Verbrauch: Während 1994 noch 7 Mio. Tonnen (Frischgewicht) geerntet wurden, waren es 1998 schon 8,5 Mio. Tonnen an Meerespflanzen (www.fao.org/fi).

Tab. 2 gibt einen Überblick über die Weltproduktion an Makroalgen im Jahr 2000.

Tabelle 2: Weltproduktion an Makroalgen (2000) (*apps.fao.org*)

Algenklasse	Produktion (Tonnen Frischgewicht)
Braunalgen	5 575 246
Rotalgen	2 198 236
Grünalgen	95 555

Im Jahr 2000 wurden insgesamt über 7,8 Millionen Tonnen (Frischgewicht) Makroalgen geerntet. Dabei entfielen 71 % der Produktion auf Braunalgen, fast 28% auf Rotalgen und nur ein kleiner Betrag von etwa 1% auf Grünalgen. Hinter diesen Zahlen verbirgt sich jedoch nur die Produktion aus Aquakulturen. Natürlich gewachsene und geerntete Algen wurden hierbei nicht erfasst. Somit ist die eigentliche Produktionszahl noch um einiges höher.

Algen werden aufgrund ihrer Nährstoffzusammensetzung als Nahrungsmittel geschätzt. Sie zeichnen sich nicht nur durch einen hohen Gehalt an Kohlenhydraten, Proteinen und Mineralstoffen aus, sondern auch durch einen niedrigen Fettanteil. Da ihre Proteine und Kohlenhydrate nicht vollständig verdaut werden können, weisen sie somit einen geringen Kaloriengehalt auf. Die Zusammensetzung der Nährstoffe kann jedoch oft nur vage angegeben werden, da sie nicht nur zwischen den unterschiedlichen Algenarten differiert, sondern innerhalb einer Spezies von vielen Faktoren beeinflusst wird. Je nach geographischen und saisonalen Bedingungen resultieren auch unterschiedliche Nährstoffgehalte. Bei gezüchteten Algen spielen zudem Kultivierungs- und Erntemethoden eine große Rolle.

Interessant sind vor allem die Mineralstoff- und Spurenelementanteile, die im Allgemeinen mit 8-40% die von Landpflanzen übertreffen und alle für den Menschen essentiellen Bestandteile enthalten (*Ruperez, 2002*).

So umfangreich die Anwendungsmöglichkeiten der Algen sind, so viele positive Wirkungen auf den menschlichen Organismus werden ihnen auch zugesprochen. Zu den Krankheiten und Beschwerden, die diese Meerespflanzen lindern oder sogar heilen sollen, zählen unter anderem Arteriosklerose, Bluthochdruck, Tumore, Übergewicht, Schilddrüsenüberfunktion, Verstopfung, bakterielle Infekte und Wurmkrankheiten (*Südwest, 1998*).

Ein „Ernährungsratgeber“ berichtet zudem von gesundheitlichen Auswirkungen wie

- Allgemeines Wohlbefinden und dadurch eine vermehrte Leistungsfähigkeit
- Abbau von Stress, Beklemmungen und Depressionen
- Entlastung bei Erschöpfung und Überforderung
- Verbesserte Konzentrationsfähigkeit
- Erhöhte Aufnahmebereitschaft und mehr geistige Klarheit

aufgrund regelmäßigen Algenkonsums (*Klingel, 1997*).

Im Folgenden wird auf diese medizinischen Aspekte nur insoweit eingegangen als wissenschaftliche Literatur verfügbar ist; zudem wird ein Überblick über die wichtigsten Algengerzeugnisse gegeben, vor allem im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung. Weiterhin wird ihre Verwendung als Nahrungsergänzungsmittel dargestellt und diskutiert.

Die Gewinnung von Algenextrakten zur Lebensmittelverarbeitung ist im übrigen nicht Inhalt dieser Seminararbeit. Agar, Alginate, Carrageenan und Furcellaran werden bekanntlich als Stabilisatoren, Geliermittel, Emulgatoren und ähnliches verwendet und

stellen somit keine eigenen Nahrungsmittel dar. Sie fallen demnach nicht direkt in die Thematik „Algen als Nahrungsmittel“.

3.2 Algengerzeugnisse

Algen finden in der Küche zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Sie können roh, getrocknet oder eingeweicht gegessen werden. Dies spiegelt sich auch in einer weiten Palette an Algenprodukten wider, die weltweit konsumiert werden. In der folgenden Tabelle sind eine Reihe von Lebensmitteln aufgelistet, die aus Algen hergestellt werden.

Tabelle 3: Aus Algen hergestellte Lebensmittel (RÖMPP, 1995)

Algenprodukt / Trivialname	Algen-Art	Bemerkung
Aonori (Japan)	Monostroma spp. Ulva spp Enteromorpha spp	In frischem Zustand als Salat verzehrte Grünalgen
Cochayugo (Chile)	Durvilles antarctica	Braunalgengerzeugnis
Dulse (GB, USA, Kanada, Mittelmeerländer)	Vorwiegend Rhodymenia palmata	Rotalgengerzeugnis
Gulaman (Philippinen)	Agardhiella tenera	Algenprodukt zur Herstellung von Geleeprodukten
Gulaman-Dagat (Indonesien)	Gracilaria verrucosa	Rotalgenprodukt, geeignet zur Herstellung von Geleeprodukten
Hijiki (Japan, Koreanische VR u. Südkorea)	Hizikia fusiforme	In frischer und getrockneter Form als Gemüse verwendet
Hondawara (Japan)	Sargassum enerve	Als Zusatz zu Sojasoße geeignetes Braunalgengerzeugnis
Kombu (Japan, Koreanische VR u. Südkorea)	Laminaria spp. und Alaria esculenta	Verschiedene Lebensmittel aus getrockneten Braunalgen
Laverbread (GB, USA)	Porphyra umbilicalis	Gekochtes Rotalgengerzeugnis
Lechuga de Samba (Chile)	Vorwiegend Ulva lactuca	Als Salat, Gemüse u. für Suppen verwendetes Grünalgenerzeugnis
Miru (Japan)	Codium spp.	In getrocknetem und gesalzenem Zustand verwendete Grünalge
Nori (Japan)	Porphyra tenera	Essbare Rotalgengerzeugnisse
Sarumen (Japan)	Alaria esculenta	Essbares Braunalgenprodukt ähnlich dem Nori
Seatron (Nordamerika)	Nereocystis tuetkeana	Entsalzene, aromatisierte u. kandierte Braunalgenbestandteile
Seekohl (Japan, VR China, ehem. Sowjetunion)	Laminaria spp.	Essbare Braunalgengerzeugnisse
Slack (GB u. Skandinavien)	Porphyra purpurea	Gekocht oder roh als Salat verwendetes Rotalgengerzeugnis
Tsunomato (Japan)	Chondrus spp.	Rotalgenschleim, der als Geliermittel verwendet wird
Wakame (Ostasien, Japan)	Undaria pinnatifida	Getrocknete, speziell behandelte Braunalgenprodukte

Da Japan zu dem Land mit dem höchsten Pro-Kopf-Verbrauch an Meeresgemüse zählt, werden die meisten Algengerzeugnisse unter dem landestypischen Namen verkauft. Die im weiteren verwendeten Daten und Produktbeschreibungen entsprechen im übrigen dem japanischen Standard.

Wie schon erwähnt, unterliegt die Nährstoffzusammensetzung von Algen starken Schwankungen. Um dennoch einen Vergleich zu gewährleisten, stammen folgende Daten, soweit nichts anderes erwähnt ist, aus einer Quelle (www.fao.org/docrep).

3.2.1 Grünalgen /Aonori

Aonori ist der kommerzielle Name für eine Mischung aus verschiedenen Grünalgen wie Meersalat (*Ulva spp*), echter Grüntang (*Enteromorpha spp*) und *Monostroma spp*. Ihr Aussehen erinnert an Blätter von Kopfsalat.

Fast 90% der Aonori-Produktion stammt von *Monostroma*-Arten, die vor allem im eingekochten Zustand erwerbbar sind. Die anderen Produkte werden getrocknet auf den Markt gebracht. Diese drei Grünalgen beinhalten im allgemeinen 20-26 % Eiweiß und 15-23% Mineralstoffe. Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Nährstoffzusammensetzung im Vergleich.

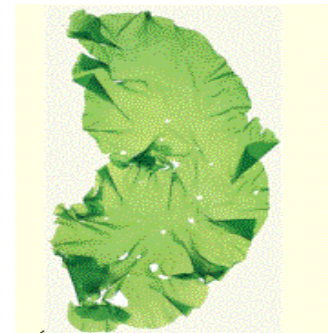


Abbildung 1: *Ulva rigida*

Tabelle 4: Nährstoffzusammensetzung von Grünalgen (in g/100g Trockengewicht)
(www.fao.org/docrep)

Alge	Eiweiß	Fett	Kohlenhydrate	Asche
Ulva spp	26,1	0,7	51,2	22,6
Enteromorpha spp	19,5	0,3	64,9	15,2
Monostroma spp	20,0	1,2	63,9	14,9

Tabelle 5: Mineralien- und Vitamingehalt von Grünalgen (in mg/100g Trockengewicht)
(www.fao.org/docrep)

Alge	Mineralstoffe					Vitamine				
	Ca	P	Fe	Na	K	A (I.E.)*	B ₁	B ₂	Niacin	C
Ulva spp	1120	94	6,2	3183	731	590	0,0	0,57	11,8	12,0
Enteromorpha spp	910	800	35,0	570	3500	13000	0,6	2,05	6,5	43,2
Monostroma spp	690	200	2,5	1800	810	2700	0,4	1,33	3,5	54,0

(* Der Begriff "Vitamin A" bezeichnet alle Substanzen oder Verbindungen dieser Substanzen mit Vitamin-A-ähnlicher Wirksamkeit. Die biologische Aktivität der Vitamin-A-Derivate wird in I.E., internationale Einheit, angegeben, wobei gilt: 1 I.E. = 0,3 µg Retinol)

Enteromorpha-Arten besitzen im Vergleich zu den anderen Grünalgen einen geringen Natrium-Gehalt. Dafür ist ihr Calcium-, Eisen- und Kaliumanteil hoch. Der Vitamin-B-Gehalt ist in allen drei Fällen im allgemeinen höher als bei gewöhnlichem Gemüse. Auffallend ist vor allem auch der Vitamin-A-Anteil von *Enteromorpha spp.*, der den von anderen Grünalgenarten deutlich übertrifft. Außerdem wurden in diesen Chlorophyten Verbindungen mit pharmakologischen Wirkungen gefunden, z.B. wasserlösliche sulfatierte Polysaccharide, die Aktivität zu Anti-Koagulation von Blut zeigen.



Abbildung 2:
Porphyra yezoensis

3.2.2 Rotalgen / Nori

Bei den Rotalgen besteht nicht nur industrielles Interesse an Phykokolloiden wie Agar, Carrageenan und Furcellaran, sondern auch an einigen Arten, die direkt als Nahrungsmittel genutzt werden. Hierzu zählen vor allem *Porphyra*-Algen, die zur Gewin-

nung von Nori (japanisch) verwendet werden. Meistens wird das Produkt unter diesem Namen vermarktet, manchmal aber auch unter der chinesischen Bezeichnung „zicai“ oder auf englisch unter „purple laver“ .

Im Folgenden wird die Kultivierung von *Porphyra* genauer dargestellt, da sie sich zum größten Wirtschaftszweig unter allen Algenproduktionen in asiatischen Ländern entwickelt hat. Marktführer ist hierbei Japan, weshalb nachstehend nur Anbaumethoden und Verfahrenstechniken dieses Landes beschrieben werden.

Es wachsen etwa 20 verschiedene Spezies an der japanischen Küste, aber nur zwei werden kultiviert: *Porphyra yezoensis* und *Porphyra tenera*. Die erstgenannte Spezies macht den größten Teil der Produktion aus.

Anbau und Ernte

Der Anbau von Nori-Algen geht bereits auf das 17. Jahrhundert - bei zunächst geringer Nutzung - zurück. Eine Wende begann nach dem Zweiten Weltkrieg, als neue Methoden und Erfindungen die Ernten steigern ließen. Während es bis 1957 noch 3000 bis 5000 Tonnen Frischgewicht pro Jahr waren, stieg die Produktion bis 1980 auf etwa 35000 Tonnen/Jahr an.

Mittlerweile gilt die *Porphyra*-Züchtung als hochmaschinelles und sehr effizientes Verfahren, das sogar die Austern-Zucht in Japan verdrängt haben soll. Die *Porphyra*-Netze erstrecken sich auf über 67000 Hektar Wasserfläche, über 60000 Menschen werden beschäftigt (*seaweeds.ucg.ie*).

Die ausgereifte Anbaumethode ermöglicht mehrere Ernten pro Wachstumsperiode (Oktober bis Mai): *Porphyra*-Algen wachsen in Japan traditionell auf großflächigen Netzen, die auf Stangen im flachen Wasser gespannt werden. Besser bewährt haben sich jedoch Netze, die im tiefen Wasser kurz unter der Wasseroberfläche treiben. Die Thalli, das heißt die blattartigen Auswüchse, wachsen an den Seilen der Netze und werden bei der Ernte entweder von Hand oder durch Ernteschiffe abgerissen. Dabei verbleibt die Basis des Thallus am Seil und kann somit erneut auswachsen. Die geernteten Blätter werden auf Matten ausgebreitet und getrocknet. Im Sommer, wenn die Wassertemperatur für die Algen zu hoch ist, werden die Netze eingeholt und bei Wasserentzug unter 30% eingefroren (*www.uni-tuebingen.de*).

Verarbeitung

Porphyra-Algen werden nicht im frischen Zustand verkauft, sondern in Form von getrockneten papierdünnen Blättern. Hierzu werden die geernteten Blätter gewaschen, klein geschnitten und mit Frischwasser vermengt. Für 4 kg Nori werden 100 Liter Wasser verbraucht. Die flüssige Mischung wird dann maschinell auf Bambusmatten und Drahtnetzen zu ca. 20×19 cm-Platten getrocknet. Um den Wassergehalt auf 18% zu reduzieren, werden sie gestapelt noch in einen maximal 50°C heißen Ofen gegeben. Die Blätter werden danach verpackt und unter dem Namen „Hoshinori“ auf den Markt gebracht.

Verwendung

Bekannt sind Nori-Blätter vor allem für die Verwendung für „Sushi“, d.h. als Ummantelung für die Reisbällchen. Weiterhin wird es als Zutat für Suppen, Salate oder Brot und gemahlen als Gewürz verwendet.

Nährwert

Hoshinori unterscheidet sich im Vitamingehalt fast nicht von dem der frischen Alge, da die Blätter unter schonenden, gut kontrollierten Bedingungen hergestellt werden. Hervorzuheben sind vor allem der hohe Vitamin A- und Vitamin B₁₂-Gehalt. Der letztgenannte erreicht mit fast 30 µg pro 100 g essbaren Anteil nahezu den von tierischer Leber. Nori-Blätter enthalten zudem rund 44% Eiweiß und über 2% Fett. Der letztgenannte Wert ist im Vergleich zu anderen Algenprodukte relativ hoch.

Tabelle 6: Nährstoffzusammensetzung von Hoshinori (getrocknet) (www.fao.org/docrep)

Hauptkomponenten (g/100g)		Mineralien (mg/100g)		Vitamine (mg/100g)	
Eiweiß	43,6	Ca	440	A	15000 I E
		P	650	B ₁	1,29
Fett	2,1	Fe	13,0	B ₂	3,82
		Na	570	Niacin	11,0
Kohlenhydrate	46,4	K	2400	B ₆	1,04
		Mn	2,0	B ₁₂	0,029
Asche	7,8	Zn	10,0	Cholin	292
		Cu	1,47	Inositol	6,2
		Se	0,08	C	112,5

Tabelle 7: Aminosäurezusammensetzung von Hoshinori (getrocknet) (www.fao.org/docrep)

Aminosäure	Frei (mg/100gTG)	Gebunden (g/100gTG)
Alanin	1528	9,92
Arginin	15	5,92
Asparaginsäure	322	8,48
Glutaminsäure	1330	9,28
Glycin	24	6,81
Histidin	10	1,18
Isoleucin	20	4,00
Leucin	31	7,68
Lysin	12	2,56
Methionin	2	3,36
Phenylalanin	7	5,28
Prolin	4	4,64
Serin	37	4,80
Threonin	46	3,20
Tryptophan	in Spuren	1,10
Tyrosin	13	2,40
Valin	15	9,28
Taurin	1210	-

hinaus besteht auch industrielles Interesse zur Gewinnung von Alginat aus Braunalgen. Früher dienten sie dazu, Pottasche zu gewinnen. Dazu wurden sie gesammelt und am Strand verbrannt. Als man neue Pottaschequellen entdeckt hatte, gab man dieses Verfahren auf (www.uni-tuebingen.de).

Nori-Blätter sind reich an Aminosäuren wie Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Glycin, die zum charakteristischen Geschmack dieser Alge beitragen. Zudem enthalten sie einen hohen Taurin-Gehalt. Taurin ist biochemisch bedeutend für die Derivatisierung von Gallensäuren. Man nimmt an, dass es nach dem Verzehr mit Arginin zu Taurocyamin metabolisiert wird, welches den Cholesterinspiegel senken soll.

