

Orientierende Untersuchung zum Vorkommen von Furocoumarinen in pflanzlichen Lebensmitteln und Kosmetika = A preliminary study on the occurrence of furocoumarins in vegetable foods and cosmetics

Autor(en): **Baumann, U. / Dick, R. / Zimmerli, B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **79 (1988)**

Heft 1

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982578>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Orientierende Untersuchung zum Vorkommen von Furocoumarinen in pflanzlichen Lebensmitteln und Kosmetika

A Preliminary Study on the Occurrence of Furocoumarins in Vegetable Foods and Cosmetics

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

Einleitung

Viele Pflanzen enthalten toxische Stoffe vielfältiger chemischer Strukturen, die, soweit bekannt, innerhalb der Pflanze selbst keine physiologischen Funktionen ausüben. Diese scheinen vielmehr dazu da, die Pflanzen vor Feinden wie konkurrierenden Pflanzen, Mikroorganismen, Insekten, Tier und Mensch zu schützen (*allelopathische Stoffe, Phytoalexine*). Bei entsprechenden Angriffen können die Pflanzen grössere Mengen dieser Stoffe produzieren. Über die biologische Wirkung dieser Stoffe auf Warmblüter ist im allgemeinen wenig bekannt. Zu diesen Stoffen gehören auch *photosensibilisierende* Substanzen, welche Porphyrine, Chinone, Polyacetylene, Thiophene und Furocoumarine umfassen (1).

Furocoumarine treten in Hunderten von Pflanzen auf, speziell in Vertretern der Familie der Dolden-, Rauten- und Maulbeergewächsen sowie der Hülsenfrüchtler. Nach bisherigen Untersuchungen sind mehr als 150 lineare und angulare Furocoumarine bekannt, von denen nur sehr wenige auf ihre biologische Aktivität untersucht sind (2, 3).

Seit langem ist bekannt, dass Furocoumarine enthaltende Pflanzen oder Pflanzenextrakte nach Hautkontakt und nachfolgender Belichtung mit langwelligem UV-Licht (UVA: 320–400 nm) zu ausgeprägten sonnenbrandähnlichen Dermatiden mit nachfolgender Hyperpigmentierung führen (4, 5). Neben diesen akuten phototoxischen Reaktionen stimulieren gewisse Furocoumarine bei tieferen Dosierungen die Melaninsynthese. Da gewisse Furocoumarine unter dem Einfluss von Licht leicht mit DNA und anderen Makromolekülen reagieren, wirken sie photomutagen und photocytotoxisch. Aus einer Vielzahl tierexperimenteller Daten muss geschlossen werden, dass gewisse Vertreter der Furocoumarine in Kombination mit Licht als genotoxische Kanzerogene einzustufen sind (6–8).

Zu den biologisch wirksamen Furocoumarinen zählen *Psoralen*, *Bergapten* (5-Methoxypsoralen, 5-MOP) und *Xanthotoxin* (8-Methoxypsoralen, 8-MOP)*. Diese werden in Kombination mit UVA auch in der Behandlung von Hautkrankheiten (z. B. Psoriasis, Vitiligo) verwendet, wobei sie sowohl dermal als auch oral verabreicht werden (Photochemotherapie). Die stimulierende Wirkung auf die Melaninsynthese, die zu einer schnelleren und intensiveren Hautbräunung führt, wird in gewissen Sonnenschutzmitteln genutzt (Bergapten).

Eine nicht beabsichtigte Exposition stellt demgegenüber der Verzehr furocoumarinhaltiger Lebensmittel dar, insbesondere aus der Familie der Doldengewächse, wie z. B. Sellerie, Pastinak und Petersilie. Eine Übersicht über das Vorkommen wird von *Ceska et al.* gegeben (9). Es wurde gezeigt, dass in pilzinferierten Sellerieknollen (*Sclerotinia sclerotiorum*) die Konzentrationen phototoxischer Furocoumarine (Psoralen, 5-MOP, 8-MOP) bis auf etwa das 20fache ansteigen können (10). Der Verzehr von 200 g infiziertem Sellerie kann zu einer Zufuhr an phototoxischen Furocoumarinen führen, die im Bereich therapeutischer Dosen liegt.

In pilzinferierten Karotten wurden ebenfalls erhöhte Furocoumarinkonzentrationen gefunden, wobei jedoch im Vergleich zu Sellerie die absoluten Mengen bedeutend geringer sind (11).

In Fortsetzung unserer 1985 begonnenen Arbeiten über Phytoalexine (12) und unter Berücksichtigung der toxikologischen Bedeutung der Furocoumarine (13) war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Belastung des Konsumenten mit diesen Stoffen aus Lebensmitteln und Kosmetika abzuschätzen. In der Arbeit von *Schlatter* (14) werden die gewonnenen Daten toxikologisch beurteilt.

Kosmetika

Bestimmung von Bergapten und Citropten in Kosmetika

In der Literatur finden sich verschiedenste Bergapten-Nachweis- und -Bestimmungsmethoden, geeignet für die Analyse von Parfüms (15–17), aber auch von Sonnenschutzmitteln (17–19). Unsere Untersuchungen wurden nach der Aufarbeitungsmethode von *Blaas et al.* (19) durchgeführt. Mit der angewandten Analysemethode wurde neben Bergapten gleichzeitig auch Citropten erfasst. Die gleichzeitige Bestimmung von Citropten war um so mehr gerechtfertigt, als neuere Arbeiten auch dem Citropten unerwünschte biologische Eigenschaften attestieren (20).

* Die chemischen Formeln sind in der nachfolgenden Arbeit von J. Schlatter auf Seite 131 aufgeführt.

Aufarbeitung der Proben

a) Isolierung der Fettphase aus Emulsionen

10,00 g emulgierte Probe werden auf 25 g Kieselgel 60, Korngrösse 0,063–0,200 mm (Merck) aufgezogen. Eine Chromatographiesäule (1 = ca. 350 mm, i. ϕ = ca. 23 mm) mit Fritte und Hahn wird zur Hälfte mit Ethylacetat gefüllt und nacheinander etwas Seesand, 5 g wasserfreies Natriumsulfat sowie das rieselfähige Probe/Kieselgel-Gemisch hineingegeben. Das Lösungsmittel wird bis zur Adsorbensoberfläche ablaufen gelassen und in einem Schliffkolben aufgefangen. Gespült wird mit 150 ml Ethylacetat, wobei die Spüllösung ebenfalls im Rundkolben aufgefangen wird. Am Rotavap bei 30 Grad Celsius wird zur Trockene eingengt.

b) Isolierung von Bergapten aus der Fettphase von Emulsionen bzw. direkt aus Sonnenölen

Den Fettrückstand aus a) bzw. 5,00 g Sonnenöl werden in 60 ml n-Hexan gelöst und zweimal mit je 50 ml Methanol/Wasser (60:40 v/v) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml n-Hexan nachgereinigt und am Rotavap auf etwa 30 ml eingengt. Die aufkonzentrierte Phase wird zweimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die Dichlormethanphasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und am Rotavap bei 30 Grad Celsius bis eben zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 5,00 ml Methanol aufgenommen.

