

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 73 (1982)

Heft: 4

Artikel: Zur Verwendung von Rapsschrot in der Tiermast : Analytik und Toxikologie einiger Rapsinhaltsstoffe = The use of rapeseed meal as feed : analysis and toxicology of some rapeseed constituents

Autor: Lüthy, J. / Schmid, P. / Pfirter, H.P.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983462>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 26.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Zur Verwendung von Rapsschrot in der Tiermast: Analytik und Toxikologie einiger Rapsinhaltsstoffe*

The Use of Rapeseed Meal as Feed:
Analysis and Toxicology of some Rapeseed Constituents

J. Lüthy und *P. Schmid*
Institut für Toxikologie der ETH und Universität Zürich

H. P. Pfirter und *H. Halter*
Institut für Tierproduktion der ETH Zürich

Einleitung

Der Anbau von Raps hat in den letzten Jahren weltweit stark zugenommen. In Westeuropa hat sich die Erzeugung von Raps innert 15 Jahren auf das 3,4fache erhöht, während die Gesamterzeugung von Ölsaaten und -früchten in der gleichen Periode nur auf das 1,25fache gestiegen ist (1). Die beiden wertbestimmenden Inhaltsstoffe von Raps sind Öl und Protein. Für die Gewinnung des Öls kommen Preß- oder Extraktionsverfahren zur Anwendung. Zurück bleibt der Rapskuchen oder das Extraktionsschrot, beide sehr eiweißreich und deshalb interessant für eine Verwendung als Futtermittel.

Die Verwendung von Rapsschrot in der Tierfütterung hat sich bisher aber eher als ein dornenvolles Unternehmen herausgestellt. In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte über negative Effekte bei Nutztieren (2); festgestellt wurden Wachstumsdepressionen, Schilddrüsenhypertrophien und -hyperplasien, Leber- und Nierenvergrößerungen, Leberhämorrhagien und Perosis. Einige dieser Effekte, wie Wachstumsdepression und Schilddrüsenvergrößerung, traten praktisch in allen Versuchen, dosisabhängig und mehr oder weniger ausgeprägt, auf. Andere Effekte namentlich die Organschädigungen, wurden nicht immer festgestellt. Es scheint auch, daß Geflügel und Schweine empfindlicher reagieren als Wiederkäuer.

Verantwortlich für das Auftreten dieser Schädwirkungen sind die Glucosinolate (GS). Es handelt sich um natürliche Pflanzeninhaltsstoffe, die in allen Gattungen der Cruciferen auftreten. Besonders reichlich, nämlich im %-Bereich,

* Vortrag gehalten an der 93. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie vom 18. und 19. September 1981 in Bern.

kommen sie in den Rapssamen vor. Beim Zermahlen der Samen und Zugabe von Wasser laufen enzymatische Reaktionen ab, die zur Bildung von Senfölen, Nitrilen und Epithionitrilen führen können. Das Auftreten der Epithionitrile ist erst seit wenigen Jahren bekannt (3). In Abbildung 1 sind diese Reaktionen am Beispiel des Progoitrins, des quantitativ und auch toxikologisch wichtigsten Glucosinolates in Raps, dargestellt: im Falle des Progoitrins ist das durch Beteiligung des Enzyms Myrosinase gebildete β -hydroxylierte Senföl instabil; dieses Zwischenprodukt cyclisiert sofort zu Goitrin. Der Mechanismus der Nitril- und vor allem der Epithionitrilbildung ist noch unzureichend untersucht. Auch hier sind Enzyme beteiligt, die aber im Gegensatz zur Myrosinase recht hitzelabil sind.