Ein Hoshinori-Blatt enthält weiterhin 30 – 45 mg/100g Eicosapentanoic Acid (EPA). Diese zu den ω 3 – Fettsäuren gehörende fünffach ungesättigte Polyensäure soll wirksam gegen Arteriosklerose sein.

3.2.3 Braunalgen

Braunalgen machen den größten Teil der geernteten Makroalgen aus. Dementsprechend viele Erzeugnisse sind auch auf dem Markt zu finden. Im Folgenden werden die drei wichtigsten Lebensmittel näher betrachtet, d.h. Kombu, Hijiki und Wakame. Darüber

3.2.3.1 Kombu

Kombu wird aus *Laminaria*-Algen gewonnen, wobei verschiedene Spezies eine Rolle spielen, wie zum Beispiel *L. japonica*, *L. angustata*, *L. japonica* var. *ochotensis*, *L. angustata* var. *longissima*, *L. saccharina*, *L. hyperborea*, *L. didgitata* u.a. Manchmal werden aber auch Algen der Gattung *Alaria esculenta* verwendet (Lembi, 1988). Als wichtigste Spezies gilt *Laminaria japonica*.

Kombu (japanisch) wird oft unter dem chinesischen Namen „haidai“ oder als „Kelp“ (engl.: Seetang) verkauft (seaweed.ucg.ie). Die letztgenannte Bezeichnung steht allerdings für mehrere Algenprodukte und wird deshalb in dieser Seminararbeit nicht weiter verwendet. *Laminaria* spp sind große Algenpflanzen mit flachen, weichen Wedeln, die sehr dick und breit werden können. Die Blätter von *Laminaria japonica* erreichen eine Länge von bis zu 3m.

Anbau

Laminaria-Algen werden zum einen aus natürlichen Beständen geerntet, zum anderen in Aquakulturen professionell gezüchtet. Hierzu werden im Sommer Zoosporen auf dünne Seile ausgesät, die in mit gekühltem Meerwasser (10°C) gefüllten Tanks heranwachsen können. Beträgt die natürliche Temperatur des Meeres dauerhaft weniger als 20°C, werden die jungen Sporophyten in dickere Seile eingedreht. Diese werden senkrecht ins Meer gestellt, nachdem sie oben mit einem Schwimmer versehen und unten mit einem Betonstein beschwert worden sind (www.uni-tuebingen.de).

Verwendung

Kombu wird entweder im getrockneten Zustand als „Suboshi-Kombu“ verkauft, oder in Form weiter verarbeiteter Produkte. Hierzu wird die getrocknete Alge in kleine Stücke geschnitten und verschiedenartig eingelegt oder eingekocht. Die Wedel werden auch zur Zubereitung von Tee verwendet.

Nährwert

Die chemische Zusammensetzung von Suboshi-Kombu unterscheidet sich zum Teil von der verarbeiteter Produkte, da bei der Verarbeitung einzelne Bestandteile verändert werden. Tabelle 8 zeigt die Nährstoffzusammensetzung verschiedener getrockneter *Laminaria*-Arten und einiger Produkte im Vergleich:

Tabelle 8: Nährstoffzusammensetzung verschiedener *Laminaria*-Algen und einiger Produkte

(in g/100g Trockengewicht) (www.fao.org/docrep)

Produkt	Wasser	Eiweiß	Fett	Kohlenh.	Asche
Suboshi-Kombu					
<i>L. angustata</i>	11,6	8,7	2,2	70,5	18,7
<i>L. angustata</i> var. <i>longissima</i>	10,0	9,2	1,7	65,0	24,1
<i>L. japonica</i>	9,5	9,1	1,3	68,0	21,7
<i>L. japonica</i> var. <i>ochotensis</i>	10,0	8,9	2,2	66,3	22,6
Kombu-Produkte					
Geschnetzelte Kombu	29,0	7,6	0,7	59,9	31,8
In Scheiben geschnittene K.	28,5	9,1	1,3	67,9	21,7
Gesalzene Kombu	21,0	21,3	0,5	53,6	24,6
Gesalzene und eingekochte K.	60,4	13,4	2,3	43,7	38,1
Gerollte Kombu	61,7	6,3	1,0	82,3	10,4
Kombu-Tee	2,0	5,8	0,4	40,8	53,0

Kombu ist im allgemeinen reich an Kohlenhydraten, vor allem an Alginsäure und Fucose (6-Desoxy-galactose). Zudem enthält sie charakteristische Aminosäuren, wie Glutaminsäure und Laminin. Die erstgenannte wirkt als natürlicher Geschmacksverstärker. Laminin [(5-amino-5-carboxypentyl)-trimethylammoniumhydroxid] ist eine basische Aminosäure und besitzt blutdrucksenkende Eigenschaften (Girard et al., 1988).

Tabelle 9 gibt einen Überblick über die Aminosäurezusammensetzung:

Tabelle 9: Freie und gebundene Aminosäuren in *Laminaria japonica* (www.fao.org/docrep)

Aminosäure	Frei (mg/100gTG)	Gebunden (g/100gTG)
Alanin	150	6,90
Arginin	-	3,47
Asparaginsäure	1450	12,15
Glutaminsäure	4100	22,61
Cystein	-	2,00
Glycin	9,2	4,47
Histidin	0,8	1,24
Isoloeucin	7,5	3,57
Leucin	5,0	6,11
Lysin	5,0	2,75
Methionin	3,1	1,71
Phenylalanin	4,6	4,17
Prolin	175,0	5,21
Serin	27,4	3,52
Threonin	16,7	2,69
Tryptophan	0,4	1,45
Tyrosin	4,1	2,78
Valin	3,1	6,31
Laminin	6,43	

Tabelle 10: Sterol-, Vitamin- und Mineralien-Gehalt von *L.japonica* (mg/100g Trockengewicht) (www.fao.org/docrep)

Sterole	24-Methylencholesterol	7	
	Fucoesterol		9 - 170
Vitamine	Carotinoide	1,1	
	Retinol (I.E.)	622	
	B ₁	0,53	
	B ₂	0,41	
	Niacin	1,6	
	Folsäure	0,14	
	B ₁₂	0,0033	
	C	28	
	Mineralstoffe	Ca	789
		P	222
Na		3111	
K		6778	
Mg		757	
I		250	
Fe		43	
Cu		0,2	
Zn		1,3	
Mn		0,4	
Se		0,4	

Betrachtet man die weitere Nährstoffzusammensetzung (Tabelle 10), fallen seltene Sterole auf, nämlich 24-Methylencholesterol und Fucoesterol. Dem letztgenannten Sterol wird die Eigenschaft zugesagt, die Bildung von „Thromben“ zu verhindern. Thromben sind Blugerinnsel in Blutgefäßen, die eine Thrombose, das heißt eine Einengung bzw. eine Verstopfung dieses Gefäßes hervorrufen [www.medicine-worldwide.de]. *Laminaria*-Algen sind zudem reich an Calcium, Eisen und Kalium. Kombu-Produkte sind auch beliebt wegen ihres Jodgehalts. Das Thema ‚Jod‘ wird an späterer Stelle näher behandelt. Weiterhin enthalten Kombu-Algen 20-25% Eicosapentaenoic acid (EPA).

3.2.3.2 Hijiki

Hijiki oder auch „Hiziki“ genannt, wird aus *Hizikia fusiforme* gewonnen. Diese buschartige Meeresalge wächst in großen Verbänden auf Felsen unterhalb der Wasseroberfläche und wird bis zu einem Meter hoch (Südwest, 1998).

Verwendung

Nach der Ernte wird die Braunalge mit Meereswasser gewaschen und in der Sonne getrocknet. Das Produkt wird „Suboshi-Hiziki“ genannt, kann aber nicht direkt als Nahrungsmittel verwendet werden, da es aufgrund seines hohen Phlorotannin-Gehaltes einen sehr strengen Geschmack besitzt. Deshalb wird es zu „Hoshi-Hiziki“ weiterverarbeitet. Hierzu wird das getrocknete Produkt für 4-5 Stunden mit Wedel von *Eisenia bicyclis* (Arame) gekocht und anschließend für 4-5 Stunden gedämpft, um geschmacklich unangenehme Stoffe zu entfernen. Dabei erhält es auch die typische schwarzbraune Färbung. Bevor das Produkt wieder getrocknet wird, wird es noch in kurze Streifen geschnitten.



Abbildung 3: Hoshi-Hiziki

Nährwert

In Tabelle 11 ist die chemische Zusammensetzung von Hoshi-Hiziki dargestellt. Wie für Algenprodukte typisch, besitzt auch Hijiki einen hohen Kohlenhydrat-Gehalt von über

Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung von Hoshi-Hiziki (www.fao.org/docrep)

Eiweiß (g/100g)	12,3
Fett (g/100g)	1,5
Kohlenhydrate (g/100g)	65,1
Asche (g/100g)	21,1

Mineralstoffe (mg/100g)	Ca	1620
	P	116
	Na	1620
	K	5093
	Mg	654
	Fe	63,7
	Cu	2,11
	Zn	2,6
	Mn	1,94
	Co	0,014
	Ni	2,8

Vitamine (mg/100g)	Carotinoide	0,66
	Retinol (I.E.)	371
	B ₁	0,012
	B ₂	0,17
	Niacin	2,16
	C	0

Sterole (mg/100g)	24-Methylen-cholesterol	1,8
	Fucoesterol	48

60% und einen geringen Fett-Anteil von 1-2%. Wie bei Kombu besteht dieser zu 20-25% aus EPA.

Hijiki besitzt zehnmal mehr Calcium als Vollmilch und ist zudem reich an Eisen und Kupfer. Obwohl bei der Herstellung Vitamine verloren gehen, weist Hoshi-Hiziki noch einen hohen Niacin-Gehalt auf.

3.2.3.3 Wakame

Wakame-Produkte werden aus *Undaria pinnatifida* gewonnen. Diese Algenart wächst in einer Tiefe von 6 bis 12 m und bildet 60 bis 120 cm lange und 30 bis 40 cm breite Wedel, die einem großem, stark gezackten Blatt ähneln (Südwest, 1998).

Verwendung

Nach der Ernte werden die Wedel erst mit Meerwasser und dann mit frischem Wasser gewaschen. Anschließend werden sie in zwei gleiche Hälften geschnitten, die mittlere Blattrippe wird dabei entfernt. Nach dem Trocknen entsteht das Produkt „Suboshi-Wakame“, das auch in dieser Form verkauft wird.

Darüber hinaus gibt es auch noch weiterverarbeitete Produkte, wie zum Beispiel „blanchierte und gesalzene“ oder „geschnittene“ Wakame.



Abbildung 4: *Undaria pinnatifida*

Nährwert

Je nach Verarbeitungsart unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der Wakame-Produkte (Tabelle 12 und 13). Der Kohlenhydrat-Anteil weist wie bei Kombu-Produkten Alginate und Fucose auf. Alginate zeigten im Tierversuch eine Blutfett senkende Wirkung (Wang und Zang, 1997).

Im Vergleich zu Kombu und Hijiki besteht der Fett-Anteil vor allem aus Palmitin- und Ölsäure, EPA spielt nur eine untergeordnetere Rolle. Ferner enthält die rohe Alge bis zu 62 mg pro 100 g Fucosterol, dessen Funktion beim Nährwert der Kombu-Produkte beschrieben wurde. 24-Methylencholesterol ist bis zu 19 mg/ 100 g vertreten.

Während der Vitamingehalt durch die Verarbeitungsprozesse in einigen Wakame-Produkten zurückgeht, bleibt er bei sonnengetrocknetem Suboshi-Wakame ähnlich dem der frischen Alge. Beide sind vor allem reich an B-Vitaminen. Der Mineralien-Vergleich zeigt einen hohen Calcium- und auch Eisengehalt (Tabelle 13).

Tabelle 12: Nährstoffzusammensetzung verschiedener Wakame-Produkte (in g/100g)
(www.fao.org/docrep)

Produkt	Wasser	Eiweiß	Fett	Kohlenhydrate	Asche
Roh, ganz	90,4	1,9	0,2	4,2	3,3
Getrocknet	13,0	15,0	3,2	38,0	30,8
Blanchiert und gesalzen	52,6	4,1	0,5	9,5	33,3
Geschnitten	7,2	23,7	2,7	42,7	23,7

Tabelle 13: Vitamin- und Mineraliengehalt verschiedener Wakame-Produkte (in mg/100g)
(www.fao.org/docrep)

Produkt	Vitamine						Mineralien					
	Carotinoide	Retinol (I.E.)	B ₁	B ₂	Niacin	C	Ca	P	Fe	Na	K	Mg
Roh, ganz	1400	780	0,07	0,18	0,9	15	1042	375	7,3	6354	7604	-
Getrocknet	3300	1800	0,3	1,15	8,0	15	1103	460	8,0	7011	6322	1172
Blanchiert und gesalzen	840	470	0,03	0,07	0,2	0	401	200	5,9	27426	527	-
Geschnitten	5630	3130	0,11	0,07	0,13	0	1099	400	19,2	8157	337	-

Tabelle 14 zeigt den Gehalt an freien und gebundenen Aminosäuren von *Undaria pinnatifida*.

Tabelle 14: Freie und gebundene Aminosäuren in *Undaria pinnatifida* (www.fao.org/docrep)

Aminosäure	Frei (mg/100g TG)	Gebunden (g/100g TG)
Alanin	612	4,48
Arginin	36,5	3,04
Asparaginsäure	5,4	5,92
Glutaminsäure	89,8	6,56
Cystein	3,4	0,93
Glycin	455	3,68
Histidin	2,1	0,50
Isoleucin	11,2	2,88
Leucin	19,6	8,48
Lysin	34,6	3,68
Methionin	1,7	2,08
Phenylalanin	9,2	3,68
Prolin	156	3,04
Serin	131,4	2,56
Threonin	90,3	5,44
Tryptophan	5,8	1,17
Tyrosin	10,1	1,60
Valin	11,1	6,88

Betrachtet man die Seite der gebundenen Aminosäuren, ist festzustellen, dass keine großen Mengenunterschiede zwischen der geladenen Asparagin- und Glutaminsäure und den neutralen Aminosäuren vorliegen.

Vergleicht man dagegen die Gehalte der freien Aminosäuren, fällt auf, dass die neutralen Komponenten, wie zum Beispiel Alanin und Serin, die geladenen Aminosäuren mengenmäßig übertreffen.

Dieses Verhältnis soll verantwortlich für den typischen Geschmack der Wakame-Algen sein.

3.3. Wichtige Inhaltstoffe

Im folgenden Abschnitt werden wichtige Inhaltsstoffe der Algenprodukte näher erläutert, die vorhergehend noch nicht berücksichtigt wurden. Dazu gehört zum einen der Jodgehalt in Algen und zum anderen die Anreicherung von Arsen.

3.3.1 Jod

Jod ist ein essentielles Spurenelement. Es ist Bestandteil der Schilddrüsenhormone Thyroxin und 3,3',5-Trijodthyronin und anderer Jodaminosäuren. Die Thyroid-Hormone steigern den Grundumsatz und wirken auf den Stoffwechsel von Kohlenhydraten, Lipiden und Proteinen. Die wachstumsfördernde Wirkung ist eine wesentliche Voraussetzung für eine ausgeglichene kindliche Entwicklung. Die Regulation der Schilddrüsenaktivität erfolgt über das Zentralnervensystem.

Um einem Jodmangel vorzubeugen wird von der Deutschen Gesellschaft für Ernährung (DGE) für Erwachsene eine Zufuhr von 200 µg Jod/Tag empfohlen (DGE, 05.1998). Liegt die aufgenommene Jodmenge längerfristig unterhalb dieses Wertes, kommt es zu charakteristischen Mangelerkrankungen. Die schwerste Form äußert sich in einer Vergrößerung der Schilddrüse (Kropf). Bei Kindern kann es zu Kretinismus, das heißt zu Kleinwüchsigkeit in Verbindung mit Schwerhörigkeit und geistigen Defekten kommen (BgVV, 05.12.2001).

Um diesen Erscheinungen vorzubeugen, ist der Verzehr jodreicher Kost essentiell. In diesem Zusammenhang wird jedoch in den letzten Jahren von Seiten des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR, früher BgVV) und der Deutschen Gesellschaft für Ernährung (DGE) verstärkt vor jodreichen Algengerzeugnissen gewarnt.

Die Jodgehalte sind nämlich in Algen- und Seetangprodukten üblicherweise sehr hoch. Sie liegen zwischen 5 und 11000 mg/kg Trockengewicht. Werden Verluste durch Kalt- oder Heißextraktion berücksichtigt, liegen immer noch Gehalte bis zu 3900 mg/kg Trockengewicht vor. Diese Werte überschreiten damit den für Algengerzeugnisse vom ehemaligen Bundesgesundheitsamt (BGA) empfohlenen Gehalt von 20 mg/kg Trockengewicht in Algenprodukten um das Zweihundertfache (BgVV, 03.01.2001).

Somit sind Algen bzw. Seetang, die einen höheren Gehalt an Jod aufweisen, aus Gründen des vorbeugenden Gesundheitsschutzes nicht verkehrsfähig. Laut BgVV sind diese Algengerzeugnisse als gesundheitsschädigend anzusehen.

Eine Übersicht über die Jodgehalte gibt Tabelle 15. Deutlich wird daraus auch die Tatsache, dass dieser je nach geographischer Herkunft verschieden ist.