HPLC-Analyse

Pumpe: HPLC-Pumpe 420, Kontron Instruments
Säule: Nucleosil 5 C18, 250 \times 4 mm (Macherey-Nagel)
Mob. Phase: 60 Vol.-% Methanol, 40 Vol.-% Wasser
Fluss: 1 ml/min
Injektionsvol.: 10 Mikroliter
Detektor: UV-Detektor Uvicon LCD 725, Kontron Instruments
Wellenlänge: 310 nm
Schreiber: Schreiber/Integrator D-2000, Merck/Hitachi

Standard-Vergleichslösung

Methanolische Lösung von Bergapten (Roth, Karlsruhe) und Citropten (5,7-Dimethoxycoumarin) (Aldrich) im Konzentrationsbereich von 2 ng/Mikroliter. Retentionszeiten: Citropten 11,0 min, Bergapten 13,2 min.

Resultate und Diskussion

Untersucht wurden fast ausschliesslich Produkte, die einen für Bergamottöl charakteristischen zitronenartigen Geruch aufwiesen oder deren Produktnamen

eine Verwandtschaft zum Begriff Bergamottöl nahelegten sowie solche, bei denen die Verwendung von Bergamottöl deklariert war.

Abbildung 1 zeigt ein für ein Sonnenschutzmittel typisches HPLC.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass Bergapten enthaltende Kosmetika angetroffen werden können. Obwohl bergaptenarme Bergamottöle im Handel sind, wird

Tabelle 1. Bergapten- und Citroptenkonzentrationen in Kosmetika

Produkt	BF ¹	SSF ²	EL ³	Bergapten mg/kg	Citropten mg/kg
Sonnenschutzmittel:					
Sonnenmilch	3	3	F	63,8	74,1
Sonnenöl	4	3	F	47,8	38,6
Sonnenmilch	1	4	F	35,3	10,0
Sonnenöl	2	3	CH	17,7	13,2
Sonnencreme	2	4	CH	16,9	15,6
Sonnenöl	2	5	F	16,5	14,6
Sonnencreme	1	5	F	9,5	7,4
Sonnenöl	1	3	CH	8,9	10,1
Sonnenmilch	1	4	CH	8,9	7,6
Sonnencreme	-	3	CH	8,3	8,6
Sonnencreme	1	5	CH	8,1	5,9
Sonnencreme	1	5	F	0,7	- ⁴
Sonnenöl	-	3	CH	0,2	- ⁴
Sonnencreme	-	6	CH	0,2	0,1
Sonnenöl	-	-	CH	0,1	0,2
Sonnenöl	-	-	CH	0,1	0,2
Sonnencreme	-	-	CH	nn ⁵	nn ⁵
Sonnencreme	-	4	CH	nn	nn
Sonnenfett	-	4	CH	nn	nn
Sonnenmilch	-	2	CH	nn	nn
Sonnencreme	-	3	CH	nn	nn
Sonnencreme	-	max.	CH	nn	nn
Hautpflegemittel:					
Feuchtigkeitsemulsion			CH	nn	nn
Hautcreme			CH	nn	nn
Rasierwasser ⁶ :					
1			CH	nn	nn
2			CH	nn	nn
Eau de Cologne ⁶ :					
1			CH	8,2	8,0
2			CH	7,0	7,1
3			CH	0,1	1,3
4			CH	nn	0,1

¹ BF = Bräunungsfaktor und ² SSF = Sonnenschutzfaktor, gemäss Angaben auf der Packung

³ EL = Einkaufsland ⁴ Interferenzen ⁵ nn = nicht nachweisbar, kleiner als 0,05 mg/kg ⁶ Die Aufarbeitung der Proben erfolgte nach der im Abschnitt «Pflanzliche Lebensmittel» beschriebenen Methode. Dazu wurden 10 ml Produkt mit 10 ml Wasser ver-

dünnt und wie beschrieben mit Ether extrahiert und weiter aufgearbeitet.

anscheinend das native Bergamottöl weiterhin verwendet. Bei den Sonnenschutzmitteln zeigen Produkte mit hoher Bräunungskraft die höchsten Bergaptengehalte. Dieser Befund ist nicht überraschend, da Bergapten die Melaninsynthese stimuliert und so zu einer raschen Bräunung führt. Spitzenreiter sind 3 Produkte, die in Frankreich eingekauft wurden. Bei Sonnenschutzmitteln ohne Angabe einer Bräunungskraft wurde mit Ausnahme eines Präparates sehr wenig oder kein Bergapten nachgewiesen.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind die Citroptengehalte in der Grössenordnung den Bergaptengehalten vergleichbar.

Neben den Sonnenschutzmitteln kann Bergapten bzw. Citropten auch in Eau de Cologne angetroffen werden. Solche Produkte weisen einen unverkennbaren Zitronengeruch auf.

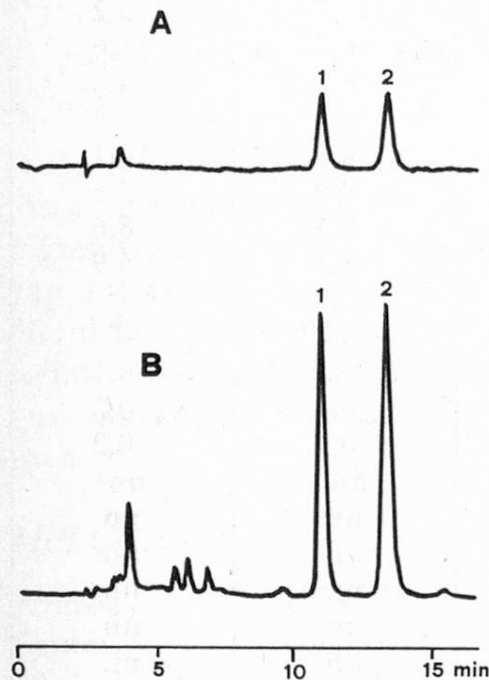


Abb. 1. HPLC, Bedingungen siehe Text
 1 = Citropten
 2 = Bergapten
 A Standard-Vergleichslösung (1: 22 ng, 2: 22 ng)
 B Sonnencreme-Extrakt (Sonnencreme mit 8,6 mg/kg Citropten und 8,3 mg/kg Bergapten)

Pflanzliche Lebensmittel

Allgemeines

Wie in der Einleitung erwähnt, sind Furocoumarine enthaltende Pflanzen in der Natur weit verbreitet. Viele Vertreter gehören der Familie der Doldengewächse (Umbelliferen) an. Diese Familie umfasst auch Nahrungspflanzen, wie z. B. Sellerie, Petersilie und Pastinake. Über das Vorkommen von Furocoumarinen in den erwähnten Nahrungspflanzen finden sich in der Literatur viele Arbeiten (21). Interessant ist die Tatsache, dass die Konzentrationen der Furocoumarine durch Stressen der Pflanze mit z. B. Diphenylether-Herbiziden (22), Pilzen (10, 23, 24), UV-Licht, Kupfersulfat und Kälte (25) stark ansteigen, somit das typische Verhalten von Phytoalexinen zeigen (13).