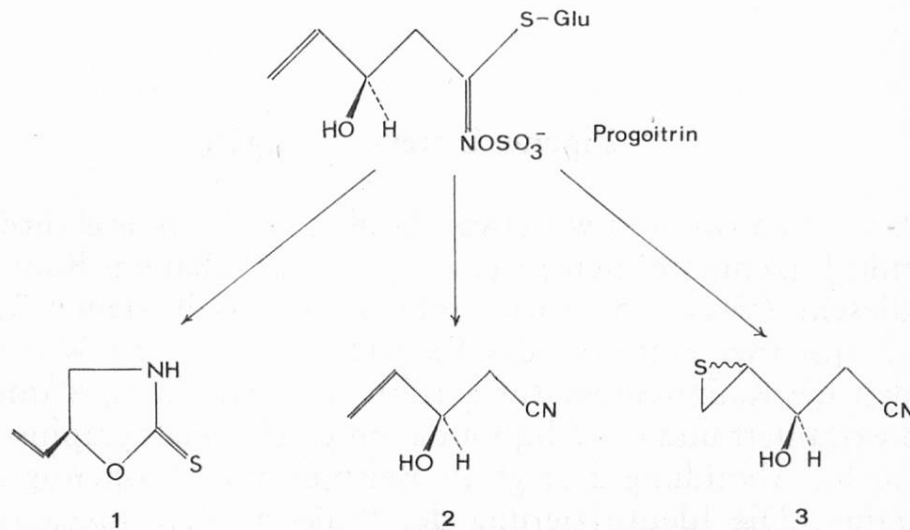


Abb. 1. Enzymatische Spaltungsreaktionen des wichtigsten Raps-Glucosinolates (R)-2-Hydroxy-3-butenyl-GS (Progoitrin) in (S)-5-Vinyl-oxazolidine-2-thion (Goitrin) 1, (2R)-1-Cyano-2-hydroxybutan 2 und (2R)-1-Cyano-2-hydroxy-3,4-epithiobutan 3 (nach Lit. 2)

Soweit bisher bekannt, sind die GS-Spaltprodukte toxischer als die intakten GS. Am besten untersucht ist die goitrogene Wirkung des Goitrins. Der eigentliche Wirkungsmechanismus besteht in einer Hemmung der Biosynthese des Schilddrüsenhormons Thyroxin. Noch viel toxischer sind die Nitrile: Ein kürzlich publizierter 90-Tage-Fütterungsversuch an Ratten mit 2-Hydroxy-epithiobutyronitril ergab im Dosisbereich 75–300 ppm im Futter ausgeprägte Leber- und Nierenschädigungen (4). Das erwähnte gelegentliche Auftreten von Leberhä-morrhagien bei Rapsverfütterung kann deshalb wohl am besten mit der Bildung von Nitrilen oder Epithionitrilen erklärt werden. Leider ist aber bei praktisch allen Fütterungsversuchen, wo solche Organschädigungen aufgetreten sind, einer exakten Schadstoffanalyse im Futtermittel nicht die nötige Beachtung geschenkt worden.

Tatsächlich sind die Verhältnisse aber gerade in diesem Punkt besonders kompliziert, dadurch nämlich, daß sich die Schadstoffe im Futtermittel eben nicht in einem statischen Zustand befinden. Folgende Faktoren können das Auftreten von toxischen Effekten im Nutztier beeinflussen:

- Die *Rapssorte*: Wichtig ist sicher sowohl die qualitative und quantitative Zusammensetzung der darin enthaltenen Glucosinolate wie auch das Enzymmuster. Dies tangiert die Frage, ob die Glucosinolat-Spaltung eher Richtung Senföl/Goitrin oder Richtung Epithionitril/Nitril abläuft.
- Die *Verarbeitung des Rapses* hat in erster Linie Auswirkungen auf die Aktivität der glucosinolatspaltenden Enzyme.
- Ganz unübersichtlich wird es dann bei der Frage, was mit den intakten Glucosinolaten im Nutztier geschieht. Sicher ist lediglich, daß es Darmbakterien gibt, die über GS-spaltende Enzyme verfügen (5)

Wie ersichtlich, ist es bei einem Fütterungsversuch mit Rapsschrot schwierig zu ermitteln, was für Schadstoffe und in welcher Dosis sie das Tier letztlich aufnimmt.

Eigene Untersuchungen

Zunächst einmal wollten wir etwas darüber erfahren, was für GS und was für GS-spaltende Enzyme bei den in der Schweiz angebauten Rapssorten vorkommen. Zu diesem Zweck haben wir Proben von verschiedenen Rapssorten schonend mit Petrolether entfettet, das Extraktionsschrot mit Wasser versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit Ether erschöpfend extrahiert und ein Aliquot davon gaschromatographisch und mit GC-MS untersucht. Abbildung 2 zeigt als Beispiel das Chromatogramm der Rapssorte «Garant»*. Die Identifizierung der Peaks erfolgte massenspektrometrisch und durch Vergleich mit Referenzsubstanzen (Tabelle 1). Neben Goitrin und verschiedenen Senfölen treten auch Nitrile und Epithionitrile auf. Es ist also offensichtlich, daß diese Rapssorte auch über sog. ESP-Enzyme (6) verfügt, die die GS-Spaltung in Richtung Epithionitrile/Nitrile dirigiert. Beim Peak Nr. 15 handelt es sich um 5-Allyl-2-thiooxazolidone (7), ein Homologes von Goitrin. Über die biologische Aktivität dieses Stoffes ist noch wenig bekannt. Das Verhältnis der Senföl-/Nitrilbildung ist nicht bei allen GS gleich: Dies zeigt, daß die Enzyme gegenüber den verschiedenen Substraten unterschiedlich aktiv sind.