Tabelle 15: Jodgehalt und Herkunft einiger mariner Makroalgen (nach BgVV, 03.01.2001)

Algenart	Jodgehalt (mg/kg im Trockengewicht)	Herkunft
<i>Alaria esculenta</i>	165-184 500	Irland (Nordatlantik) Norwegen (Nordatlantik)
<i>Laminaria digitata</i>	2479 3000-11000	Irland (Nordatlantik) Norwegen (Nordatlantik)
<i>Laminaria hyperborea</i>	2479 4000-5000	Irland (Nordatlantik) Frankreich (Bretagne)
<i>Laminaria japonica</i>	1700-2600	Japan
<i>Laminaria religiosa</i>	11580	Philippinen
<i>Hizikia fusiforme</i>	95-430	Japan, China, Nord- und Südkorea
<i>Undaria pinnatifida</i>	104-350	Japan, China, Nord- und Südkorea
<i>Chondrus crispus</i>	200-300	Irland (Nordatlantik)
<i>Porphyra sp</i>	150-550 40-60	Irland (Nordatlantik) Japan
<i>Porphyra tenera</i>	5-25	Japan
<i>Gracilaria verrucosa</i>	4000-5000	Frankreich (Bretagne)
<i>Ulva lactuca</i>	48 240	Chile Irland
<i>Eneromorpha sp</i>	70	Irland

Bei einem Überangebot an Jod resultieren große individuelle Unterschiede. Wie die Schilddrüse reagiert, hängt vor allem von der vorhergehenden und aktuellen Jodversorgung ab. Als oberer tolerabler Zufuhrwert wurde von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) 1000 µg Jod pro Tag empfohlen. In Jodmangelgebieten, wie zum Beispiel Deutschland, ist als Folge des Mangels mit unerkannten funktionellen Autonomien der Schilddrüse zu rechnen, vor allem bei älteren Menschen. Hier sollte die Gesamtjodaufnahme 500 µg pro Tag nicht überschreiten (*BgVV, 05.12.2001*).

Bei einer chronischen Aufnahme von unphysiologisch hohen Joddosen von 2000 µg pro Tag und mehr oder durch eine einmalige Aufnahme von über 100 000 µg pro Tag kann es zum sogenannten Wolff-Chaikoff-Effekt kommen. Hierbei wird die Jodaufnahme in der Schilddrüse längerfristig blockiert. Zudem bildet sich eine Schilddrüsenunterfunktion aus (Hypothyreose). Dieser Effekt wurde z.B. bei Bewohnern der Küsten Japans und Chinas beobachtet. Im Allgemeinen haben diese jedoch weniger Probleme bei der Aufnahme jodreicher Algen, da ihr Organismus an die Verarbeitung hoher Jodmengen gewöhnt ist (*BgVV, 05.12.2001*).

Tests im Hinblick auf den Jodgehalt wurden u.a. von den Magazinen Stiftung Warentest und Ökotest durchgeführt. Dabei zeigten sich Jodgehalte, die das Zweihundertfache des empfohlenen Höchstwertes darstellten. Im Kreuzfeuer stand dabei eine belgische Firma, die ein Produkt in deutscher Sprache als „Badezusatz“ bezeichnet. In anderen Sprachen wird jedoch erläutert, wie das Meeressgemüse als Nahrungsmittel zuzubereiten ist (*Stiftung Warentest, 09.2002; Öko-Test-Magazin, 06.1998*).

3.3.2 Arsen

Algen besitzen die Fähigkeit, Schwermetalle zu akkumulieren. Hierzu zählt vor allem Arsen, das bis zu 4 g pro kg Trockenmasse angereichert wird (www.umwelt.sachsen.de).

In mehreren, voneinander unabhängigen Studien wurden folgende Verbindungen in Algen und Algengerzeugnissen entdeckt:

- Arsen (V)
- Arsen (III)
- DMA = Dimethylarsensäure
- Arseno-Zucker
- Arsenobetain

Die Strukturen sind der folgenden Abbildung 5 zu entnehmen.

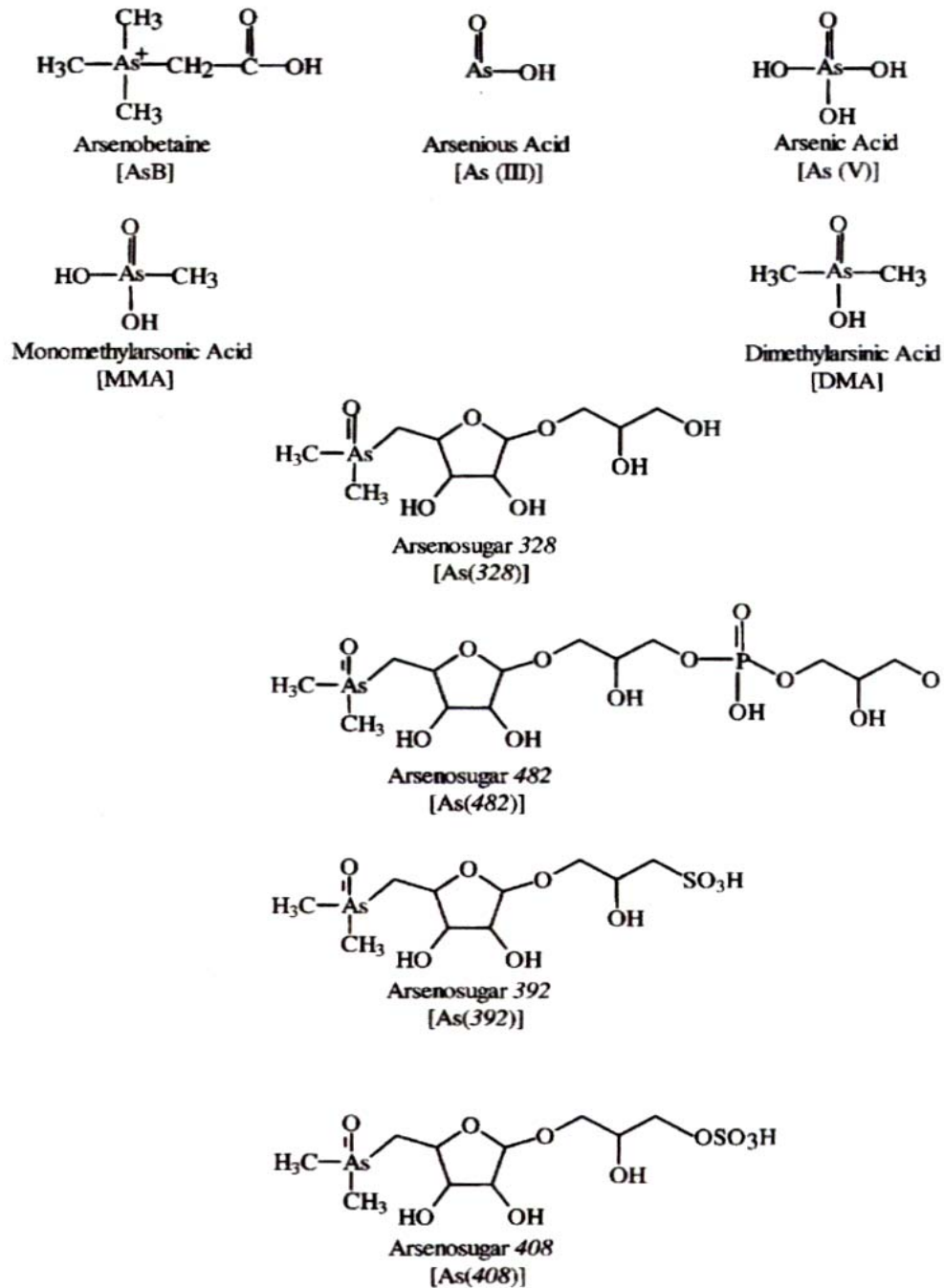


Abbildung 5: Arsenverbindungen in Algen (Gallagher et al., 2001)

Die Unterscheidung zwischen anorganischen und organischen Verbindungen ist von großer Bedeutung, da diese jeweils verschiedene Toxizität aufweisen. Während anorganisches Arsen höchst toxisch ist – die Wirkung beruht auf der Blockade aktiver SH-Gruppen zahlreicher Enzyme und damit lebenswichtiger Stoffwechselprozesse; As(III) ist zudem carcinogen - besteht über die toxischen Wirkungen organischer Arsen-Verbindungen weniger Klarheit. Es gibt experimentelle Hinweise darüber, dass z.B. bestimmte Arsenozucker nach dem Verzehr zu Dimethylarsinsäure (DMA) metabolisiert werden und somit eine höhere Toxizität bewirken (Gallagher et al., 2001; Sakurai, 2001).

Im Laufe der letzten Jahre wurden verschiedene Methoden optimiert, um alle Arsen-Verbindungen aus Proben zu extrahieren und zu detektieren. Hierbei werden vor allem gekoppelte Verfahren angewendet, wie zum Beispiel ICP-MS, ES-ITMS mit HPLC oder HPLC-ES-MS. Als sehr effizient hat sich vor allem das Verfahren der ASE (accelerated solvent extraction) mit ionenchromatographischer Trennung und Detektion mittels ICP-MS herausgestellt (*Gallagher et al., 2001*).

Auf dem Gebiet der Arsen-Verbindungen besteht allerdings noch dringender Forschungsbedarf. Dies betrifft einerseits rein analytische Fragen bei der Identifizierung von Arsenorganischen Verbindungen, andererseits ist auch noch nicht geklärt, wie die bisher bekannten organischen Verbindungen im menschlichen Organismus metabolisiert werden. Erst auf der Grundlage der genauen Kenntnis der Stoffwechselwege wird eine Bewertung unter dem Gesichtspunkt der gesundheitlichen Unbedenklichkeit möglich sein (*SKLM, 1998*).

3.4 Nahrungsergänzungsmittel

Seit einigen Jahren erfreuen sich Algen immer größerer Beliebtheit in Form einer weiteren Verwendung. Verschiedene Arten werden nämlich als Tabletten, Kapseln oder Pulver zur Nahrungsergänzung angeboten. Hierbei haben sich vor allem Produkte aus *Spirulina platensis*, *Chlorella pyrenoidosa* und *Aphanizomenon-flos-aquae* durchgesetzt.

3.4.1 Spirulina

Spirulina-Produkte werden aus *Spirulina platensis* gewonnen. Diese Blaualge wird traditionell in Afrika, Amerika und Asien als Nahrungszusatz verzehrt. Sie gehört zu den auf dem Markt am weitesten verbreiteten Mikroalgen. Alleine auf dem „Health-Food“-Sektor werden jährlich über 3000 Tonnen Biomasse verkauft, der vor allem in den USA, Kanada, Japan und Europa seine wichtigsten Märkte besitzt (*www.igv-gmbh.de*).

Spirulina platensis wird vorwiegend kommerziell angebaut. Hierzu wird meist ein reiner Stamm im Labor vorkultiviert, bevor er dann in ein Becken mit Wasser eingesetzt wird. Die Qualität dieses Wasser ist mitverantwortlich für die spätere Beschaffenheit der Alge. In den meisten Fällen wird frisches Wasser kombiniert mit nährstoffreichem Meerwasser eingesetzt. Zudem wird das es konstant fließend gehalten und mit weiteren Nährstoffen versorgt. Ist die gewünschte Wachstumsrate erreicht, wird die Mikroalge aus dem Becken gepumpt, aufgereinigt und schonend sprühgetrocknet. Es resultiert ein grünes Pulver, das dann zu Kapseln oder Pulver weiterverarbeitet werden kann (*www.naturalways.com*).

Viele Hersteller werben mit möglichst naturnahen Anbaumethoden wie ausschließlichem Wachstum im natürlichem Sonnenlicht, auf Bestrahlung oder Einsatz von Gentechnik wird verzichtet. Zudem wird eine ständige Wasser- und Abwasserkontrolle durchgeführt und ausschließlich mit Nährstoffen aus pflanzlichen Rohstoffen gedüngt. Eine kürzlich vorgelegte Arbeit über die Mikroalgen-Biotechnologie gibt eine ummassende Übersicht (*Olaizola, 2003*).

Spirulina platensis wird vor allem aufgrund ihrer Nährstoffzusammensetzung geschätzt. Im Folgenden wird zuerst die Zusammensetzung der Hauptkomponenten im Überblick dargestellt. Je nach Anbaumethoden und geographischer Herkunft können diese stark schwanken. Abbildung 6 zeigt die allgemeine Zusammensetzung der Hauptkomponenten.

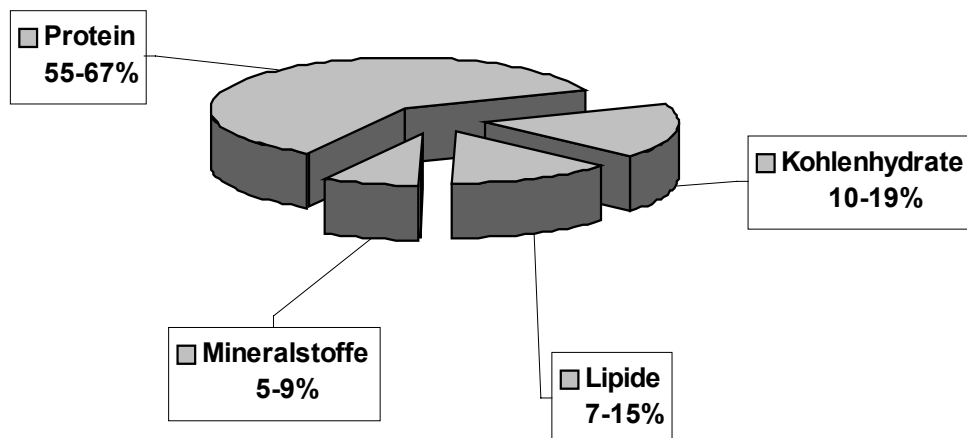


Abbildung 6: Nährstoffzusammensetzung von *Spirulina platensis* (nach www.igv-gmbh.de)

Die Mikroalge weist einen hohen Protein-Anteil von 55-67% auf, wobei die Aminosäurezusammensetzung alle essentiellen Aminosäuren enthält. Der Kohlenhydratgehalt liegt zwischen 10 und 19%, dabei fällt der hohe Anteil an Rhamnose auf. Palmitin- und gamma-Linolensäure machen den Großteil des Fett-Anteiles aus. Dieser kann zwischen 7 und 15% betragen. Hervorzuheben ist auch der hohe Mineralstoffgehalt mit 5 bis 9%. Die größten Anteile bilden Calcium, Eisen und Magnesium.

Des Weiteren besitzt *Spirulina* einen hohen Gehalt an B-Vitaminen, vor allem B₁₂, (Watanabe et al., 2002), aber auch an β -Carotin, Chlorophyll und Phycocyanin. Alle Nährstoffe sind sehr leicht zugänglich, die Zellen werden nämlich nicht durch eine starre Zellwand begrenzt, sondern besitzen nur eine dünne Zellmembran aus Mucopolysacchariden (www.igv-gmbh.de ; www.naturkost-web.de).

Der Mikroalge wird eine Vielzahl verschiedener gesundheitlicher Effekte nachgesagt. Eine aktuelle Übersicht beschreibt die unterschiedlichen pharmakologischen Effekte (Chamorro et al., 2002). Von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) wurde *Spirulina platensis* als „Health-improving-Agent“ eingestuft. Weiterhin wird an Selen- und Jod-haltigen pharmazeutischen Produkten geforscht, die auf der Blaualge basieren. Erste Ergebnisse hierzu waren vielversprechend (Mosulishvili et al., 2002). Allerdings sind sich die Experten darüber im Klaren, dass vor einer endgültigen Beurteilung weitere Studien, vor allem im Humanbereich erforderlich sind (Chamorro et al., 2002).

Ein gewisses Problem besteht im übrigen darin, dass die Mikroalge während des Kultivierungsprozesses mit anderen Algenarten verunreinigt werden kann. Sind diese Fremd-Algen in der Lage, Toxine zu bilden, reichern sich diese später im *Spirulina*-Produkt an. Einzige Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, besteht in einer verstärkten Kontrolle des Anbauprozesses und hierbei vor allem des Wassers. Inwieweit diese Maßnahmen wirksam sind, wird derzeit noch untersucht.

3.4.2 Chlorella

Chlorella-Produkte werden aus der Mikroalge *Chlorella pyrenoidosa* hergestellt. Sie werden oft mit *Spirulina* in Verbindung gebracht, obwohl sie sich hiervon in einigen wesentlichen Merkmalen deutlich unterscheiden. Diese Alge gehört im Gegensatz zu *Spirulina platensis* zu der Klasse der Grünalgen und wächst ausschließlich in

Süßwasser. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal liegt im Aufbau der Zellwand. Während die Zellen der Spirulina-Alge von Mucopolysacchariden begrenzt werden, liegt hier Cellulose vor.

Die Zusammensetzung der Nährstoff-Hauptkomponenten ist allerdings vergleichbar mit der von *Spirulina platensis*. Chlorella enthält etwa 60% Eiweiß, 11% Fett und alle für den Menschen essentiellen Aminosäuren. Die Grünalge zeichnet sich weiterhin durch einen sehr hohen Chlorophyll-Anteil aus, was ihr auch den Namen gab. Ferner weist die Mikroalge einen hohen Anteil an Vitamin A und B, insbesondere Vitamin B₁₂, auf. Bei den Mineralstoffen ist vor allem der hohe Calcium-, Kalium- und Eisengehalt zu nennen.