Toxikologische Auswirkungen durch erhöhte Furocoumaringehalte in pilzbefallenen Petersilien und Sellerie sind sehr wohl bekannt. So sind photochemische Hautläsionen bei Petersilienpflückern und Selleriearbeitern keine Seltenheit (26).

Bestimmung von Furocoumarinen in pflanzlichen Lebensmitteln

Die Bestimmung der Furocoumaringehalte in den Nahrungsmitteln Sellerie, Petersilie, Wurzelpetersilie, Pastinake und Fenchel wurde nach der von *Beier* (27, 28) publizierten Methode vorgenommen.

Aufarbeitung der Proben

5 g vorzerkleinertes Probematerial werden mit 15 ml Wasser und 10 ml Diethylether versetzt und mit dem Stabmixer homogenisiert. Durch Zentrifugieren (10 min, 3500 U/min) wird die Emulsion getrennt und die organische Phase abgehoben. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 10 ml Diethylether gemixt, zentrifugiert und die organischen Phasen gewonnen. Die vereinigten etherischen Extrakte werden am Rotavap zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 0,6 ml Acetonitril aufgenommen und nach Zugabe von 0,4 ml Wasser auf eine gewaschene C-18-Kartusche aufgegeben (C-18-Kartusche, Baker 7020-3, gewaschen mit 10 ml Ethanol und 10 ml Wasser). Um die letzten Reste des Rückstandes auf die C-18-Kartusche zu bringen, wird das Spülen mit 0,6 ml Acetonitril und 0,4 ml Wasser noch viermal unter leichtem Erwärmen mit dem Fön wiederholt. Zuletzt wird die Kartusche noch mit 8 ml 60%igem Acetonitril in Wasser (v/v) gespült. Den vereinigten Eluaten werden 20 ml Ethanol zugegeben und am Rotavap zur absoluten Trockenheit eingengt. Der Rückstand wird viermal mit je 0,5 ml Chloroform aufgenommen und quantitativ auf eine gewaschene Silicagel-Kartusche aufgegeben (Silicagel-Kartusche, Baker 7086-3, gewaschen mit 10 ml Chloroform). Die Elution der Furocoumarine erfolgt mit 8 ml 7,5% Ethylacetat in Chloroform (v/v). Die vereinigten Eluate werden am Rotavap zur Trockene eingengt und der Rückstand je nach dem zu erwartenden Furocoumaringehalt in einem definierten Volumen Methanol aufgenommen (0,3–5 ml). Diese Lösung wird der HPLC- bzw. GC-Analyse unterworfen.

HPLC-Analyse

Pumpe: HPLC-Pumpe 420, Kontron Instruments
Säule: μ Bondapak Phenyl, irreguläre Partikel, Korngrösse 10 Mikrometer, end-capped, 300 \times 4,6 mm, (Waters)
Vorsäule: LiChrosorb RP-18 Kartusche, 30 \times 4,6 mm (Kontron)
Mob. Phase: 40% Methanol, 60% Wasser (v/v)
Fluss: 2 ml/min
Injektionsvol.: 20 μ l
Detektor: UV-Detektor Uvicon LCD 725 (Kontron Instruments)
Wellenlänge: 310 nm

Spektrenaufnahme: Photodiodenarray-Detektor L-3000 (Merck/Hitachi)
Schreiber: Schreiber/Integrator D-2000 (Merck/Hitachi)
Reinigen des Systems: Nach jeder Injektion eines Extraktes wurde das System 15–30 min mit Methanol gespült.

Standard-Vergleichslösungen

Methanolische Lösung von Psoralen (Sigma), Xanthotoxin (Sigma) und Bergapten (Roth) je 10 ng/ μ l. Isopimpinellin (Roth) ebenfalls 10 ng/ μ l in Methanol.

Retentionszeiten: Psoralen 7,5 min, Xanthotoxin 9,1 min, Bergapten 12,4 min, Isopimpinellin 13,5 min.

GC-Analyse

Gaschromatograph: Carlo Erba FV 2161 mit Elektrometer Module 180
Injektor: Cold-on-column-Injektor nach Grob
Detektor: Carlo Erba FID
Kapillarsäule: Carlo Erba MEGA OV-101, 20 m \times 0,32 mm i. ϕ , Filmdicke 0,25 Mikrometer
Retention Gap: J & W Scientific, 3 m \times 0,32 mm, unbeschichtet, deaktiviert
Temperaturen: Säulenofen: 1 min bei 80 Grad, lin. 20 Grad/min von 80 auf 200 Grad, 7 min bei 200, lin. 20 Grad/min von 200 auf 260, mindestens 15 min bei 260 Grad ausheizen. Detektor-Outlet: 250 Grad
Trärgas: Helium 0,5 bar
Injektionsvol.: 0,5 μ l

Standard-Vergleichslösung

Die gleichen Standard-Lösungen wie unter HPLC-Analyse beschrieben.

Retentionszeiten: Psoralen 9,8 min, Xanthotoxin 12,9 min, Bergapten 13,5 min, Isopimpinellin 16,2 min.

Alternative Probenaufarbeitung, geeignet für die Bestätigung der Furocoumarinvorkommen

1977 berichtete *Ehrsson* (29) über eine Bestimmungsmethode von Xanthotoxin in Blutplasma, basierend auf der leichten Hydrolysierbarkeit der Furocoumarine in Alkalien und deren Relactonisierung in saurer Lösung. Nachfolgend wird eine darauf basierende Probenaufarbeitung vorgestellt.