In Abbildung 2 sind die Autolyseprodukte von schonend fettextrahiertem Raps dargestellt. Wie steht es nun aber mit Rapsschrot, wie es in der Praxis anfällt?

Wir haben ein Extraktionsschrot und einen Rapskuchen, beide industrieller, aber verschiedener Herkunft und beide in einem Geflügelmastversuch eingesetzt, analysiert. Beim autolysierten Extraktionsschrot fällt auf, daß es bezüglich GS-Spaltprodukten sowohl quantitativ wie qualitativ ärmer geworden ist (gegenüber Abb. 2). Die toxikologisch unerwünschten Nitrile und Epithionitrile sind verschwunden; es werden bei der Autolyse nur noch Senföle, Goitrin und das Goitrin-Homologe gebildet. Quantitativ werden nur noch etwa 10–20% der im Raps-

* Die in der Schweiz hauptsächlich angebaute Rapssorte «Jet neuf» ergab ein praktisch identisches Chromatogramm.

Tabelle 1. MS-Daten und Retentionszeiten der im GC Abbildung 2 gefundenen Glucosinolat-Autolyseprodukte aus Raps. Die Identifizierung erfolgte anhand von Literaturdaten (8, 9), teilweise standen Referenzsubstanzen (Verbindungen No. 3, 6, 9, und 14) zur Verfügung

Peak-No.	Verbindung	Wichtigste Fragmente im MS	Retentionszeit (min)
1	Butenylnitril	81 (40), 54 (30), 41 (100)	3,6
2	Pentenylnitril	95 (12), 55 (100), 41 (60)	6,2
3	Allylisothiocyanat	99 (100), 72 (28), 41 (80)	7,2
4	Butenylisothiocyanat	113 (80), 85 (10), 72 (100)	13,9
5	Pentenylisothiocyanat	127 (20), 85 (55), 57 (100)	15,7
6	1-Cyano-3,4-epithiobutan	113 (100), 86 (22), 73 (40)	19,3
7	Methylthiobutylnitril	129 (60), 82 (50), 61 (100)	19,8
8	Phenyläthylnitril	131 (8), 91 (25), 70 (90)	21,2
9	1-Cyano-4,5-epithiopentan	127 (100), 94 (40), 67 (70)	21,7
10	Phenyläthylisothiocyanat	163 (35), 105 (13), 91 (100)	25,0
11	threo-1-Cyano-2-hydroxy-3,4-epithiobutan	129 (100), 89 (55), 61 (55)	27,1
12	Phenylpropylisothiocyanat	177 (30), 149 (100), 40 (30)	27,8
13	erythro-1-Cyano-2-hydroxy-3,4-epithiobutan	129 (100), 89 (35), 61 (55)	28,5
14	(S)-5-Vinyl-oxazolidin-2-thion (Goitrin)	129 (70), 101 (20), 57 (100)	37,2
15	5-Allyl-oxazolidin-2-thion	143 (100), 102 (40), 71 (50)	38,3

schrot vorhandenen GS gespalten: d. h. die GS-spaltenden Enzyme sind geschädigt, und zwar unterschiedlich. Die Myrosinase ist noch zu 10–20% aktiv, die Nitril und Epithionitril dirigierenden Faktoren sind vollkommen zerstört.

Der Rapskuchen (dort wird das Öl lediglich durch mechanisches Auspressen gewonnen) zeigt ein praktisch identisches Bild: Nur wird quantitativ bei der Autolyse noch weniger GS gespalten, ca. 10mal weniger als beim Schrot. Die Myrosinaseaktivität ist hier nur noch 1–2%, die Nitril dirigierenden Faktoren sind ebenfalls ganz verschwunden.

In Tabelle 2 sind die durch Autolyse und die durch Zusatz von frischer aus Senfsamen isolierter Myrosinase zu Rapsschrot und Rapskuchen freigesetzten Goitrinmengen dargestellt.