Im Zusammenhang mit *Chlorella pyrenoidosa* wurden verschiedene medizinische Aspekte untersucht. In verschiedenen Studien kam man zu dem Ergebnis, dass Chlorella als Nahrungsergänzung zum einen Blutdruck- und Cholesterinspiegel-senkend wirkt, zum anderen die Wundheilung fördert. Zudem soll durch die regelmäßige Aufnahme von Chlorella das Immunsystem gestärkt werden (Merchant und Andre, 2001; Merchant et al., 2002). Ferner wurde eine Pilotstudie im Zusammenhang mit der chronischen muskelskelettalen Störung Fibromyalgia durchgeführt. Die Verabreichung von *Chlorella pyrenoidosa* zeigte bei einigen Patienten eine Verbesserung der Symptome (Merchant et al., 2000). In allen Bereichen ist vor einer endgültigen Bewertung noch weitere Forschungsarbeit erforderlich.

3.4.3 AFA (*Aphanizomenon flos-aquae*)

AFA-Algen sind Produkte der Blaualge *Aphanizomenon flos-aquae*. Diese Süßwasser-alge wird seit einigen Jahren mit gesundheitsbezogener Werbung in den Handel gebracht. So wird diesem Nahrungsergänzungsmittel die Wirkung nachgesagt, vor verschiedenen Virusinfektionen zu schützen, wie zum Beispiel Herpes, Grippe, Windpocken oder Mumps. Aber auch bei psychischen Erkrankungen wie Depressionen, Schlaf- und Aufmerksamkeitsstörungen soll die Blaualge helfen. Bei neurologischen Störungen wie dem Aufmerksamkeits- Defizit- Hyperaktivitäts-Syndrom (ADHS) bei Kindern oder Demenzerkrankungen wie Alzheimer sollen AFA-Produkte eine Alternative zur ärztlichen Therapie darstellen.

Allerdings warnen das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfVV) und die Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) seit einigen Jahren vor derartigen Algenprodukten, da keiner dieser medizinischen Aspekte als wissenschaftlich belegt gilt. Laut BfVV liegt somit ein Verstoß gegen das Verbot der irreführenden Werbung vor [BfVV, 23.09.2001]. Es wird weiterhin darauf hingewiesen, dass Produkte, die derart beworben werden, als Arzneimittel anzusehen sind. Hierzu bedarf es allerdings einer Zulassung durch das BfArM, beziehungsweise der Europäischen Arzneimittelbehörde EMA. Liegt die Zulassung nicht vor, gelten die Produkte als nicht verkehrsfähig.

Davon abgesehen, dass der Nutzen als Nahrungsergänzung nicht belegt ist - laut BfVV sollten Kinder diese Nahrungsergänzungsmittel grundsätzlich nicht zu sich nehmen, Erwachsenen wird eine Konsumeinschränkung nahegelegt (DGE, 05.2002) - stellen diese Produkte eine deutliche Gefahr für den Verbraucher dar. Bestimmte Stämme von *Aphanizomenon flos-aquae* besitzen die Fähigkeit, Neurotoxine zu bilden. Zudem können sie mit anderen Cyanobakterien verunreinigt sein, die ebenfalls Toxine bilden können. Untersuchungen in den USA haben gezeigt, dass AFA-Produkte erhebliche Mengen an derartigen Microcystinen enthalten können (DGE, 05.2002, Schaeffer et al., 1999). Auch in Deutschland wird verstärkt in diesem Zusammenhang geforscht.

4 Toxine

Algen können nicht nur eine Bereicherung, sondern auch eine Gefährdung für Tier und Mensch darstellen. Etwa 30-50 Arten besitzen die Fähigkeit, Toxine zu bilden, die über

den Verzehr von Muscheln, Fischen oder über Wasseraufnahme den menschlichen Organismus erreichen können.

Der Toxingehalt einer einzigen Algenzelle ist gering und nicht wirksam. Kommt es aber zu einer sogenannten „Wasserblüte“, konzentriert sich der Toxingehalt im Wasser. Diese Massenentwicklungen von Algen sind natürliche Ereignisse und können in fast allen Gewässern vorkommen (www.io-warnemünde.de). Den ältesten Hinweis findet man in der Bibel (Exodus 7;20-21): „... und das Wasser im Fluss färbte sich rot. Und die Fische im Fluss starben; und der Fluss stank und die Ägypter konnten das Wasser nicht trinken...“ Es ist zudem bekannt, dass Indianer beim Auftreten von Rotfärbungen des Meeres keine Muscheln mehr aßen. Auch die volkstümliche Regel, die besagt, dass in Sommermonaten ohne „r“ keine Muscheln verzehrt werden sollen, geht auf Algenblüten zurück [RÖMPP, 1995].

Toxinbildende Algen werden in vier Klassen eingeteilt. Die meisten Vertreter findet man unter den Dinophyceae, die die Wasserblüte in den Ozeanen bilden. Wichtig ist auch die Gruppe der Cyanophyceae, die in Flüssen, Seen und Brackwasser wirksam sind. Einige wenige Arten gehören zu den Bacillariophyceae (Kieselalgen) und Prymnesiophyceae (www.io-warnemünde.de). Die Toxine der beiden erstgenannten Klassen werden im Folgenden ausführlich betrachtet.

4.1 Algentoxine

Die klassischen Algentoxine sind Gifte, die fast ausschließlich von Dinophlagellaten gebildet werden. Sie werden von Fischen über die Nahrungskette oder direkt von Muscheln aufgenommen. Dabei kommt es zu einer Konzentration der Toxine in diesen Organismen. Beim Verzehr durch den Menschen kann es zu unterschiedlichen Vergiftungen kommen. Je nach Art der ausgelösten Symptome kann man die Toxine fünf verschiedenen Gruppen zuordnen:

- ● Paralytic Shellfish Poisoning (PSP)
- ● Diarrhetic Shellfish Poisoning (DSP)
- ● Amnesic Shellfish Poisoning (ASP)
- ● Neurotoxic Shellfish Poisoning (NSP)
- ● Ciguatera Fish Poisoning (CFP)

Diese Vergiftungen sind dosisabhängig, das heißt je mehr Toxine aufgenommen werden, desto stärker sind die Krankheitssymptome. Betroffen sind in erster Linie der Gastrointestinaltrakt, das Nervensystem, die Muskulatur und einzelne Organe, wie Leber und Haut (www.io-warnemünde.de).

Übersichten über Algentoxine finden sich in einer Reihe aktueller Arbeiten, wie u.a. (Yasumoto, 2001; Rao et al., 2002; Shimizu, 2003; Brett, 2003).

4.1.1 Paralytic Shellfish Poisoning (PSP)

Die paralytische Muschelvergiftung ist eine weltweit verbreitete Krankheit, die durch Algentoxine ausgelöst wird.

4.1.1.1 Toxine

Als Hauptsubstanz wurde das heterocyclische Guanidin Saxitoxin identifiziert, von dem sich weitere 20 toxische Derivate ableiten lassen.

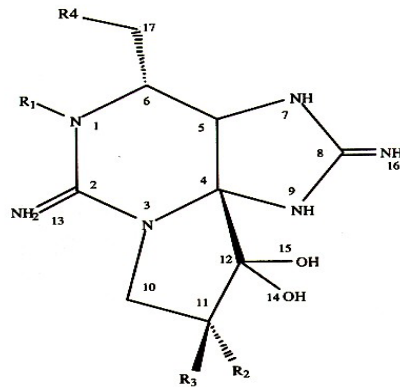
Je nach Substitutionsmuster an R₄ (vgl. Abb, 7) lassen sie sich in vier Gruppen einteilen:

- Carbamat-Toxine mit Saxitoxin
- Sulfocarbamoyl-Toxine
- Decarbamoyl Toxine
- Deoxydecarbamoyl-Toxine.

Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten resultieren verschiedene Toxizitätsstufen, die in „Mouse Units“ ausgedrückt werden können. Eine MU ist in diesem Fall die Toxinmenge (MU / μmol), die eine Maus in 20 Minuten tötet. In den meisten Fällen wird eine Zeitspanne von nur 15 Minuten vorgegeben.

Die Carbamate bilden die giftigste Gruppe, die Sulfocarbamoyl-Toxine die am wenigsten wirksame, die Toxizität der Decarbamoyl-Toxine liegt dazwischen (*Shimizu et al., 1990*). Allerdings werden die weniger giftigen Sulfocarbamoyl-Toxine in saurem Milieu in Carbamat-Toxine umgewandelt. Dies kann somit auch beim Verzehr der Muscheln durch die Magensäure erfolgen (*Procter et al., 1975*).

Die Struktur der verschiedenen PSP-Toxine und deren Toxizität zeigt Abbildung 7.



		R1	R2	R3	R4	MU/ μmol^1
Carbamate	STX	H	H	H	OCONH ₂	2483
	Neo STX	OH	H	H	OCONH ₂	2295
	GTX1	OH	OSO ₃ ⁻	H	OCONH ₂	2468
	GTX2	H	OSO ₃ ⁻	H	OCONH ₂	892
	GTX3	H	H	OSO ₃ ⁻	OCONH ₂	1584
	GTX4	OH	H	OSO ₃ ⁻	OCONH ₂	1803
Sulfocarbamoyl	GTX5 (B1)	H	H	H	OCONHSO ₃ ⁻	160
	GTX6 (B2)	OH	H	H	OCONHSO ₃ ⁻	-
	C1	H	OSO ₃ ⁻	H	OCONHSO ₃ ⁻	15
	C2	H	H	OSO ₃ ⁻	OCONHSO ₃ ⁻	239
	C3	OH	OSO ₃ ⁻	H	OCONHSO ₃ ⁻	33
	C4	OH	H	OSO ₃ ⁻	OCONHSO ₃ ⁻	143
Decarbamoyl	dcSTX	H	H	H	OH	1274
	dcNeoSTX	OH	H	H	OH	-
	dcGTX1	OH	OSO ₃ ⁻	H	OH	-
	dcGTX2	H	OSO ₃ ⁻	H	OH	1617
	dcGTX3	H	H	OSO ₃ ⁻	OH	1872
	dcGTX4	OH	H	OSO ₃ ⁻	OH	-
Deoxydecarbamoyl	doSTX	H	H	H	H	-
	doGTX2	H	H	OSO ₃ ⁻	H	-
	doGTX3	H	OSO ₃ ⁻	H	H	-

¹Oshima, 1995

Abbildung 7: Strukturen und relative Toxizität der PSP-Toxine (*Botana, 2000*)

4.1.1.2 Produzenten

Saxitoxin und Derivate werden weltweit von unterschiedlichen Organismen gebildet. Dazu gehören insbesondere Dinophlagellaten, aber auch Makroalgen und Cyano-

bakterien. An dieser Stelle wird nur die Gruppe der Dinophyta näher betrachtet, die Toxine der Blaualgen werden später unter 5.2 erläutert.

An der Bildung von Toxinen sind vor allem drei Arten von Dinophlagellaten beteiligt: *Alexandrium spp.*, *Gymnodinium catenatum*, *Pyrodinium bahamense*. In ihnen und in kontaminierten Schalentieren wurden mehr als 20 Saxitoxin-Derivate gefunden. Dabei kommt jeder einzelnen Spezies ein bestimmtes Toxinmuster zu. Bis jetzt wurde keine Spezies entdeckt, die alle Toxine bildet (*Shumway, 1990*).

Tabelle 16 zeigt einige Beispiele für Algen und die von ihnen produzierten Toxine: (*Oshima, 1990; Kosama et al., 1988; Hansen et al., 1992*)

Tabelle 16: PSP-Toxine und ihre Produzenten (*Botana, 2000*)

Alge	Toxin
<i>Alexandrium catenella</i>	C-Toxine,
<i>A. tamarense</i>	C-Toxine, STX, neoSTX
<i>A. tamiyavanich</i>	GTX 1-4
<i>A. ostenfeldii</i>	GTX 5 und 6 Carbamate
<i>Gymnodinium catenatum</i>	C-Toxine, GTX 5 und 6
<i>Pyrodinium bahamense var compressum</i>	STX, neoSTX, dc-STX, GTX5 und 6

Während der Algenblüte der Dinophlagellaten kommt es zu einer Anreicherung der Toxine in den Schalentieren, vor allem Muscheln. Sie werden mit der Nahrung aufgenommen und danach im Verdauungstrakt gespeichert, wobei sie für die Schalentiere nicht toxisch sind. Der Verzehr dieser kontaminierten Lebensmittel bewirkt allerdings beim Menschen, je nach aufgenommener Menge, leichte bis tödliche Vergiftungen.

4.1.1.3 Mechanismus und Symptome der PSP- Vergiftung

PSP-Toxine sind neurotoxisch, sie wirken als neuromuskuläre Depolarisatoren und irreversible Cholinesterase-Hemmer. Die Bindung erfolgt reversibel an einem spezifischem Rezeptor. Der genaue Vorgang ist noch nicht vollständig geklärt. Es liegen jedoch unterschiedliche Modelle vor, denen verschiedene Bindungstypen zugrunde liegen:

Nach Shimizu liegt eine Bindung an drei Punkten vor. Die zwei benachbarten Hydroxylgruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus, die Guanidin-Gruppe eine Ionenbindung mit der anionischen Seite der äußeren Zellmembran (*Shimizu, 1973-1980*).

Kao und Walker postulierten eine Bindung an den Rand des Ionenkanals, die Guanidin-Gruppe ist dabei auf den Kanaleingang gerichtet (*Kao und Walker, 1982*). Darüber hinaus gibt es auch Modelle, die kovalente Bindungen an den Rezeptor vermuten lassen (*Strichartz, 1984*).

Die Symptome variieren je nach Vergiftungsgrad. Fünf bis dreißig Minuten nach Verzehr von kontaminierten Lebensmitteln beginnt ein leichtes Kribbeln und Brennen des Lippen- und Zungenbereichs, das sich über Gesicht und Nacken auf den gesamten Körper ausbreitet, verbunden mit zunehmender Taubheit. Bei leichten Intoxikationen beobachtet man Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerzen oder Durchfall. In schweren Fällen kommt es zu Schluckbeschwerden, Einschnüren der Kehle, Atemnot oder komplettem Verlust der Sprache. Im schlimmsten Fall kann innerhalb von 2-12 Stunden Tod durch Atemstillstand eintreten (*www.who.edu*).

Die letale Dosis von Saxitoxin beträgt für den Menschen zwischen 1 und 4 mg. Das entspricht etwa 5 000-20 000 Mouse Units (*Evans, 1974; Levin, 1992*).

Bei Aufnahme einer nichttödlichen Dosis tritt nach etwa 12 Stunden eine Besserung der Symptome ein, die Toxine werden über den Urin ausgeschieden. Eine Therapie der Vergiftung ist bis heute noch nicht möglich, da es noch kein geeignetes Gegenmittel gibt, das gegen alle PSP-Toxine wirksam ist (*www.who.edu*). Als präventive Maßnahme hat sich das Kochen der Schalentiere erwiesen. Obwohl PSP-Toxine

hitze stabil sind, vermindert sich die Gefahr einer Vergiftung, da die Toxine beim Kochen in das Wasser eluiert werden (*Rodrigue et al., 1990*).

4.1.1.4 Analytik

Die Giftigkeit der PSP-Toxine verlangt eine verstärkte Kontrolle von Muscheln und Muschelprodukten. Deshalb wurden verschiedene Methoden entwickelt, die einen schnellen Nachweis für das Vorhandensein von Toxinen geben. Darüber hinaus werden verstärkt Verfahren hinzugezogen, die selektives Detektieren ermöglichen, auch mit dem Ziel, noch nicht bekannte Toxine aufzuklären (*Dahlmann et al., 2003*).

Eine EU-Verordnung regelte den höchstzulässigen Grenzwert auf 800 µg PSP/ kg Muschelfleisch. [*ch.eduhi.at*]

Tierversuch

Als Standardmethode wird der Maus-Bioassay angewendet. Er stellt eine einfache Möglichkeit dar, die Gesamtoxizität von Lebensmitteln oder Algenpopulationen zu untersuchen. Es wird das standardisierte Verfahren der „Association of Official Analytical Chemists“ angewendet. Hierzu werden 100 g Muschelfleisch homogenisiert, mit 100 ml 0,1N Salzsäure versetzt und auf einen pH-Wert von 2-4 eingestellt. Nach fünf minütigem Erhitzen bei 100°C und anschließendem Abkühlen wird wieder der oben genannte pH-Wert kontrolliert. Das Volumen wird auf 200 ml aufgefüllt und nach dem Zentrifugieren wird 1 ml der klaren Lösung einer ca. 20 g schweren Maus intraperitoneal injiziert. Es wird die Zeit bis zum Absterben der Maus gemessen. Als Maß für Toxizität wurde die Mouse Unit definiert (siehe oben) (*Luckas, 1992; Hollingworth et al., 1990*). Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei etwa 32 µg/100 g Muschelfleisch (*Jellet et al., 2002*).

Der Maus-Bioassay ist zwar ein zuverlässiges Verfahren, gibt allerdings nur einen Überblick über die Gesamtoxizität. Er ist zudem kosten- und zeitintensiv und erlaubt keine Spezifizierung einzelner Toxine. Abgesehen von analytischen Defiziten stellt er ein großes ethisches Problem dar. In einigen europäischen Ländern wird er aufgrund wachsenden Widerstandes gegen Tierversuche nicht mehr angewendet (*Cembella et al., 1995*).