5 g vorzerkleinertes Probematerial werden mit 15 ml Wasser und 10 ml Diethylether versetzt und mit dem Stabmixer homogenisiert. Durch Zentrifugieren (10 min 3500 U/min) wird die Emulsion getrennt und die organische Phase abgehoben. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 10 ml Diethylether gemixt, zentrifugiert und die organischen Phasen gewonnen. Die vereinigten etherischen Extrakte werden am Rotavap zur Trockene eingengt. Zum Rückstand werden 20 ml 0,1 n Natronlauge gegeben, gut gemischt und 15 min stehen gelassen.

Die alkalische Lösung wird möglichst quantitativ in ein verschliessbares Zentrifugenglas übergeführt, mit 20 ml Dichlormethan versetzt, kräftig geschüttelt und hierauf 5 min bei 2000 U/min zentrifugiert. Die untere, organische Phase wird mit einer Pipette und Peleus-Ball entnommen und verworfen. Die wässrig-alkalische Phase wird noch zweimal mit je 20 ml Dichlormethan wie oben beschrieben nachextrahiert. Die wässrig-alkalische Lösung wird mit 2,0 ml konz. Salzsäure sauer gestellt und 5 min stehen gelassen. Die durch Relactonisierung zurückgebildeten Furocoumarine werden durch Schütteln mit 20 ml Dichlormethan extrahiert, durch Zentrifugieren (5 min 2000 U/min) die Phasen sauber getrennt, die org. Phase mit Pipette und Peleus-Ball entnommen und über eine kleine Säule, enthaltend 3 g wasserfreies Natriumsulfat, getrocknet. Die saure, wässrige Phase wird noch zweimal mit je 20 ml Dichlormethan wie oben beschrieben nachextrahiert. Die vereinigten getrockneten org. Phasen werden am Rotavap zur Trockene eingengt und der Rückstand je nach dem zu erwartenden Furocoumaringehalt in einem definierten Volumen Methanol aufgenommen (0,3–5 ml). Diese Lösung wird der HPLC- bzw. der GC-Analyse unterworfen.

Die Wiederfindungen dieses Probeaufbereitungsverfahrens betrug für Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten mehr als 90%.

Resultate und Diskussion

Sellerie

Die Analysen der Sellerieproben erfolgten in den ersten Monaten des Jahres 1987. Es handelte sich somit nicht um erntefrisches Probematerial. Ein Teil der Sellerieknollen wurde uns von der Schweizerischen Gemüse-Union zur Verfügung gestellt. Die restlichen Muster wurden aus dem Gemüsehandel auf dem Platz Bern gezogen.

In Abbildung 2 ist ein für einen Sellerieextrakt typisches Chromatogramm dargestellt.

Die HPLC-Analyse erwies sich als zuverlässiger als die GC-Analyse, machten sich doch im Gaschromatogramm Interferenzen störender bemerkbar.

In Tabelle 2 sind die Furocoumaringehalte, die in Knollensellerie und einem Stengelsellerie gefunden wurden, zusammengestellt. Die Probenvorbereitung wurde wie folgt vorgenommen: Die gesund aussehenden Sellerieknollen wurden unter dem fliessenden Wasser gereinigt und durch zwei Schnitte vom Blatt- zum Wurzelpol in $\frac{1}{4}$ Sektoren aufgeteilt. Durch Raffeln eines gewonnenen Viertels wurde eine homogene Probe erhalten.

Die in Tabelle 2 zusammengefassten Daten zeigen, dass in gelagertem Sellerie phototoxische Furocoumarine teilweise in beachtlichen Konzentrationen vorliegen können. Die von uns festgestellten Furocoumaringehalte lagen beträchtlich über jenen, die *Beier* (27) für frische, gesunde Sellerie mit 0,6 mg/kg (Summe Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten) ermittelte resp. jenen von *Ashwood* (30) mit 1,8 mg/kg für gesunde Sellerie. Dass während der Lagerzeit die Furocoumarin-

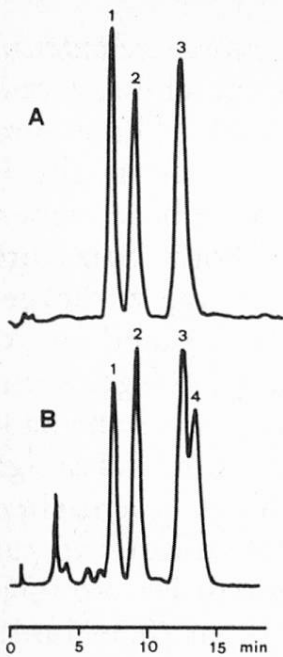


Abb. 2. HPLC, Bedingungen siehe Text
 1 = Psoralen
 2 = Xanthotoxin
 3 = Bergapten
 4 = Isopimpinellin
 A Standard-Vergleichslösung (1: 228 ng, 2: 191 ng, 3: 224 ng)
 B Sellerie-Extrakt (Sellerie mit 6,3 mg/kg Psoralen, 7,8 mg/kg Xanthotoxin und 7,3 mg/kg Bergapten; Extraktvol. 1,0 ml)

Tabelle 2. Furocoumarine in Sellerie

Probe	Psoralen mg/kg	Xanthotoxin mg/kg	Bergapten mg/kg	Isopimpinellin mg/kg	Summe ⁴ mg/kg	Berechnete Summe für den essbaren Anteil mg/kg ^{3, 4}
Knollensellerie	4,8	10,4	31,5	11,2	46,7	16,7
Knollensellerie	6,3	7,8	7,3	8,5	21,4	7,6
Knollensellerie	0,7	8,7	8,5	11,9	17,9	6,4
Knollensellerie ¹	3,8	8,1	4,2	4,3	16,1	5,8
Knollensellerie	0,3	5,0	9,8	12,6	15,1	5,4
Knollensellerie	0,5	5,7	8,2	4,3	14,4	5,1
Knollensellerie ¹	0,2	2,5	3,3	3,7	6,0	2,1
Knollensellerie	0,5	1,6	3,0	2,0	5,1	1,8
Knollensellerie	0,1	1,7	2,9	3,9	4,7	1,7
Stengelsellerie	nn ²	3,0	1,5	1,7	4,5	

¹ aus biologischem Anbau

² nn = nicht nachweisbar, weniger als 0,05 mg/kg

³ Diesbezügliche Erläuterungen folgen weiter unten

⁴ Summe der phototoxischen Furocoumarine: Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten, nicht jedoch Isopimpinellin, das sich als biologisch inaktiv erwies (36).

konzentrationen drastisch anzusteigen vermögen, wurde schon von *Chaudhary et al.* (10) festgestellt.

Auch der Frage, ob die Furocoumarinkonzentrationen im *Rüstabfall*, das heisst in der Knollenoberfläche, sich signifikant von den Furocoumarinkonzentrationen des essbaren Anteils (des Knolleninneren) unterscheiden, wurde nachgegangen.

Den Daten aus Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass die Summen der Furocoumarinkonzentrationen in den Rüstabfällen 5–17mal, im Mittel ca. 10mal, höher lagen als in den essbaren Anteilen. Dieser Befund zeigt, dass die Daten der Tabelle 2 als solche für eine Abschätzung der Belastung des Konsumenten mit Furocoumarinen nur beschränkt einsetzbar sind, wurden sie doch an nicht küchenfertig zubereitetem Probematerial ermittelt.

Unter der Annahme, dass das Verhältnis essbarer Anteil zu Rüstabfall 4:1 betrage sowie im Rüstabfall 10mal höhere Furocoumarinkonzentrationen vorliegen als im essbaren Anteil, können die Furocoumarinkonzentrationen des essbaren Anteils aus der Furocoumarinkonzentration der Gesamtprobe berechnet werden (siehe letzte Spalte in Tabelle 2).

Wie einleitend erwähnt, treten in z. B. durch Pilze gestressten Sellerie wesentlich erhöhte Mengen an Furocoumarinen auf. Da eventuell zur Bereitung von kochfertigem Suppengemüse nicht immer von optimaler Rohware ausgegangen wird, wurden Selleriestücke aus kommerziell erhältlichen, kochfertigen Suppengemüse garnituren analysiert.

Tatsächlich zeigten zwei der untersuchten Proben (Tabelle 4) im Vergleich zu den für die essbaren Anteile berechneten (Tabelle 2) relativ hohe Furocoumarinkonzentrationen.

Im weiteren wurden kommerziell erhältliche pasteurisierte, essfertige Selleriesalate sowie Selleriesäfte analysiert (Tabelle 5).

Tabelle 3. Furocoumarine im Rüstabfall und in den essbaren Anteilen

Probe	Masse g	Psoralen mg/kg	Xanthotoxin mg/kg	Bergapten mg/kg	Isopimpinellin mg/kg	Summe ²
Sellerie 1						
Essbarer Anteil	80,1	nn ¹	1,2	1,7	2,1	2,9
Rüstabfall	32,1	13,1	25,2	10,3	10,0	48,6
Mischprobe		3,8	8,1	4,2	4,4	16,1
Sellerie 2						
Essbarer Anteil	273,4	nn	1,7	1,3	2,0	3,0
Rüstabfall	91,7	1,0	5,0	9,0	8,7	15,0
Mischprobe		0,2	2,5	3,3	3,7	6,0
Sellerie 3						
Essbarer Anteil	107,8	nn	3,4	3,6	6,5	7,0
Rüstabfall	23,2	1,1	29,4	28,1	40,2	58,6
Mischprobe		0,2	8,0	7,9	12,5	16,1

¹ nn = nicht nachweisbar, kleiner als 0,05 mg/kg

² Summe der phototoxischen Furocoumarine: Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten

Tabelle 4. Furocoumarine in Selleriestücken aus kochfertigen Suppengemüsegar-
nituren

Probe	Psoralen mg/kg	Xanthotoxin mg/kg	Bergapten mg/kg	Isopimpinellin mg/kg	Summe ² mg/kg
Knollenselleriestücke	4,9	13,9	6,4	6,8	25,2
Stengelselleriestücke	2,3	9,0	7,8	3,0	19,1
Knollenselleriestücke	0,6	3,2	3,1	3,7	6,9
Knollenselleriestücke	nn ¹	1,3	nn	nn	1,3

¹ nn = nicht nachweisbar, kleiner als 0,05 mg/kg

² Summe der phototoxischen Furocoumarine: Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten

Tabelle 5. Furocoumarine in kommerziell erhältlichen essfertigen Selleriesalaten
und trinkfertigen Selleriesäften

Probe	Psoralen mg/kg	Xanthotoxin mg/kg	Bergapten mg/kg	Isopimpinellin mg/kg	Summe ² mg/kg
Selleriesalat	nn ¹	0,4	0,3	0,3	0,7
Selleriesalat	nn	0,2	0,3	0,4	0,5
Selleriesalat	nn	0,1	0,2	0,2	0,3
Selleriesalat	nn	0,1	0,2	0,2	0,3
Selleriesaft	0,3	1,1	0,8	1,2	2,2
Selleriesaft	0,1	0,7	0,1	0,3	0,9
Selleriesaft	0,1	0,3	0,5	0,5	0,9

¹ nn = nicht nachweisbar, kleiner als 0,05 mg/kg

² Summe der phototoxischen Furocoumarine: Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten

Die tiefen Furocoumarinegehalte der in Tabelle 5 aufgeführten Selleriesalate weisen darauf hin, dass sie aus gesunder frischer Rohware hergestellt worden sind.

Zur Abklärung der Thermostabilität der Furocoumarine wurde eine homogenisierte Sellerieprobe in einer gasdicht verschlossenen Flasche 1 Stunde im strömenden Wasserdampf erhitzt. Die Furocoumarinkonzentrationen vor und nach dem Erhitzen sind aus Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6. Thermostabilität der Furocoumarine¹

Probe	Psoralen mg/kg	Xanthotoxin mg/kg	Bergapten mg/kg	Isopimpinellin mg/kg	Summe ² mg/kg
Sellerie vor dem Erhitzen	4,8	10,4	31,5	2,1	46,7
Sellerie nach dem Erhitzen	4,1	9,2	30,5	1,8	43,8

¹ 1 Stunde erhitzt auf 100 Grad Celsius

² Summe der phototoxischen Furocoumarine: Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten

In Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur (32) erwiesen sich die Furocoumarine als thermostabil.

Weitere Lebensmittel

In der Literatur finden sich Hinweise, dass Furocoumarine noch in weiteren Nutzpflanzen auftreten können wie in Petersilien (21), der Pastinake (31–33), der Weinraute (34), Feigen (5) und Karotten (11). Zur punktuellen Überprüfung dieses Sachverhaltes wurden gesund scheinende Vertreter der erwähnten Nutzpflanzen beschafft und analog wie die Sellerieproben aufgearbeitet und analysiert. In Tabelle 7 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 7. Furocoumarine in weiteren Nutzpflanzen

Probe	Psoralen mg/kg	Xanthotoxin mg/kg	Bergapten mg/kg	Angelicin mg/kg	Summe mg/kg
Petersilie					
krause	0,2	2,4	8,8	nn ¹	11,4
krause	1,0	2,5	10,6	nn	14,1
glatte	nn	1,6	13,0	nn	14,6
Wurzelpetersilie ²	nn	0,3	1,0	nn	1,3
Pastinake ²					
Mischprobe	3,4	23,1	3,5	27,7	57,7
essbarer Anteil	1,0	19,0	2,2	20,8	43,0
Rüstabfall	24,2	114,8	8,0	123,8	270,8
Wilde Pastinake					
Mischprobe	1,4	2,6	2,3	1,8	8,1
Fenchel 1	nn	nn	nn	nn	nn
Fenchel 2	nn	nn	nn	nn	nn
Feigen 1	nn	nn	nn	nn	nn
Feigen 2	nn	nn	nn	nn	nn
Feigen 3	nn	nn	nn	nn	nn
Karotten	nn	nn	nn	nn	nn