Immunochemographie

Als Alternative zum Maus-Bioassay wurde von einer kanadischen Firma eine neue Testmethode entwickelt. Diese Methode namens MIST Alert (Maritime in Vitro Shellfish Test) basiert auf Immunochemographie, wie sie u.a. auch bei Schwangerschaftstests verwendet wird.

Vergleichende Test mit dem Maus-Bioassay haben gezeigt, dass das neue Verfahren als sehr zuverlässig einzustufen ist. MIST Alert entdeckte 100% der toxischen Proben mit über 40 µg/100g Toxin. Bei Proben unter diesem Gehalt an Toxin reagierte der Test zu 67% erfolgreich. In manchen Fällen detektierte MIST Alert sogar toxische Proben, die einen Toxingehalt unter dem Maus-Bioassay-Grenzwert aufwiesen. Überprüfung durch HPLC ergaben einen Gehalt von 20-40 µg/ 100 g.

MIST Alert ist somit als geeignete Alternative zum ethisch bedenklichen Maus-Bioassay anzusehen, wenn es darum geht, Proben auf schnelle und zuverlässige Weise auf Toxine zu untersuchen. Es wird innerhalb von 20 Minuten ein Ja/ Nein- Ergebnis angezeigt. Zudem reagiert die Methode auf alle PSP-Toxine (*Jellet et al., 2002 ; www.randburg.com*).

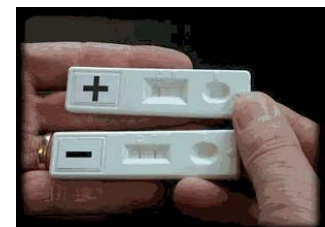


Abbildung 8: MIST-Alert-Teststäbchen

Fluorimetrische Bestimmung

1975 wurde neben dem Maus-Bioassay ein fluorimetrisches Verfahren hinzugezogen. Da PSP-Toxine weder UV-Absorption noch fluorimetrische Aktivität zeigen, werden sie in alkalischer Lösung zu fluorimetrischen Pyrimidinopurinen oxidiert. Abbildung 9 zeigt die alkalische Oxidation von Saxitoxin.

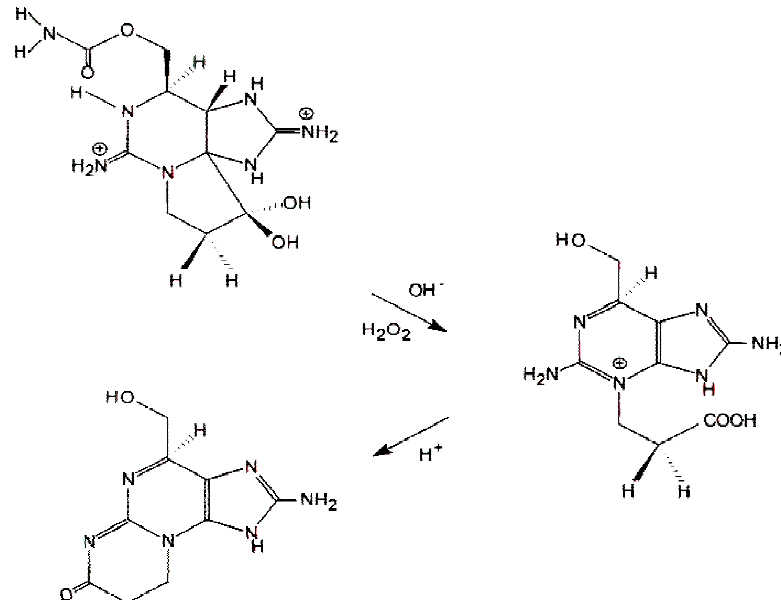


Abbildung 9: Alkalische Oxidation von Saxitoxin (Botana, 2000)

Nach dem Ansäuern kann die Fluoreszenz gemessen werden. Allerdings ist diese Bestimmung nicht geeignet, die reale Toxinmenge zu bestimmen. Zudem ist keine genaue Identifizierung der Toxine möglich (Bates *et al.*, 1975; Hellwig *et al.*, 1980). Günstigere Verfahren zur Analytik der PSP-Toxine liefert die Chromatographie:

HPLC mit Fluoreszenzdetektion

Die HPLC dient als meistverwendete Methode, da sie eine Trennung und Identifizierung der einzelnen Toxine ermöglicht. Da die Toxine selbst weder fluorimetrische Aktivität aufweisen, noch deutliche UV-Absorption zeigen, werden sie hierbei nach oben genanntem Prinzip zu fluorimetrisch erfassbaren Purinen umgesetzt. Durchgesetzt hat sich jedoch nur die Nachsäulen-Derivatisierung, da eine Vorsäulen-Derivatisierung Nachteile mit sich bringt. So treten Nebenprodukte als auch ähnliche Derivate auf (Quilliam, 1996; Luckas, 1992).

Ein HPLC-Standard-Verfahren zur Analytik der PSP-Toxine gibt es nicht. In den letzten zwanzig Jahren wurden verschiedene Methoden entwickelt, die je nach Bedingungen immer noch eingesetzt werden. Sehr oft angewendet wird die Methode nach Oshima *et al.*, da sie eine Trennung aller PSP-Toxine ermöglicht. Allerdings können sie nur gruppenweise je nach Acidität erfasst werden:

- Gruppe 1: C1-C4
- Gruppe 2: GTX1-4, dcGTX1-4, B1,B2
- Gruppe 3: NEO, dcSTX, STX

Diese Methode gilt zwar als zuverlässig, aber auch als sehr arbeitsintensiv, da drei unabhängige isokratische Läufe durchgeführt werden müssen, um alle Toxine zu erfassen (Oshima, Y., 1995). Als sehr effizient hat sich eine neuere Methode nach Hummert et al. herausgestellt. Statt einer RP-C₈- Säule wird eine C₁₈- Säule verwendet und zudem ein Eluent C eingesetzt. Der Vorteil dieser Methode liegt in einer guten Trennung aller Toxine. Vor allem die Gruppe der GTX kann im Vergleich zu vielen anderen Methoden besser erfasst werden (Hummert et al., 1998 ; Yu et al., 1998).

4.1.2 Diarrhetic Shellfish Poisoning (DSP)

Diarrhoe erzeugende Muschelvergiftung ist eine weltweit verbreitete, durch kontaminierte Muscheln ausgelöste Krankheit.

4.1.2.1 Toxine

DSP-Toxine sind allesamt Polyether, gehören aber drei verschiedenen Klassen an. Als erstes gefunden wurden Okadainsäure (OA) und ihre Derivate, genannt Dinophysistoxine (DTXs).

Desweiteren toxisch wirksam sind die Pectenotoxine (PTXs) und die Yessotoxine (YTXs).

Okadainsäure und Dinophysistoxine sind Polyetherderivate einer C₃₈- Fettsäure (Hu et al., 1995 ; Lawrence et al., 1998). Die Strukturen sind in Abbildung 10 dargestellt.

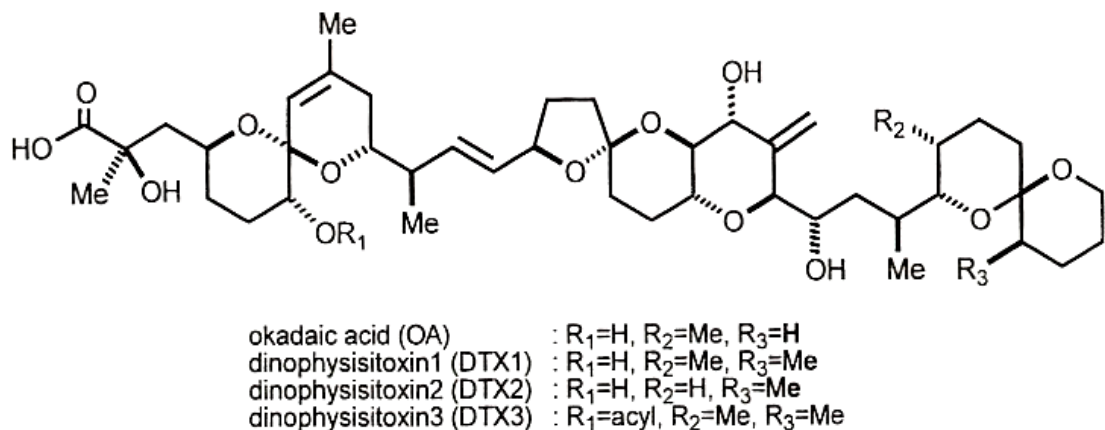


Abbildung 10: Strukturen von Okadainsäure und Derivate (Botana, 2000)

Dinophysistoxin 1, das C₃₅-Methylderivat der Okadainsäure, zählt als das DSP-wirksamste Toxin.

Die Pectenotoxine sind Polyetherlactone mit einer langen C₄₀-Kette und einem großen Lactonring (C₃₃) (Murata et al., 1986; Yasumoto et al., 1989).

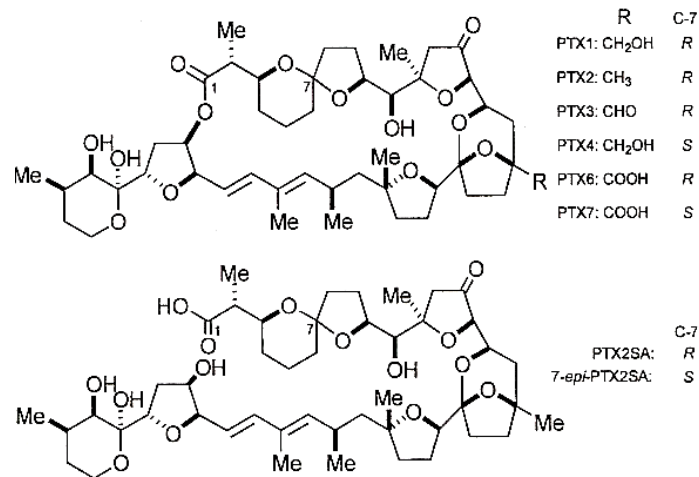


Abbildung 11: Strukturen der Pectenotoxine (Botana, 2000)

Die Yessotoxine werden zu den DSP-Toxinen gerechnet, da sie neben Pecteno- und Dinophysistoxinen an den Vergiftungen beteiligt sind. Im eigentlichen Sinne verursachen sie aber keine Diarrhoe und sind weniger toxisch (Aune *et al.*, 2002). Zudem sind sie aufgrund ihrer Struktur den Ciguatoxinen und Brevetoxinen ähnlicher. Sie sind aus 11 miteinander verbundenen Etherringen aufgebaut und einer ungesättigten Seitenkette (Takahashi *et al.*, 1996). Die Strukturen sind in Abbildung 12 dargestellt:

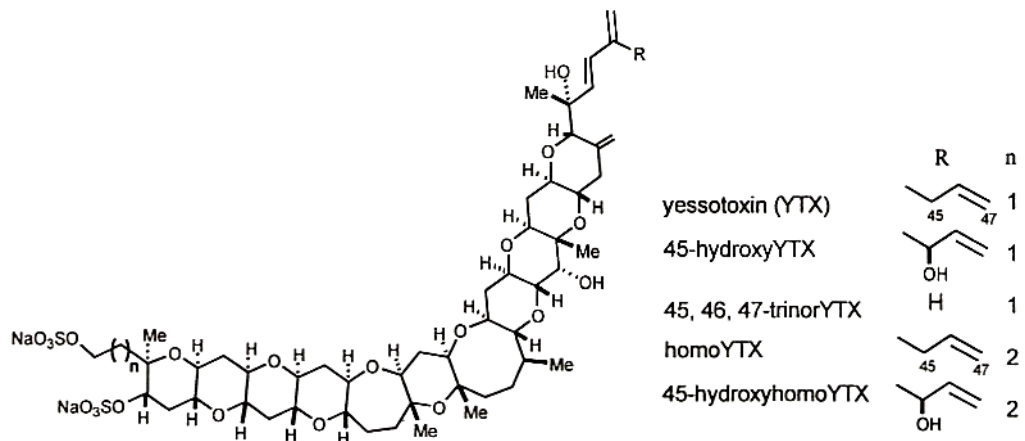


Abbildung 12: Strukturen der Yessotoxine (Botana, L.M., 2000)

4.1.2.2 Produzenten

DSP-Toxine werden zum größten Teil von Algen der Gattungen *Dinophysis spp* und *Prorocentrum spp* gebildet. Hierbei kommen insbesondere *D. acuta*, *D. norvegica*, *D. acuminata*, *D. fortii*, *D. acuminata*, *D. mitra*, *D. rotundata*, *D. tripos*, *P. lima* und *P. minimum* in Frage (Lee *et al.*, 1989 ; Murakami *et al.*, 1982).

Eine Ausnahme bilden die Yessotoxine. Sie werden von *Protoceratium reticulatum* und *Lingulodinium polyedrum* gebildet (Satake *et al.*, 1997 ; Tubaro *et al.*, 1998).

4.1.2.3 Mechanismus und Symptome der DSP- Vergiftung

Okadainsäure und Dinophysistoxine wirken als Inhibitoren der Serin/ Threonin-Protein-Phosphatasen (PP). Hierbei sind vor allem PP1 und PP2A betroffen. PP2B wird nur bei sehr hohen Konzentrationen gehemmt, PP2C ist nicht betroffen. Serin/ Threonin-Protein-Phosphatasen sind an verschiedenen Zellprozessen beteiligt wie Metabolismen, Ionenausgleich, Neurotransmission oder Regulierung des Zellkreislaufs. Als Folge der Enzymhemmung kommt es zu einem bis zum Dreifachen gesteigerten Phosphorylierungsgrad von Proteinen in Leber- und Fettzellen, wodurch langanhaltende Kontraktionen der glatten Muskulatur verursacht werden. Als Konsequenz hieraus wird der Glucose-Ausstoß der Leberzellen erhöht und die Fettsäuren-Biosynthese gehemmt. Im Darm kommt es aufgrund des erhöhten Phosphorylierungsgrades zu hohen Ausscheidungen von Verdauungssäften, die nicht mehr resorbiert werden können, was letztlich zur Austrocknung des Körpers führt (*Gauss et al., 1997; Wera et al., 1995; Cohen et al., 1990*).

Eine Vergiftung durch kontaminierte Lebensmittel führt zu Diarrhoe (92%), Übelkeit (80%), Erbrechen (79%) und Bauchschmerzen (52%). Diese Symptome treten nach 30 Minuten bis 7 Stunden nach dem Verzehr auf und klingen nach spätestens drei Tagen wieder ab. Todesfälle sind nicht bekannt (*Murata et al., 1982*). Kritischer zu bewerten sind jedoch die Langzeitschäden, da Okadainsäure und DTX-1 als Tumorpromotoren wirken. Mutagenität und immunotoxische Effekte wurden zudem auch beschrieben (*Suganuma et al., 1988; Fujiki et al., 1988; Aounoma et al., 1991; Hokama et al., 1989*).

Pectenotoxine können im Gegensatz dazu Leberschädigung bewirken, indem sie zum Beispiel Nekrosen von Hepatocyten hervorrufen (*Zhou et al., 1994*).

Yessotoxine besitzen herzscheidigende Wirkung. Versuche mit Mäusen zeigten geschwollene Herzmuskelzellen nach dem Impfen mit Yessotoxinen (*Aune et al., 2002*).

4.1.2.4 Analytik

Wie bei den PSP-Toxinen stellen auch bei den Diarrhoe verursachenden Toxinen Tierversuche die am häufigsten verwendeten Routinemethoden dar. Es werden hierbei sowohl Maus- als auch Ratten- Bioassays durchgeführt.

Tierversuche

Beim Versuch mit ausgewachsenen Mäusen werden die zu untersuchenden Muschelproben mit Aceton homogenisiert und die vereinigten Extrakte konzentriert. Nach diesem Prozess wird weiter mit Diethylether extrahiert. Das hat den Vorteil, dass freie Fettsäuren das Ergebnis später nicht stören können. Die vereinigten Ether-Extrakte werden zudem mit Wasser gewaschen, um möglicherweise vorhandene PSP-Toxine und Salz zu entfernen. Anschließend wird der im Vakuum konzentrierte Rest mit 1% Tween 60- Lösung zu 2 ml aufgefüllt. 0,5-1,0 ml davon werden 20 g schweren Mäusen intraperitoneal injiziert. Festgelegt wurde, dass eine Mouse Unit (MU) die Toxinmenge darstellt, die mindestens zwei von drei Mäusen in 24 Stunden tötet. Eine MU sind somit 4 µg OA, 3,2 µg DTX-1 und 5 µg DTX-3 (*Yasumoto et al., 1984; 1995*). Wird mit Chloroform extrahiert, können auch Pectenotoxine und Yessotoxine erfasst werden (*Ramstad et al., 2001*).

Als Alternative wurde ein Maus-Bioassay an Jungtieren entwickelt. Hierbei wird die Extrakt-Tween 60-Lösung direkt in den Magen von 4-5 Tage alten Mäusen injiziert. Nach 4 Stunden werden die Tiere getötet und die Gedärme untersucht. Es wird die Flüssigkeitsansammlung in den Gedärmen mit der im übrigen Körper verglichen. Ein Wert von 0,09 gibt 0,1 MU wider. Vorteile dieser Methode sind darin zu sehen, dass freie Fettsäuren nicht stören und eine engere Verwandtschaft mit der menschlichen Symptomatik gegeben ist. Es werden jedoch auch nur OA, DTX-1 und DTX-3 detektiert. Pectenotoxine und Yessotoxine werden nicht erfasst (*Marcaillou-LeBaut et al., 1985; Hamano et al., 1985*).

Als Routineuntersuchung in den meisten europäischen Ländern hat sich der Versuch mit Ratten etabliert. Hierbei wird 100-120 g schweren Ratten das Fleisch von 10 Muscheln mit 6 g normalem Rattenfutter verabreicht. Alternativ dazu kann auch 10 g Hepatopankreas verwendet werden, da das Gewicht von Muschelfleisch stark variieren kann. Nach 16 Stunden wird die Konsistenz der Feces untersucht. Zeigen sich Diarrhoe oder Nahrungsaufnahmeverweigerung, wird die Probe als toxikontaminiert eingestuft. Dieses Verfahren bietet keine Möglichkeit der Quantifizierung oder Detektion der Pectenotoxine und Yessotoxine. Er wird vor allem in Ländern herangezogen, die den für die Versuchstiere tödlichen Maus-Bioassay verbieten. In Deutschland stellt er aber immer noch die offizielle Methode zur Bestimmung von DSP-Toxinen dar.

HPLC

Als sensitive und spezifische Nachweismethode gilt die Fluoreszenzmarkierung mit anschließender HPLC-Trennung. Für organische Säuren, zu denen auch Okadain-säure und DTX-1 zählen, gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, um sie zu fluoreszierenden Derivaten umzusetzen. Als geeignet hat sich zum Beispiel die Umsetzung mit 9-Anthryldiazomethan (ADAM) erwiesen. Hierbei werden die Carbonsäuren zu 9-Anthryl-methylestern umgesetzt; es entsteht Stickstoff.

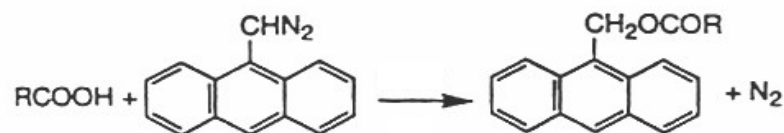


Abbildung 13: Umsetzung von Carbonsäuren mit ADAM

Der Muschel-Hepatopankreas wird mit 80%-igem Ethanol homogenisiert, der Extrakt mit Petrolether vorgereinigt und anschließend mit Chloroform erneut extrahiert. Aliquote Anteile des Chloroformextrakts werden im N_2 -Strom eingedampft und danach mit ADAM derivatisiert. Es folgt eine Aufreinigung durch solid phase extraction (SPE) an einer Silicagel- Kartusche. Die Toxin-Ester können dann mittels einer Octadecylsilan-Säule mit Acetonitril: Methanol: Wasser (8:1:1) chromatographiert werden. Es folgt die fluorimetrische Detektion bei einer Anregungswellenlänge von 365nm oder 254nm und einer Emission bei 412nm detektiert (*Lee et al., 1987*).

Neben Tierversuchen und der HPLC gibt es noch eine Reihe anderer Methoden zum Nachweis von DSP-Toxinen. Erwähnenswert sind vor allem Protein Phosphatase- und Immunosorbent Assays.

Protein Phosphatase Assay

Als Methode der erstgenannten Gruppe dient der „Colorimetric PP2A Assay“. Hierbei nutzt man die Eigenschaft von PP2A, p-Nitrophenylphosphat zu farbigem p-Nitrophenol zu dephosphorylieren, um Okadainsäure zu identifizieren (*Ramstad et al., 2001 ; Simon et al., 1994*).

Immunsorbent Assay

ELISA (Enzyme-Linked-Immuno-Sorbent-Assay) ist ein auf Immunsorbentreaktionen beruhendes Verfahren.

Es wird Okadainsäure-Rinderserum-Konjugat auf Mikrotiterplatten ausgestrichen. Dieses wird mit der Testlösung und mit Meerrettich-Peroxidase-versehenen monoklonalen Antikörpern versetzt. Diese Enzym-verknüpften monoklonalen Antikörpern reagieren kompetitiv mit den gebundenen Antigenen und den freien Antigenen der Probe. Anschließend wird die Menge an Enzym proportional zum Gehalt an gebundenen Antikörpern colorimetrisch bestimmt. Der DSP-Toxingehalt in der Probe verhält sich umgekehrt der Aufnahme. Das Verfahren hat eine Nachweisgrenze von 10 ng/ml für Okadainsäure. Diese Antikörper reagieren allerdings nur mit Okadainsäure und DTX-1, zum Teil auch noch mit DTX-2. DTX-3, Pectenotoxine und Yessotoxine werden jedoch nicht erfasst (Uda et al., 1989; Usagawa et al., 1989). Durch Verwendung von monoklonalen Anti-Okadasäure-Antikörper aus Mäusen können auch die letztgenannten Toxine bestimmt werden (Matsuura et al., 1994).

4.2. Cyanobakterielle Toxine

Über 40 Arten von Blaualgen bilden toxische Wasserblüten. Im Gegensatz zu den klassischen Algentoxinen werden sie nicht über kontaminierte Fische und Schalentiere zur Gefahr für den Menschen, sondern über kontaminiertes Trinkwasser (Carmichael, W.W., 1997).

Cyanobakterielle Wasserblüten kommen weltweit vor und stellen somit auch ein großes Problem in Europa dar:



Abbildung 14: Vorkommen von Wasserblüten (Botana, 2000)

Die verschiedenen Toxine werden je nach Vergiftungsart in die Hauptgruppen Neurotoxine und Hepatotoxine eingeteilt (Hitzfeld et al., 2000) (Tabelle 17).

Tabelle 17: Cyanobakterielle Toxine

Neurotoxine	Saxitoxine
	Anatoxin-a
	Anatoxin-a(S)

Hepatoxine	Microcystine
	Nodularin
	Cylindrospermopsin

Stellvertretend für alle cyanobakteriellen Toxine wird im Folgenden die Gruppe der Microcystine näher betrachtet, da sie weltweit eine große Gefahr für Mensch und Tier darstellen. Vor allem seit dem tragischen Vorfall 1996 in Brasilien, bei dem über 50 Dialysepatienten aufgrund von Microcystin-verseuchtem Wasser starben, wurde dieses Hepatotoxin in den Vordergrund der Forschung gerückt.

Das Auftreten von cyanobakteriellen Toxinen spielt auch in deutschen Gewässern eine Rolle. Die Bildung von Microcystinen im Ammersee wird seit Jahren untersucht. Die Toxine werden in Zusammenhang gebracht mit dem Aussterben des einheimischen Fisches *Coregonus lavaretus* (Ernst et al., 2001).

Da bei den cyanobakteriellen Toxinen die Gefahr in der Verwendung von kontaminiertem Wasser liegt, liegt der Schwerpunkt der Forschung vor allem auf der Thematik der Trinkwasseraufbereitung (Jochimsen et al., 1998).

4.2.1 Microcystine

4.2.1.1 Toxine

Microcystine sind cyclische Heptapeptide mit der charakteristischen Aminosäure ADDA in Position 5 (vgl. Abb. 15). ADDA bezeichnet die 3-Amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyl-4,6-decadiensäure. Ferner sind folgende Aminosäuren fester Bestandteil dieses Toxins:

- Position 1: D-Alanin (D-Ala)
- Position 3: D-erythro- β -Methyl-isoasparginsäure (D- β -Me-iso-Asp)
- Position 6: D-iso-Glutaminsäure (D-isoGlu)
- Position 7: N-Methyldehydroalanin (Mdha)

Position 2 und 4 können von unterschiedlichen Aminosäuren besetzt sein. Je nach Grad der Demethylierung von D- β -Me-iso-Asp und/oder Mdha und Aminosäuren an den variablen Positionen resultieren verschiedene Toxine. Bis jetzt sind fast 60 bekannt (Rinehart et al., 1994 ; Botes et al, 1985 ; Namikoshi et al, 1989; 1998).

Abbildung 15 zeigt die Struktur von Microcystin-LR. Dieser Vertreter gehört zu den am häufigsten auftretenden Toxinen und wurde bis jetzt am besten untersucht (L steht dabei für L-Leucin an Position 2 und R für L-Arginin an Position 4).

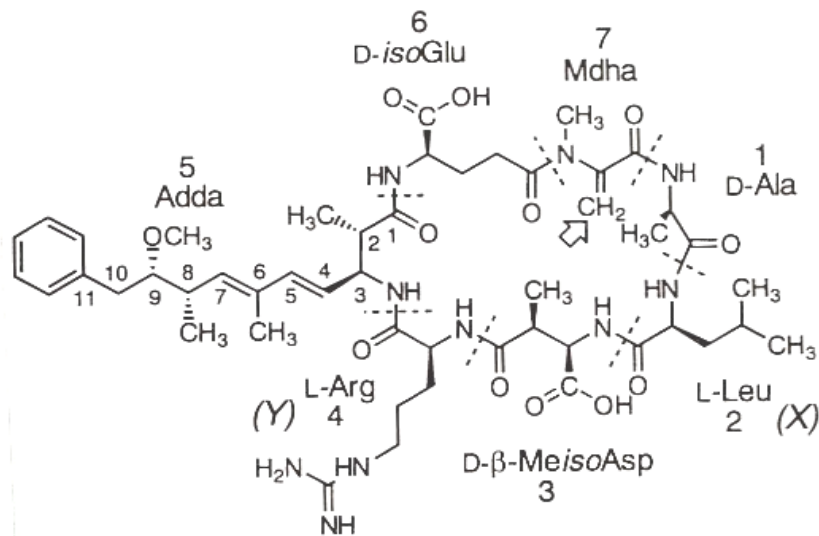


Abbildung 15: Struktur von Microcystin-LR (Botana, 2000)

4.2.1.2 Produzenten

Microcystine werden von Algen der Spezies

- *Microcystis spp*
- *Anabaena spp*
- *Nodularia spp*
- *Nostoc spp*
- *Oscillatoria spp*

gebildet (Carmichael, 1997; Rinehart et al., 1994).

4.2.1.3 Mechanismus und Symptome der Vergiftung

Microcystine sind ausschließlich lebertoxisch. Der Mechanismus beruht auf der Inhibition der Protein-Phosphatasen 1 und 2A. Infolge der Enzymhemmung kommt es zu Hyperphosphorylierung von Cytoskelettproteinen und als Folge davon zum Einströmen von Blut in die Leber und zur Zerstörung der Leberzellen. Die Toxine werden über einen leberspezifischen Transporter befördert, somit sind keine anderen Organe betroffen (Runnegar et al., 1991).

Der LD50-Wert von Microcystin-LR bei intraperitonealer Injektion liegt bei 50-100 µg/kg Körpergewicht. Oral verabreicht ist es weniger toxisch. Der LD50-Wert liegt dann bei 10,9 mg/kg Körpergewicht (Runnegar et al., 1995; Yoshida et al., 1997). Darüber hinaus gelten Microcystine als Tumor-Promotoren (Falconer et al., 1989).

4.2.1.4 Analytik

Die Analytik der cyanobakteriellen Toxine basiert auf denselben Methoden, die bei den klassischen Algentoxinen Anwendung finden, d.h. dass die Gesamtoxizität mittels

Mouse-Bioassay bestimmt wird. Die HPLC ermöglicht dagegen eine getrennte Erfassung verschiedener Toxine; die Kopplung mit der Massenspektrometrie erlaubt zudem die strukturselektive Analytik (*Dahlmann et al., 2003; Spoof et al., 2003*).

Die Toxizität der Microcystine basiert auf demselben Mechanismus wie die der DSP-Toxine, nämlich auf die Protein Phosphatase 1- und 2A-Inhibition. Somit können auch hier PP-Assays herangezogen werden. Ferner wurden auch für dieses Toxin spezifische ELISA-Kits erfolgreich getestet. Zur Probenvorbereitung hat man die Immunoaffinitätschromatographie geprüft (*Aranda-Rodriguez et al., 2003*), und zur Herkunftsbestimmung wurde die PCR-Technik eingesetzt (*Hisbergues et al., 2003; Vaitomaa et al., 2003*).

In Zusammenhang mit cyanobakteriellen Toxinen stellt sich vor allem die Frage der Trinkwasseraufbereitung. Diese Thematik wird im Folgenden näher betrachtet.

4.2.2 Trinkwasseraufbereitung

Die größte Gefahr durch cyanobakterielle Toxine liegt in der Verwendung von kontaminiertem Trinkwasser. Am meisten betroffen sind hierbei Länder, in denen Oberflächenwasser als Trinkwasser verwendet wird. In Deutschland geschieht das zu etwa 20%, der Rest wird aus Grundwasser gewonnen (*GEO, 12. 2001*). Das Problem geeigneter Trinkwasseraufbereitung wird somit in den letzten Jahren verstärkt erforscht (*Hitzfeld et al., 2000*). Die effizienteste Methode wäre, die Wasserblütenbildung der Cyanobakterien zu unterbinden, da dabei eine Zellanzahl über 10^6 /Liter erreicht werden kann. Allerdings sind die Faktoren, die diese Entwicklung begünstigen, noch nicht ausreichend erforscht.

Die Toxine werden in den cyanobakteriellen Zellen gebildet. An erster Stelle steht somit die Entfernung oder die Zerstörung der Zellen. Da alle Toxine wasserlöslich sind, besteht ferner die Aufgabe, diese durch geeignete Methoden zu entfernen. Orientiert wird sich an einem einstweiligen, 1998 von der WHO erlassenen Richtwert von 1,0 µg/Liter Trinkwasser.

4.2.2.1 Verschiedene Methoden

In den letzten Jahren wurde eine Reihe unterschiedlichster Methoden getestet, um eine bestmögliche Aufbereitung zu gewährleisten (*Hitzfeld et al., 2000*).

Koagulation, DAF, PAC

Im Hinblick auf Koagulation hat man verschiedene Verfahren getestet. Zum einen wurde die Koagulation mit Eisenchlorid oder Aluminiumsulfat eingesetzt. Diese Methode war zum Teil erfolgreich, wenn es darum ging, die ganzen cyanobakteriellen Zellen zu entfernen. Dabei muss nicht nur die optimale Dosis an chemischer Verbindung eingesetzt werden, sondern auch der pH-Wert beachtet werden. Gelöste Toxine wurden dagegen nicht ausreichend entfernt.

Bei Einsatz der Dissolved-Air-Flotation (DAF) muss berücksichtigt werden, dass jede cyanobakterielle Spezies andere physikalische Anforderungen besitzt. So konnte in einer Versuchsreihe *Microcystis* zu 40-80%, *Anabaena* zu 90-100% und *Planktothrix* nur zu 30% entfernt werden.

Da konventionelles Wasser normalerweise durch eine Kombination verschiedener Methoden aufbereitet wird, wurde in den meisten Fällen Koagulation in Kombination mit anderen Verfahren, vor allem mit der Powdered-Activated-Carbon (PAC) getestet. So war zum Beispiel die Aufbereitung durch Ausflockung, Filtration und Chlorierung nur zu 34% effektiv, was durch HPLC nachgewiesen wurde. Wurde aber ein Aufbereitungsschritt mit Activated Carbon eingesetzt, konnte die Toxinmenge zu 100% entfernt werden.

Dass dieser Schritt nicht immer effektiv ist, zeigt eine andere Studie. Hierbei wurde die schnelle Sandfiltration mit Activated Carbon kombiniert. Dieses Verfahren war nur zu 42% wirksam. Zudem wurde beobachtet, dass ein Verfahren mit Activated Carbon zur Bildung eines Biofilms führt, was zu einer Verschlechterung des Filtermaterials beitrug.

Grundsätzlich darf nicht außer Acht gelassen werden, dass auch geringe Microcystin-Konzentrationen zu einer chronischen Vergiftung führen können.

Schnelle Filtration und langsame Sand-Filtration

Diese Verfahren, die meist nach einer Ausflockung eingesetzt werden, sind nicht effektiv zur Entfernung von cyanobakteriellen Zellen. Zudem erfordert diese Methode ein Nachwaschen des Filters. Wird dieser Schritt nicht geeignet durchgeführt, kann es zur Lysis der Zellen im Filter kommen. Dadurch werden die Toxine in das Wasser freigegeben.

Chlorierung

Die Effektivität der Chlorierung hängt ab von der Art der eingesetzten Chlor-Verbindung und deren Konzentration. Wässriges Chlor und Calciumhypochlorit konnten in einer Testreihe Microcystine und Nodularin zu 95% reduzieren, während Natriumhypochlorit in der gleichen Dosis und Chloramine nur zu 40-80% wirksam waren. Mittels des Mouse-Bioassay wurde festgestellt, dass die akute Toxizität zwar verringert werden konnte, eine fortschreitende Leberschädigung jedoch blieb. Diese subakute Toxizität ist entweder auf die unvollständige Toxinentfernung oder auf das Auftreten von Chlor-Nebenprodukten zurückzuführen.

Licht

Microcystine sind unter natürlichem Lichteinfluss sehr stabil. UV-Licht im Bereich des Absorptionsmaximums von Microcystin-LR und -RR kann diese Toxine dagegen sehr rasch zerstören. Diese Methode ist allerdings stark abhängig vom organischen Material des Wassers.