¹ nn = nicht nachweisbar, kleiner als 0,05 mg/kg

² aus biologischem Anbau

In Übereinstimmung mit den Literaturangaben konnten die Furocoumarine Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten in *Petersilien* gefunden werden. Auch in der Wurzelpetersilie waren die erwähnten drei phototoxischen Furocoumarine

nachweisbar. Die höchsten Furocoumarinkonzentrationen wurden jedoch in einer Pastinakenprobe festgestellt. Wie bei den Sellerieknollen waren die Furocoumarinkonzentrationen in den Oberflächenschichten (Rüstabfall) wesentlich höher als im Inneren der Wurzel (essbarer Anteil). Auffallend war das Auftreten eines weiteren Furocoumarins mit einer HPLC-Retentionszeit zwischen Psoralen und Xanthotoxin. Durch die Aufnahme von UV-Spektren, MS-Spektren sowie dem Vergleich mit Reinsubstanz (Angelicin, Roth, Karlsruhe) konnte es eindeutig als Angelicin identifiziert werden. Dieser Befund, aber auch die Höhe der Furocoumaringehalte finden in der Arbeit von *Ceska et al.* (33) ihre volle Bestätigung. Sowohl in den Petersilien- als auch in den Pastinakenproben wurden zusätzlich noch geringe Mengen Isopimpinellin festgestellt. Auf ihre Quantifizierung wurde verzichtet.

In Fenchel und Feigen konnten keine phototoxischen Furocoumarine nachgewiesen werden. In Übereinstimmung mit *Ivie et al.* (35), gelang es uns nicht, in Karotten phototoxische Furocoumarine nachzuweisen. Mit Hilfe eines ausserordentlich empfindlichen Biotests konnten jedoch *Ceska et al.* (11) zeigen, dass in frischen Karotten mit dem Auftreten von Bergapten und Xanthotoxin im Konzentrationsbereich von 0,01–0,02 mg/kg zu rechnen ist.

Schlussendlich wurde noch versucht, in einem Grappa, der in der Flasche eine Weinraute enthielt, phototoxische Furocoumarine nachzuweisen. Die Probenaufarbeitung erfolgte gleich wie bei den Rasierwassern und Eau de Cologne (siehe Fussnote 6 zu Tabelle 1). Tatsächlich konnten geringe Furocoumarinkonzentrationen im Grappa nachgewiesen werden, Psoralen 0,2 mg/l, Xanthotoxin 0,7 mg/l und Bergapten 0,7 mg/l.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend ergibt sich, dass die in handelsüblichen Lebensmitteln gefundenen Furocoumarinkonzentrationen, mit Ausnahme von Sellerie, etwa mit den in ausländischen Untersuchungen angegebenen vergleichbar sind. In Sellerie, der von Auge nicht als pilzinfiziert bezeichnet werden konnte, fanden sich deutlich höhere Konzentrationen als in der Literatur für gesunde Ware angegeben. Dazu ist anzumerken, dass es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Sellerieproben ausschliesslich um gelagerte Ware handelte. Die Analysenresultate von Selleriesäften und Selleriesalaten (Tabelle 5) sowie die vorläufigen Ergebnisse einer sich im Gang befindlichen Marktuntersuchung deuten darauf hin, dass die Furocoumarinkonzentrationen während der Lagerung ansteigen.

Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die Verzehrsmengen verschiedener Lebensmittel und deren mutmassliche Konzentrationen an phototoxischen Furocoumarinen.

Petersilie, die in der Tageskost zwar häufig, in der Regel aber nicht in grösseren Mengen enthalten ist, führt zu einer mittleren Zufuhr von rund 20 µg/Per-

son/Tag, entsprechend etwa $0,3 \mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{Tag}$ (Grundzufuhr). Bei Sellerie hingegen, der in Mahlzeiten bis zu etwa 200 g enthalten sein kann, können die Zufuhrmengen phototoxischer Furocoumarine, je nach deren Konzentration und Verzehrsgewohnheiten, bis einige Milligramm/Mensch betragen. Eine solche Aufnahme liegt lediglich etwa eine Zehnerpotenz tiefer als die bei der Photochemotherapie mit Xanthotoxin eingesetzte Dosis (14).

Tabelle 8. Geschätzte tägliche Pro-Kopf-Zufuhr phototoxischer Furocoumarine¹

Lebensmittel	Verzehrmenge ² (g/Kopf/Tag)	Mittlere Furocoumarinkonzentration ³ (mg/kg bzw. $\mu\text{g}/\text{g}$)	Zufuhr ($\mu\text{g}/\text{Kopf}/\text{Tag}$)
Petersilie	1,31	15	19,7
Knollensellerie	4,04	5	20,2
Stengelsellerie	0,41	5	2,1
Pastinaken	< 0,01	20	< 0,2
Fenchel	4,29	< 0,05	< 0,2
Karotten	29,69	< 0,05	< 1,5
Feigen	0,88	< 0,05	< 0,1

¹ Summe von Psoralen, 5-MOP und 8-MOP

² Nach Literatur (37, 38)

³ Anhand der vorliegenden Messungen angenommene Mittelwerte

Die akute *Toxizität* der Furocoumarine ist sehr gering, und es kann auch angenommen werden, dass durch die Aufnahme weniger mg Furocoumarine beim Menschen keine systemischen Effekte auftreten. Von Bedeutung hingegen ist die Wirkung auf die Haut. Wird nach oraler Aufnahme oder dermalen Applikation von Furocoumarinen die Körperoberfläche mit langwelligem UV-Licht (UVA) bestrahlt, können phototoxische Effekte auftreten. Akute Effekte in Form von sonnenbrandähnlichen Hautreaktionen (*Erythem*) und chronische Effekte (*Hauttumoren*) sind die möglichen Folgen (14).