Membranprozesse

In den letzten Jahren kamen die Verfahren der Mikro- und Ultrafiltration hinzu. Diese sind jedoch im Hinblick auf die Entfernung von cyanobakteriellen Zellen oder Toxinen noch nicht ausreichend geprüft. Eine Studie lieferte ein Ergebnis von über 98% bei der Entfernung der ganzen Zellen. Allerdings besteht auch hier die Gefahr der Zell-Lysis mit der Anreicherung der Toxine im Wasser.

Unter den genannten Verfahren stellten sich die Membranprozesse und die Chlorierung als effektivste Anwendungen heraus. Bessere Ergebnisse konnten allerdings mit einer weiteren Aufbereitungsmethode erzielt werden, nämlich mittels Ozonisierung (*Hitzfeld et al., 2000*). Neben der photokatalytischen TiO₂-Katalyse (*Liu et al., 2003*) liegt hier ein Schwerpunkt der Forschung. Inwieweit die Ozonisierung wirksam ist, wird nachfolgend erläutert (*Hoeger et al., 2002*).

4.2.2.2 Ozonisierung

Als Wasseraufbereitungsverfahren hat sich die Ozonisierung als sehr effektiv herausgestellt. Im Allgemeinen wird dieser Schritt im Laufe des Aufbereitungs-Prozesses ein oder mehrere Male angewendet. Dabei hat sich herausgestellt, dass reine Toxine wie Microcystine und Nodularin sehr schnell oxidiert werden können. Ein Toxingehalt von 10 µg/l MC-LR konnte mit 0,5 mg/l O₃ in neun Minuten Kontaktzeit zerstört werden.

Liegt dagegen auch organisches Material im Wasser vor, kommt es zu Konkurrenzreaktionen zwischen dem Toxin und den organischen Verbindungen. Daher reicht die zugeführte Menge an Ozon für die oben genannte Toxinmenge nicht mehr aus. Es sind höhere O₃-Dosierungen und mehrmalige Ozonisierungsschritte notwendig.

Die Oxidation von ganzen cyanobakteriellen Zellen kommt der natürlichen Situation am nächsten. Hierbei wird Zell-Lysis mit Freiwerden der Toxine beobachtet. Somit ist bei diesem Schritt vor allem die Zelldichte zu berücksichtigen. Bei einer Dichte von $1 \cdot 10^5$ Zellen *Microcystis aeruginosa*/ml ist eine Ozonmenge von 1,0 mg/l wirksam. Liegt jedoch eine Zellpopulation von $5 \cdot 10^5$ vor, muss mindestens 1,5 mg/ml O₃ verwendet werden, um ein entsprechendes Ergebnis zu erzielen.

In Wasseraufbereitungsanlagen werden nach der Ozonisierung in den meisten Fällen zusätzliche Filtrationsschritte durchgeführt. Dabei wird anfangs Quarzsand mit Pumice, dann Activated Carbon mit Quarzsand und schließlich Sand verwendet. Im Laufe einer Versuchsreihe stellte sich heraus, dass dieser zusätzliche Aufbereitungsschritt eine noch vorhandene Toxizität des Wassers beseitigen kann, allerdings nur, wenn das Filtermaterial noch unbenutzt ist. Wird das Material mehrmals verwendet, wird das Toxin vom Filter gewaschen und kann somit im Endprodukt wieder gefunden werden. Da das Wechseln des Filtermaterials sehr teuer ist, wird es in den Aufbereitungsanlagen in den meisten Fällen nur alle 10 bis 15 Jahre ausgetauscht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ozonisierung als bislang effektivste Methode zur Wasseraufbereitung gilt. Vor allem freie Toxine werden sehr schnell oxidiert. Liegen intakte Zellen vor, kommt es zur Lysis. Es muss somit eine entsprechend hohe Ozondosis eingesetzt werden, die sowohl alle Zellen zerstören, aber auch die gesamte Toxinmenge umsetzen kann. Dementsprechend sollte auch vorhandenes organisches Material des Wassers berücksichtigt werden. Wird zu wenig Ozon eingesetzt, kommt es zu Semioxidationen. Der Ozonisierung nachfolgende Filtrationen haben sich ebenfalls als wirksam herausgestellt, allerdings nur, wenn das Filtermaterial in regelmäßigen Schritten auswechselt wird.

An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass auch geringe Mengen an Microcystinen toxisch sind, da sie als Tumor-Promotoren gelten. Da sowohl die Produkte der Semioxidation als auch die Oxidationsprodukte der Toxine noch nicht ausreichend bekannt sind, besteht auf diesem Gebiet noch Forschungsbedarf.

5 Zusammenfassende Bewertung

Ziel meiner Seminararbeit war es, einen Überblick über die Vielfalt der essbaren Algen zu vermitteln und Fragen der Toxizität einiger Algenarten zu erläutern. Fasst man zusammen, so lässt sich feststellen:

Auf den ersten Blick scheinen Algen eine gute Ergänzung des täglichen Nahrungsangebots darzustellen. Sie zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ausgewogene Nährstoffzusammensetzung aus. Gerade aus diesem Grund werden einige Arten in den letzten Jahren verstärkt auch als Nahrungsergänzungsmittel angeboten.

Aufgrund der Vielfalt der Algenprodukte ist es aber unabdingbar, eine differenzierte Beurteilung vorzunehmen: Denkt man an den extrem hohen Jodgehalt einiger Erzeugnisse oder an die Problematik der Arsenverbindungen, stellt sich die Frage, inwieweit Algen als Lebensmittel den gesundheitlichen Erwartungen des Verbrauchers gerecht werden können. Darüber hinaus darf nicht außer Acht gelassen werden, dass Algengifte in andere Lebensmittel mit einfließen können. Hierbei ist sogar das für den Menschen unentbehrliche Trinkwasser betroffen.

Aus diesen Gründen ist eine kritische Beobachtung alleine nicht ausreichend; Spezialisten der Lebensmittelchemie, Umwelt-Analytik und -Chemie sowie der Ernährung sind gefordert, die oben aufgeführten Forschungsaufgaben möglichst umfassend zu bearbeiten, um die derzeit hinsichtlich der Verwendung von Algen - speziell als Nahrungsergänzung - offene Frage von ‚risk‘ und ‚benefit‘ anhand experimentell gesicherter Ergebnisse möglichst rasch zu beantworten (SKLM, 2003).

Literaturverzeichnis

Beiträge in Zeitschriften

- AOUNUMA, S., USHIJIMA, T., NAKAVASU, M., SHIMA, H., SUGIMURA, T., NAGAO, M., Mutation induction by okadaic acid, a protein phosphatase inhibitor in CHL cells, but not in *S. typhimurium*. *Mutat. Res.* 1991, 250: 375-381
- ARANDA-RODRIGUEZ, R., KUBWABO, C., BENOIT, F.M. Extraction of 15 microcystins and nodularin using immunoaffinity columns, *Toxicon*. 2003, 42: 587-589.
- AUNE, T., SORBY, R., YASUMOTO, T., RAMSTAD, H., LANDSVERK, T., Comparison of oral and intraperitoneal toxicity of yessotoxin towards mice, *Toxicon*. 2002, 40: 77-82
- BATES, H.A., RAPOPORT, H., A chemical assay for saxitoxin , the paralytic shellfish poison. *J. Agric. Food Chem.*, 1975, 23:237-239
- BgVV, Deutschland ist immer noch ein Jodmangelgebiet, 09/1997
- BgVV, Stellungnahme des BgVV zu getrocknetem Seetang und getrockneten Algenblättern mit überhöhten Jodgehalten, 03.01.2001
- BgVV, AFA Algen und AFA Algenprodukte, 23.09.2001
- BgVV, Jodanreicherung von Lebensmitteln in Deutschland, Stellungnahme vom 5. Dezember 2001
- BOTES, D.P., WESSELS, P.L., KRUGER, H., RUNNEGAR, M.T.C., SANTIKARN, S., SMITH, R.J., BARNA, J.C.J., WILLIAMS, D.H., Structural studies on cyanoginosins-LR, -YR, -YA, and -YM, peptide toxins from *Microcystis aeruginosa*. *L., Chem. Soc. Perkin Trans.* 1985, 1: 2747- 2748
- BRETT, M.M., Food poisoning associated with biotoxins in fish and shellfish, *Curr. Opinion Infect Dis.* 2003, 16: 461-465.
- CARMICHAEL, W.W., The cyanotoxins. *Adv. Bot. Res.* 27: 1997
- CEMBELLA, A.D., MILENKOVIC, L., DOUCETTE, G., FERNANDEZ, M., In vitro biochemical methods and mammalian bioassays for phycotoxins. *IOC Manual and Guides*, 1995 no . 33, 177-228
- CHEN, C.Y., CHOU, H.N.. A modified high-performance liquid chromatography method for analysis of PSP toxins in dinophlagellate, *Alexandrium minutum*, and shellfish from Taiwan, *Food Research International* 2002, 35:715-720
- COHEN, P., HOLMES, C.F.B., TSUKITANI, Y., Okadaic acid: a new probe for the study of cellular regulation, *TIBS*1990, 15: 98-102
- DAHLMANN, J., BUDAKOWSKI, W.R., LUCKAS, B. , Liquid chromatography-electrospray ionisation-mass spectrometry based method for the simultaneous determination of algal and cyanobacterial toxins in phytoplankton from marine waters and lakes followed by tentative structural of microcystins, *J. Chromatogr. A* 2003, 994: 45-57.
- DGE, Optimale Jodversorgung, Mai 1998
- DGE, AFA-Algen, Mai 2002

- ERNST, B., HITZFELD, B., DIETRICH, D., presence of Planktrotrix sp and Cyanobacterial Toxins in Lake Ammersee, Germany and their Impact on Whitefish (*Coregonus lavaretus* L.), *Environ. Toxicol.* 2001,16: 483-488
- EVANS, M. Saxitoxin and related poisons: their action on man and other animals. IN: VR Locicero, eds. Proceedings of 1st International Conference on tixic Dinophlagellates, Massachusetts Schience and Technology Foundation, Wakefield, MA, 337-345, 1974
- FALCONER, I.R., BUCKLEY, T.H., Tumor promotion by *Microcystis aeruginosa*. *Med. J. Aust.* 1989 150: 351
- FISCHER, W.J., DIETRICH, D.R., Pathological and Biochemical Characterization of Microcystin- Induced Hepatopancreas and Kidney Damage in Carp (*Cyprinus carpio*), *Toxicol. Applied Pharmacol.* 2000,164:73-81
- FISCHER, W.J., HITZFELD, B.C., TENCALLA, F., ERIKSSON, J.E., MIKHAILOV, A., DIETRICH, D.R., Microcystin-LR Toxicodynamics, Induced Pathology, and Immunohistochemical Localization in Livers of Blue-green Algae Exposed Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Toxicol. Sci.* 2000, 54:365-373
- FISCHER, W.J., DIETRICH, D.R., Toxicity of cyanobacterial cyclic heptapeptide toxins microcystin-LR and -RR in early life-stages of the African clawed frog (*Xenopus laevis*), *Aquatic Toxicology* 2000, 49: 189-198
- FISCHER, W.J., GARTHWAITE, I., MILES, C.O., ROSS, K.M., AGGEN, J.B., CHAMBERLIN, A.R., TOWERS, N.R., DIETRICH, D.R., Congener-independent Immunoassay for Microcystins and Nodularins, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35: 4849-4856
- FUJIKI, H., SUGANUMA, M., SUGURI, H., YOSHIZAWA, S., TAKAGI, K., SASSA, T., UDA, N., WAKAMATSU, K., YAMADA, K., YASUMOTO, T., KATO, Y., FUSETANI, N., HASHIMOTO, K., SUGIMURA, T., Diarrhetic shellfish toxin, dinophysistoxin-1, is a potent tumor promoter on mouse skin. *Japan Cancer Res.* 1988, 79: 1089-1093
- GALLAGHER, P.A., SHOEMAKER, J.A., WEI, X., BROCKHOFF-SCHWEGEL, C.A., CREED, J.T., Extraction and detection of arsenicals in seaweed via accelerated solvent extraction with ion chromatographic separation and ICP-MS detection, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, 369: 71-80
- GAUSS, C.M., SHEPPOCK, J.E., NAIRN, A.C., CHAMBERLIN, R.A., A molecular modelling analysis of the binding interactions between okadaic acid class of natural product inhibitors and the ser-thr phosphorases, PP1 and PP2A. *Bioorg. Med. Chem.* 1997, 5: 1751-1773
- GEO, 2001, 12: 217-219
- GOESSLER, W., MAHER, W., IRGOLIC, K.J., KUEHNELT, D., SCHLAGENHAUFEN, C., KAISE, T., Arsenic compounds in a marine food chain, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997, 359: 434-437
- GIRARD, J.P., MARION, C., LIUTKUS, M., BOUCARD, M., RECHENCQ, E., VIDAL, J.P., ROSSI, J.C., Hypotensive constituents of marinealgae. 1. Pharmacological studies of laminine, *Planta Med.* 1988, 54: 193-196.
- HAMANO, Y., KINOSHITA, Y., YASUMOTO, T., Suckling mice assay for diarrhetic shellfish toxins, in: ANDERSON, D.M., WHITE, A.W., BADEN, D.G. (Eds.), Toxic Dinoflagellates, Proceedings of the Third International Conference, Elsevier, North Holland, New York, 1985, pp. 383-388
- HANSEN, P.J., CEMBELLA, A.D., MOESTRUP, O., The marine dinophlagellate *Alexandrium ostenfeldii*: paralytic shellfish toxin concentration, composition, and toxicity to a tintinnid ciliate. *J. Phycol.* 1992, 28: 597-603
- HELLWIG, E., PETUELY, F., Bestimmung von Saxitoxin in Muschelkonserven *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1980, 171:165-169
- HISBERGUES, M., CHRISTIANSEN, G., ROUHIAINEN, L., SIVONEN, K., BORNER, T. PCR-based identification of microcystin-producing genotypes of different cyanobacterial genera, *Arch. Microbiol.* 2003, 180: 402-410

- HITZFELD, B. C., HÖGER, S. J., DITRICH, D.R., Cyanobacterial Toxins: Removal during Drinking Water Treatment, and human Risk Assessment, *Environm. Toxicol.* 2000, 113-122
- HITZFELD, B.C., LAMPERT, C.S., SPAETH, N., MOUNTFORT, D., KASPAR, H., DIETRICH, D.R., Toxin production in cyanobacterial mats from ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica, *Toxicon.* 2000, 38: 1731-1748
- HOEGER, S.J., DIETRICH, D.R., HITZFELD, B.C., Effect of Ozonation on the Removal of Cyanobacterial Toxins during Drinking Water Treatment, *Environ. Health Perspect.* 2002, 110: 1127-1132
- HOKAMA, Y., SCHEUER, P.J., YASUMOTO, T., Effect of marine toxin on human peripheral blood monocytes. *J Clin Lab Anal* 1989, 3: 215-221
- HOLLINGWORTH, T., WEKELL, M.M., Fish and other marine products- 959.08. Paralytic shellfish poison. Biological method. In: K Hellrich, ed Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 15th ed., Arlington, VA: 881-882, 1990
- HU, T., CURTIS, J.M., WALTER, J.A., WRIGHT, J.L.C., Identification of DTX-4, a new water-soluble toxin derivatives from dinoflagellate *Prorocentrum lima*, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1995: 597-599
- HUMMERT, C., RITSCHER, M., REINHARDT, K., LUCKAS, B., A new method for the determination of paralytic shellfish poisoning (PSP). Proceedings of the 22nd International Symposium on Chromatography (ISC) 13-18, 1998
- HUMMERT, C., REICHELT, M., LUCKAS, B., New strategy for the determination of microcystins and diarrhetic shellfish (DSP) toxins, two potent phosphatases 1 und 2A inhibitors and tumor promoters, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000, 366: 508-513
- HULLE VAN, M., ZHANG, C., ZHANG, X., CORNELIS, R., Arsenic speciation in Chinese seaweeds using HPLC-ICP-MS and HPLC-ES-MS, *Analyst* 2002, 127: 634-640
- JELLET, J.F., ROBERTS, R.L., LAYCOCK, M.V., QUILLIAM, M.A., BARRETT, R.E., Detection of paralytic shellfish poisoning toxins in shellfish tissue using MIST Alert, a new rapid test, in parallel with the regulatory AOAC mouse bioassay, *Toxicon.* 2002, 40:1407-1425
- JOCHIMSEN, E.M., CARMICHAEL, W.W., AN, J.S., CARDO, D.M., COOKSON, S.T., HOLMES, C.E.M., ET AL., Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *New Engl. J. Med.* 1998, 338: 873-878
- KAO, C.Y., WALKER, S.E., Active groups of saxitoxin and tetrotoxin as deduces from action of saxitoxin analogs on frog muscle and squid axon. *J Physiol.* (London) 1982, 323: 619-637
- KODAMA, M., OGATA, T., FUKUYO, Y., ISHIMARU, T., WISESSANG, S., SAITANU, K., PANICHYAKARN, V., PIYKARNCHANA, T., Protogonyaulax cochortacula, a toxic dinoflagellate found in the gulf of Thailand. *Toxicon.* 1988, 26: 707-712
- LAWRENCE, J.E., CEMBELLA, A.D., ROSS, N.W., WRIGHT, J.L.C., Crossreactivity of an anti-okadaic acid antibody to dinophysistoxin-4, dinophysistoxin-5 and an okadaic acid diol ester. *Toxicon.* 1998, 36: 1193-1196
- LEE, J.S., YANAGI, T., KENMA, R., Fluorometric determination of diarrhetic shellfish toxins by high-performance liquid chromatography. *Agr. Biol. Chem.* 1987, 51: 877-881
- LEE, J.S., IGARASHI, T., FRAGA, S., DAHL, E., HOVGAAAD, P., YASUMOTO, T., Determination of diarrhetic shellfish toxins in various dinoflagellatae species. *J. Appl. Phycol.* 1989 1: 147-152
- LEVIN, R.E., Paralytic shellfish toxins: their origin, characteristics, and methods of detection: a review, *J. Food Biochem.* 1992, 15:405- 417
- LIU, I., LAWTON, L.A., ROBERTSON, P.K. Mechanistic studies of the photocatalytic oxidation of microcystin-LR: an investigation of byproducts of the decomposition process, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37: 3214-3219.

- LUCKAS, B., Phycotoxins in seafood - toxicological and chromatographical Aspects, *J. Chromatogr.* 1992, 624:439- 456
- MARCAILLOU-LEBAUT, C., LUCKAS, B., LE DEAN, L., Dinophysis acuminata toxin : status of toxicity bioassays in France, in: ANDERSON, D.M., WHITE, A.W., BADEN, D.G. (Eds.), Toxic Dinoflagellates, Proceedings of the Third International Conference, Elsevier, North Holland, New York, 1985, pp. 485-488
- MATSUURA, S., KITA, H., TAKAGAKI, Y., Specificity of mouse monoklonal anti-okadaic acid antibodies to okadaic acid and its analogs among diarrhetic shellfish toxins. *Biosci. Biotech. Biochem.* 1994, 58: 1471-1475
- MERCHANT, R.E., CARMACK, C.A., WISE, C.M., Nutritional supplementation with Chlorella p. for patients with fibromyalgia syndrome: a pilot study, *Phytother. Res.*, 2000, 14: 167-173
- MERCHANT, R.E., ANDRE, C.A., A review of recent clinical trials of the nutritional supplement Chlorella sp. in the treatment of fibromyalgia, hypertension, and ulcerative colitis, *Altern. Ther. Health Med.*, 2001, 7: 79-91
- MERCHANT, R.E., ANDRE C.A., SICA, D.A., Nutritional supplementation with Chlorella p. for mild to moderate hypertension, *J. Med. Food* 2002, 5: 141-152
- MIGUENS- RODRIGUEZ, M., PICKFORD, R., THOMAS-OATES, J.E., PERGANTIS, S.A., Arsenosugar identification in seaweed extracts using high-performance liquid chromatography/electrospray ion trap mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002, 16: 323-331
- MOSULISHVILI, L.M., KIRKESALI, E.I., BELOKOBYSKY, A.I., KHIZANISHVILI, A.I., FRONTASYEVA, M.V., PAVLOV, S.S., GUNDORINA, S.F., Experimental substantiation of the possibility of developing selenium- and iodine- containing pharmaceuticals based on blue-green algae Spirulina platensis, *J. Pharm. Biochem. Anal.*, 2002, 30: 87-97
- MURAKAMI, T., OSHIMA, Y., YASUMOTO, T., Identification of akadaic acid as a toxin component of a marine dinophlagellate Prorocentrum lima. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish* 1982, 48: 69-72
- MURATA, M., SHIMATANI, M., SUGITANI, H., OSHIMA, Y., YASUMOTO, T., Isolation and structural elucidation of the causative toxin of the diarrhetic shellfish poisoning. *Bull Jaapn Soc. Sci. Fish* 1982, 48: 549-552
- MURATA, M., SANO, M., IWASHITA, T., NAOKI, H., YASUMOTO, Y., The structure of pectenotoxin-3, a new constituent of diarrhetic shellfish toxins. *Agric. Biol. Chem.*, 1986, 50: 2693-2695
- NAMIKOSHI, M., RINEHART, K.L., DAHLEM, A.M., BEASLEY, V.R., CARMICHAEL, W.W., Total synthesis of ADDA the unique c-20 amino acid of cyanobacterial hepatotoxins. *Tetrahedron Lett.* 1989, 30: 4349-4352
- NAMIKOSHI, M., YUAN, M., SIVONEN, K., CARMICHAEL, W.W., RINEHART, K.L., ROUHIAINEN, L., SUN, F., BRITAIN, S., OTSUKI, A., Seven new microcystins possessing two L- glutamic acid units, isolated from Anabaena sp. Strain 186. *Chem. Res. Toxicol.* 1998, 11: 143-149
- NETTEN VAN, C., HOPTION CANN, S.A., MORLEY, D.R., NETTEN VAN, J.P., Elemental and radioactive analysis of commercially available seaweed, *Sci. Total Environ.* 2000, 225: 169-175
- OLAIZOLA, M., Commercial development of microalgal biotechnology: from the test tube to the market place, *Biomol. Eng.* 2003, 20: 495-466.
- OSHIMA, Y., SUGINO, K., ITAKURA, H., ZHIROTA, M., YASUMOTO, T., Comparative studies on paralytic shellfish toxin profile of dinophlagellates and bivalves, in: GRANALI, E., SUNDSTROM, B., EDLER, L., ANDERSON, D. (Eds.), Toxic Marine Phytoplankton, Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 391-396
- OSHIMA, Y., Postcolumn derivatisation HPLC method for paralytic shellfish poisons, *Manual on Harmful Marine Microalgae, IOC*, 1995, 81-94
- PUGH, N., ROSS, S.A., ELSOHLY, H.N., ELSOHLY, M.A., PASCO, D.S., Isolation of three molecular weight polysaccharide preparations with potent immuno-

- stimulatory activity from *Spirulina platensis*, *Aphanizomenon-flos-aquae* and *Chlorella pyrenoidosa*, *Planta Med.* 2001,76: 737-742
- PROCTOR, N.H. , CHAN, S.L., TREVOR, A.J., Production of saxitoxin by cultures of *Gonyaulax catenella*. *Toxicon.* 1975, 13, 1-9
 - QUILLIAM, Seafood toxins (General Referee Report), *J.AOAC Intern.* 1996, 79: 209-213
 - RAMSTAD, H., SHEN, J.L., LARSEN, S., AUNE, T., The validity of two HPLC methods and a colorimetric PP2A assay related to the mouse bioassay in quantification of diarrhetic toxins in blue mussels (*Mytilus edulis*). *Toxicon.* 2001, 39:1387-1391
 - RAO, P.V., GUPTA, N., BHASKAR, A.S., JAYARAJ, R., Toxins and bioactive compounds from cyanobacteria and their implications on human health, *J. Environm. Biol.* 2002, 23: 215-224.
 - RINEHART, K.L., NAMIKOSHI, M., CHOI, B.W., Structure and biosynthesis of toxins from blue-green algae (cyanobacteria). *J. Apl. Phycol.* 1994, 6: 159-176
 - RODRIGUE, D.C., ETZEL, R.A., HALL, S., DE PORRAS, E., VELASQUEZ, O.H., TAUXE, R.V., KILBOURNE, E.M., BLAKE, P.A., Lethal paralytic shellfish poisoning in Guatemala, *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 1990, 42:267-271
 - RUNNEGAR, M.T.C., GERDES, R.G., FALCONER, I.R., The uptake of the cyanobacterial hepatotoxins microcystin by isolated rat hepatocytes. *Toxicon.* 1991, 29: 43-51
 - RUNNEGAR, M., BERNDT, N., KAPLOWITZ, N., Microcystin uptake and inhibition of protein phosphatases: effects of chemoprotectants and self-inhibition in relation to known hepatic transporters. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1998, 134: 1289-1292
 - RUPEREZ, P., Mineral content of edible marine seaweeds, *Food Chemistry* 2002 79:23-26
 - SAHIN, A., TENCALLA, F.G., DIETRICH, D., Enzymatic analysis of liver samples from rainbow trout for diagnosis of blue-green algae- induced toxicosis, *Am. J. Vet. Res.* 1995, 56: 110-115
 - SAKURAI, T., Biological effects of organic arsenic compounds in seafood, *Appl. Organomet. Chem.* 1988, 16: 401-405
 - SATAKE, M., MACKENZIE, L., YASUMOTO, T., Identification of *Prorocentrum reticulatum* as the biogenetic origin of yessotoxin. *Natural Toxins* 1997, 5: 164-167
 - SCHAEFFER, D.J., MALPAS, P.B., BARTON, L.L., Risk Assessment of Microcystin in Dietary *Aphanizomenon-flos-aquae*, *Ecotox. Environm. Safety* 1999, 44:73-80
 - SHAMWAY, S.E., A review of the effects of algal blooms on shellfish and aquaculture. *J. World Aquac. Soc.* 1990, 21: 65-104
 - SHIMIZU, Y., Recent progress in marine toxin research. *Pure Appl. Chem.* 1982, 54: 1973-1980
 - SHIMIZU, Y. Microalgal metabolites, *Curr. Opinion Microbiol.* 2003, 6 : 236-243.
 - SHIMIZU, Y., GUPTA, S., PRASAD, A., Biosynthesis of dinoflagellate toxins, in: GRANALI, E., SUNDSTROM, B., EDLER, L., ANDERSON, D. (Eds.), *Toxic Marine Phytoplankton*, Elsevier, Amsterdam, pp. 62-71
 - SIMON, J.F., VERNOUX, J.P., Highly sensitive assay of okadaic acid using protein phosphatase and paranitrophenyl phosphate. *Natl. Toxins* 1994, 2: 293-301
 - SKLM, DFG-Senatskommission zur Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Lebensmitteln: Vorkommen von Arsen in Meeresalgen, Beschluß vom 14./15. Dezember 1998 (siehe auch [www. DFG.de](http://www.DFG.de))
 - SKLM, DFG-Senatskommission zur Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Lebensmitteln: Stellungnahme zu Algentoxinen. Beschluß vom 10./11.4.2003 (siehe auch www. DFG.de)
 - SPOOF, L., VESTERKVIST, P., LINDHOLM, T., MERILUOTO, J. Screening for cyanobacterial hepatotoxins, microcystins and nodularin in environmental water

- samples by reversed-phase liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 2003, 1020: 105-119.
- STRICHARTZ, G., Structural determinants of the affinity of saxitoxin for neuronal sodium channels. *J. Gen. Physiol.* 1994, 84: 281-305
 - SUGANUMA, M., FUJIKI, H., SUGURI, H., YOSHIZAWA, S., HIROTA, M., NAKAYASU, M., OKIKA, M., WAKAMATSU, K., YAMADA, K., SUGIMURA, T., Okadaic acid: an additional non phorbol-12-tetradecanoate-13-acetate-type promotor tumoral. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1988, 85: 1768-1771
 - TAKAHASHI, H., KUSUNI, T., KANN, Y., SATAKE, M., YASUMOTO, T., Determination of the absolute configuration of yessotoxin, a polyether compound implicated in diarrhetic shellfish poisoning, by NMR spectroscopic method using a chiral anisotropic reagent, methoxy-(2-naphthyl) acetic acid. *Tetrahedron Lett.* 1996, 37:7087-7090
 - TENCALLA, F., DIETRICH, D., Biochemical Characterization of Microcystin Toxicity in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Toxicon.* 1997, 35:583-595,
 - TUBARO, A., SIDARI, L., LOGGIA, R.D., YASUMOTO, T., Occurrence of yessotoxin-like toxins in phytoplankton and mussels from northern Adriatic Sea. IOC/UNESCO, 1998, 470-472
 - UDA, T., ITO, Y., NISHIMURA, M., USAGAWA, T., MURATA, M., YASUMOTO, T., Enzyme immunoassay using monoclonal antibody specific for diarrhetic shellfish poisons, in: NATORI, S., HASHIMOTO, K., UENO, Y. (Eds.), *Mycotoxins and Phycotoxins*, Elsevier, 1989, pp. 335-342
 - USAGAWA, T., NISHIMURA, M., ITOH, Y., UDA, T., YASUMOTO, T., Preparation of monoclonal antibodies against okadaic acid prepared from the sponge *Halichondria okadai*. *Toxicon.* 1989, 27: 1323-1330
 - VAITOMAA, J., RANTALA, A., HALINEN, K., ROUHIAINEN, L., TALLBERG, P., MOKELKE, L., SIVONEN, K. Quantitative real-time PCR for determination of microcystin synthetase gene copy numbers for microcystis and anabaena in lakes, *Appl. Environm. Microbiol.* 2003, 69: 7289-7297.
 - WATANABE, F., TAKENAKA, S., KITAKA-KATSURA, H., EBARA, S., MIYAMOTO, E., Characterization and bioavailability of vitamin B12-compounds from edible algae, *J. Nutr. Sci. Vitaminol. (Tokyo)* 2002, 48: 325-331.
 - WERA, S., HEMMINGS, B., Ser/thr protein phosphatases. *Biochem. J.*, 1995, 311: 17-29
 - WANG, C., YANG, G. Comparison of effects of two kinds of soluble algae polysaccharides on blood lipid, liver lipid, platelet aggregation and growth in rats, *Zhonghua Yi Xue Yi Xue Za Zhi*, 1997, 31: 342-345.
 - YASUMOTO, T., MURATA, M., OSHIMS, Y., MATSUMOTO, G.K., CLARDY, J., Diarrhetic shellfish poisoning. *J. AOAC Intern.* 1984, 214-217
 - YASUMOTO, T., MURATA, M., LEE, J.S., TORIGOE, K., Polyether toxins produced by dinoflagellates, in: NATORI, S., HASHIMOTO, K., UENO, Y., (Eds.), *Mycotoxins and Phycotoxins*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 375-382
 - YASUMOTO, T. The chemistry and biological function of natural marine toxins, *Chem. Rec.* 2001, 1: 228-242.
 - YASUMOTO, T., FUKUI, M., SASAKI, K., SUGIYAMA, K., Determination of marine toxins in foods. *J. AOAC Intern.* 1995, 78: 574-582
 - YOSHIDA, T., MAKITA, Y., NAGATA, S., TSUTSUMI, T., YOSHIDA, F., SEKIJIMA, M., TAMURA, S., UENO, Y., Acute oral toxicity of microcystin-LR, a cyanobacterial hepatotoxin, in mice. *Natural Toxins* 1997, 5: 91-95
 - YU, R.C., HUMMERT, C., LUCKAS, B., A modified HPLC method for the analysis of PSP toxins in algae and shellfish from China, *Chromatographia* 1998, 48: 671-676.
 - ZHOU, Z.H., KOMIYAMA, M., TERAOKA, K., SHIMADA, Y., Effects of pectenotoxin-1 on liver cells in vitro. *Natural Toxins* 1994, 2:132-135

Monographien:

- BOTANA, L.M., Seafood and Freshwater Toxins: Pharmacology, Physiology, and Detection, Marcel Dekker, New York, 2000
- RÖMPP, Lexikon der Lebensmittelchemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1995
- HOEK VAN DEN, C., JAHNS, H.M., MANN, D.G., Algen, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1993, 3. Auflage
- KLINGEL, B., Gesund und Schlank mit der Algenküche: Mit den Meerespflanzen Erkrankungen natürlich vorbeugen, Südwest, München, 1997
- KOHL, J.G., NICKLISCH, A., Ökophysiologie der Algen, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1988
- LEMBI, C.A., Algae and human affairs, Cambridge Univ. Pr., Cambridge, 1988
- SOMMER, U., Algen, Quallen, Wasserfloh – Die Welt des Plankton, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- STRASBURGER, E., SITTE, P., ZIEGLER, H., EHRENDORFER, F., BRESINSKY, A., Lehrbuch der Botanik, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1998, 34. Auflage
- SÜDWEST, Das große Lexikon der Lebensmittel, Südwest-Verlag, München, 1998

Internet:

- <http://iabserv.biologie.uni-mainz.de/iab/Institut/Lehre/exkursion/kultur/Algen.html>
- (01.03.2003)
- <http://apps.fao.org/lim500/nph-wrap.pl?FishCatch&Domain=FishCatch>
- (19.05.2003)
- <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online.htm>
- (02.03.2003)
- <http://www.uni-tuebingen.de/abot/GP00/algen.htm>
- (13.04.2003)
- <http://www.fao.org/docrep/X5822E/x5822e06.htm>
- (07.04.2003)
- http://www.fao.org/fi/statist/summtab/aq_plant.asp
- (04.04.2003)
- <http://www.umwelt.sachsen.de/lfug/presse/Pressemitteilungen/wasser/press07.htm>
- (14.03.2003)
- <http://www.naturalways.com/spirul3.htm>
- (22.04.2003)
- <http://www.spirulina.com/SPLNews96.html>
- (22.05.2003)
- http://www.perefkte-gesundheit.de/chlorella/chlorella_nahrungserg%C3%A4nzung.html
- (27.03.2003)
- http://www.io-warnem%C3%BCnde.de/forum/m_nausch/
- (12.03.2003)
- <http://www.whoi.edu/redtide/illness.html>
- (27.04.2003)
- <http://ch.e4diuhi.at/pdf/meer10.pdf>
- (27.04.2003)
- www.randburg.com/ca/jellett.html
- (01.05.2003)