Eine mögliche Gefährdung des Menschen hängt somit von der aufgenommenen Menge Furocoumarine *und* der UVA-Dosis ab. Für schweizerische Verhältnisse konnte gezeigt werden, dass die zur Aktivierung der Furocoumarine notwendige UVA-Dosis weder im Sommer noch im Winter den limitierenden Faktor einer phototoxischen Hautreaktion darstellt (14). Um das Auftreten von Erythemen zu vermeiden, muss daher die Zufuhr von Furocoumarinen unterhalb der erythemwirksamen Dosis liegen. Diese ist jedoch für die gleichzeitige kombinierte orale Aufnahme verschiedener Furocoumarine, wie sie in Lebensmitteln vorkommen, nicht bekannt (14). Infolge möglicher Synergismen der verschiedenen Furocoumarine könnte diese allenfalls unterhalb der für Xanthotoxin allein angegebenen minimalen erythemwirksamen Dosis von $240 \mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{Tag}$ liegen (14).

Eine Quantifizierung des Hauttumorrisikos durch den Verzehr furocoumarinhaltiger Lebensmittel ist derzeit nicht möglich (14). Eine mögliche Gefährdung des Menschen lässt sich somit derzeit nicht sicher ausschliessen. Allgemein sollte daher die Zufuhr von Furocoumarinen so gering wie möglich gehalten werden. Da Hinweise vorliegen, dass gelagerter Sellerie, auch ohne leicht erkennbare äussere Anzeichen eines Pilzbefalls, bis gegen 100mal höhere Furocoumarinkonzentrationen aufweisen kann als frisch geernteter, muss aus der Sicht des präventiven Gesundheitsschutzes nach Lagerbedingungen gesucht werden, die diesen Anstieg verhindern.

Es muss jedoch bedacht werden, dass bei Sonnenlichtexposition stets auch die kurzwellige UV-Strahlung (UVB) eingeschlossen ist, welche praktisch dieselben Effekte beim Menschen erzeugt wie die durch die Kombination Furocoumarine und UVA.

Die durch furocoumarinhaltige *Kosmetika* (z. B. Bergapten in Sonnenschutzmitteln) bedingten Gesundheitsrisiken lassen sich demgegenüber bedeutend einfacher eliminieren. Da es sich dabei um eine absichtliche Anwendung dieser Stoffe handelt, lässt sich die Exposition der Bevölkerung durch entsprechende gesetzliche Regelungen relativ einfach vermeiden. Inzwischen wurde vom Bundesamt für Gesundheitswesen für Bergapten in Sonnenschutzkosmetika ein Grenzwert von 0,1 mg/kg festgelegt.

Dank

Der Schweizerischen Gemüse-Union sei für die Überlassung vieler Sellerieproben herzlich gedankt.

Herrn Dr. A. *Kuchen*, Sektion Pestizide und Kunststoffe, danken wir für die massenspektrometrischen Arbeiten.

Zusammenfassung

Die Arbeit umfasst analytische Bestimmungsmethoden für Bergapten und Citropten in Kosmetika sowie der Furocoumarine Psoralen, Bergapten, Xanthotoxin, Angelicin und Isopimpinellin in pflanzlichen Lebensmitteln (Nachweisgrenze je ca. 0,05 $\mu\text{g/g}$). Zur Bestätigung der Furocoumarinvorkommen wurde ein Analysenverfahren angewandt, das auf der in alkalischem Milieu leicht eintretenden Öffnung des Lactonringes der Furocoumarine und erneutem Ringschluss im sauren Bereich basiert.

In Sonnenschutzmitteln des Schweizer Marktes wurden Bergapten- und Citroptenkonzentrationen bis ca. 15 $\mu\text{g/g}$ festgestellt. Die Untersuchung essfertiger Sellerie-, Petersilie-, Pastinake-, Feigen-, Fenchel- und Karottenproben ergab lediglich in den ersten drei erwähnten Lebensmitteln messbare Furocoumaringehalte. Die Summen der phototoxischen Furocoumarine in essfertigem Sellerie lagen im Bereiche von 0,3–25 $\mu\text{g/g}$. Die Resultate werden bezüglich des gesundheitlichen Risikos kurz diskutiert.

Résumé

Cette étude présente des méthodes de dosage du bergaptène et du citroptène dans les cosmétiques, ainsi que des furo-coumarines Psoralène[®], bergaptène, xanthotoxine, angélicine et isopimpinelline dans certaines denrées alimentaires d'origine végétale (limite de détection env. 0,05 µg/g pour chacune de ces substances). Un procédé analytique fondé sur le fait que le cycle lactonique des furo-coumarines s'ouvre facilement en milieu alcalin pour se refermer en milieu acide a été appliqué pour confirmer la présence de furo-coumarines.

Dans les produits antisolaires en vente sur le marché suisse, des concentrations de bergaptène et de citroptène allant jusqu'à 15 µg/g ont été décelées. L'analyse d'échantillons de céleri, de persil, de panais, de figes, de fenouil et de carottes prêts à la consommation n'a révélé des teneurs quantifiables en furo-coumarines que pour les trois premières denrées mentionnées. Les sommes des furo-coumarines phototoxiques dans le céleri prêt à la consommation se situent entre 0,3 et 25 µg/g. Les résultats sont brièvement discutés quant au risque impliqué pour la santé.

Summary

Analytical methods based mainly on reversed-phase HPLC with UV-detection, are described for the determination of bergapten and citropten in cosmetics as well as of furocoumarins (psoralen, bergapten, xanthotoxin, angelicin and isopimpinellin) in vegetable foodstuffs (detection limit 0.05 µg/g each). A confirmation method consisting mainly of an alternative clean-up procedure is also described. It is based on the easy opening of the lactone ring system of the furocoumarins when treated with alkali and the relactonisation under acid conditions.

In sun-tan formulations from the Swiss market, bergapten and citropten concentrations up to about 15 µg/g have been measured. Samples (ready for consumption) of celery, parsley, parsnip, figs, fennel and carrot were analyzed. Only the first three contained measurable amounts of furocoumarins. The sum of furocoumarins measured in celery ranged from about 0.3 to 25 µg/g. The results are shortly discussed in view of the health risks of the consumption of furocoumarin-rich food, especially celery.

Literatur

1. *Dodges, A. D. and Knox, J. P.*: Photosensitizers from plants. *Pestic. Sci.* **17**, 579–586 (1986).
2. *Pathak, M. A., Daniels, F. and Fitzpatrick, T. B.*: The presently known distribution of furocoumarins (psoralens) in plants. *J. Invest. Dermatol.* **39**, 225–239 (1962).
3. *Schimmer, O.*: Die mutagene und cancerogene Potenz von Furocoumarinen. *Pharmazie in unserer Zeit* **10**, 18–28 (1981).
4. *Perone, V. B.*: The natural occurrence and uses of toxic coumarins. *Microbial Toxins* **8**, 67–92 (1972).
5. *Scott, B. R., Pathak, M. D. and Mohn, G. R.*: Molecular and genetic basis of furocoumarin reactions. *Mutat. Res.* **39**, 29–74 (1976).
6. *IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemicals to humans*, Vol. 24, 101–124 (1980).

7. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemicals to humans, Supplement 4, 158–160 (1982).
8. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemicals to humans, Vol. 40, 327–347 (1986).
9. Ceska, O., Chaudhary, S. K., Warrington, P. J. and Ashwood-Smith, M. J.: Photoactive furocoumarins in fruits of some umbellifers. *Phytochemistry* **26**, 165–169 (1987).
10. Chaudhary, S. K., Ceska, O., Warrington, P. J. and Ashwood-Smith, M. J.: Increased furocoumarin content of celery during storage. *J. Agric. Food Chem.* **33**, 1153–1157 (1985).
11. Ceska, O., Chaudhary, S. K., Warrington, P. J. and Ashwood-Smith, M. J.: Furocoumarins in the cultivated carrot, *daucus carota*. *Phytochemistry* **25**, 81–83 (1986).
12. Dick, R., Baumann, U. und Zimmerli, B.: Orientierende Untersuchung zum Vorkommen von Rishitin in Kartoffeln. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **78**, 200–207 (1987).
13. Schlatter, J. und Lüthy, J.: Vorkommen und Toxizität von Phytoalexinen in pflanzlichen Lebensmitteln. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **77**, 404–419 (1986).
14. Schlatter, J.: Die toxikologische Bedeutung von Furocoumarinen in pflanzlichen Lebensmitteln. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **79**, 130–143 (1988).
15. Gautschi, F.: Nachweis von Bergapten in Parfümerie-Produkten. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **65**, 49–54 (1974).
16. Wisneski, H. H.: Determination of bergapten in fragrance preparations by thin layer chromatography and spectrophotofluorometry. *J. AOAC* **59**, 547–551 (1976).
17. Bettero, A. and Benassi, C. A.: Determination of bergapten and citropten in perfumes and suntan cosmetics by highperformance liquid chromatography and fluorescence. *J. Chromatogr.* **280**, 167–171 (1983).
18. Bettero, A. and Benassi, C. A.: Determination of bergapten in suntan cosmetics. *Il Farmaco* **36**, 140–147 (1981).
19. Blaas, W., Kellert, M., Krull, L., Schramm, M. und Weber, R.: Bestimmung von 5-Methoxy-psoralen in Sonnenschutzmitteln. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **180**, 230–233 (1985).
20. Ashwood-Smith, M. J., Poulton, G. A. and Liu, M.: Photobiological activity of 5,7-dimethoxycoumarin. *Experientia* **39**, 262–264 (1983).
21. Beier, R. C., Iwie, G. W. and Oertli, E. H.: Psoralens as phytoalexins in food plants of the family Umbelliferae. In "Xenobiotics in foods and feeds", Finley, J. W. and Schwass, D. E. (eds), ACS Symposium series **234**, 295–310 (1983).
22. Kömives, T. and Casida, J. E.: Acifluorfen increases the leaf content of phytoalexins and stress metabolites in several crops. *J. Agric. Food Chem.* **31**, 751–755 (1983).
23. Wu, C. M., Koehler, P. E. and Ayres, J. C.: Isolation and identification of xanthotoxin and bergapten from celery infected with *Sclerotinia sclerotiorum*. *Applied Microbiology* **23**, 852–856 (1972).
24. Surico, G., Varvaro, L. and Solfrizzo, M.: Linear furocoumarin accumulation in celery plants infected with *Erwinia carotovora* pv. *carotovora*. *J. Agric. Food Chem.* **35**, 406–409 (1987).
25. Beier, R. C. and Oertli, E. H.: Psoralen and other linear furocoumarins as phytoalexins in celery. *Phytochemistry* **22**, 2595–2597 (1983).
26. Austad, J. and Kavli, G.: Phytotoxic dermatitis caused by celery infected by *Sclerotinia sclerotiorum*. *Contact Dermatitis* **9**, 448–451 (1983).
27. Beier, R. C., Iwie, G. W., Oertli, E. H. and Holt, D. L.: HPLC analysis of linear furocoumarins in healthy celery. *Fd. Chem. Toxic.* **21**, 163–165 (1983).
28. Beier, R. C.: A reversed phase technique for separating the linear furanocoumarins in celery. *J. Liquid Chromatogr.* **8**, 1923–1932 (1985).

29. *Ehrsson, H., Eksborg, S., Wallin, I., Kallberg, N. and Swanbeck, G.*: Determination of 8-methoxypsoralen in plasma by electron capture gas chromatography. *J. Chromatogr.* **140**, 157–164 (1977).
30. *Ashwood-Smith, M. J., Ceska, O. and Chaudhary, S. K.*: Mechanism of photosensitivity reactions to diseased celery. *British Med. J.* **290**, 1249 (1985).
31. *Berenbaum, M. R., Zangerl, A. R. and Nitao, J. K.*: Furanocoumarins in seeds of wild and cultivated parsnip. *Phytochemistry* **23**, 1809–1810 (1984).
32. *Ivie, G. W., Holt, D. L. and Ivey, M. C.*: Natural toxicants in human foods: psoralens in raw and cooked parsnip root. *Science* **213**, 909–910 (1981).
33. *Ceska, O., Chaudhary, S., Warrington, P., Poulton, G. and Ashwood-Smith, M.*: Naturally-occurring crystals of photocarcinogenic furocoumarins on the surface of parsnip roots sold as food. *Experientia* **42**, 1302–1304 (1986).
34. *Austin, D. J. and Brown, S. A.*: Furanocoumarin biosynthesis in ruta graveolens cell cultures. *Phytochemistry* **12**, 1657–1667 (1973).
35. *Ivie, G. W., Beier, R. C. and Holt, D. L.*: Analysis of the garden carrot for linear furocoumarins at the sub parts per million level. *J. Agric. Food Chem.* **30**, 413–416 (1982).
36. *Ashwood-Smith, M. J., Poulton, G. A., Ceska, O., Liu, M. and Furniss, E.*: An ultrasensitive Bioassay for the detection of furanocoumarins and other photosensitizing molecules. *Photochem. Photobiol.* **38**, 113 (1983).
37. *Erard, M., Dick, R. und Zimmerli, B.*: Studie zum Lebensmittel-Pro-Kopf-Verzehr der schweizerischen Bevölkerung. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **77**, 88–130 (1986).
38. *Erard, M.*: persönliche Mitteilung, 1987.

Dr. U. Baumann
 Dr. R. Dick
 Dr. B. Zimmerli
 Bundesamt für Gesundheitswesen
 Abteilung Lebensmittelkontrolle
 Sektion Lebensmittel- und Radiochemie
 Postfach
 CH-3000 Bern 14