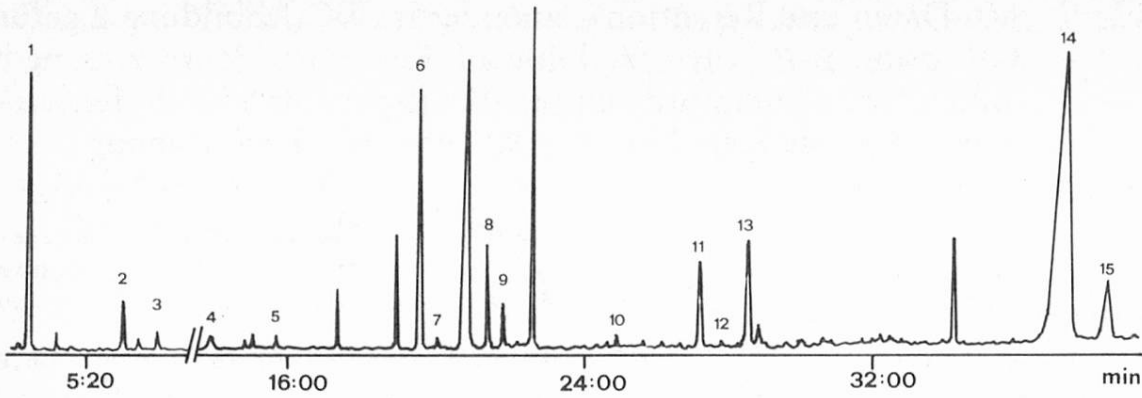


Abb. 2. Gaschromatogramm der Autolyseprodukte von schonend entfettetem Raps (Sorte «Garant»)*.

GC-MS-Bedingungen: Säule 21 m x 0,32 mm, 0,055 μ Pluronic L 64; Trägergas Helium 0,7 bar; Temperaturprogramm 30 °C, 5 °C/min; Gerät Varian MAT 112 mit Datensystem IN COS 2400 (Finnigan); Ionenquellentemperatur 220 °C; Ionisierungsenergie 82 eV; Emission 970 μ A. Die massenspektrometrische Identifizierung der Peaks ist in Tabelle 1 dargestellt. Bei der Autolyse des im Geflügelmastversuches verwendeten Rapsextraktionsschrotes treten die Nitrile 1, 2, 7 und 8, sowie die Epithionitrile 6, 9, 11 und 13 im Chromatogramm nicht mehr auf, und die Senföle und Oxadolidinthione sind um ca. den Faktor 10 reduziert. Eine noch stärkere Reduktion war im GC des mechanisch extrahierten Rapskuchens feststellbar.

Tabelle 2. Aus Rapsproben freisetzbare Goitrinmengen durch Autolyse und durch Zusatz von Myrosinase isoliert aus Senfsamen

Freigesetztes Goitrin	Durch Autolyse (%)	Durch Zusatz von Myrosinase (%)
Rapsextraktionsschrot	0,1	0,65
Rapskuchen	0,01	0,74

In einem Geflügelmastversuch mit total mehr als 3000 Hühnern ergab zunehmende Rapszulage im Futter (2,5; 5 und 10%) eine Verschlechterung der Gewichtsentwicklung gegenüber Sojaschrot als Kontrolle (Tabelle 3). Bei den Organengewichten zeigt sich eine geringfügige Zunahme des Lebergewichtes bei Rapszulage, beim Schrot etwas ausgeprägter als beim Kuchen. Eher umgekehrt ist es beim Schilddrüsengewicht: d. h. der Rapskuchen zeigt einen etwas stärkeren goitrogenen Effekt als das Schrot. In Anbetracht der Tatsache, daß die durch Autolyse freisetzbare Goitrinmenge beim Schrot ca. 10mal höher ist als beim Rapskuchen, ist dies ein überraschender Befund, der am ehesten so gedeutet werden kann, daß intaktes Progoitrin erst im Verdauungstrakt zu Goitrin umgewandelt wird. In Berücksichtigung der nur kleinen Mengen von durch Autolyse freige-

setztem Goitrin und Senfölen muß angenommen werden, daß die vom Tier intakt aufgenommenen Glucosinolate auch für die schlechte Gewichtsentwicklung verantwortlich sind. Über den Metabolismus und eine allfällige toxische Wirkung von intakten GS bei Laboratoriums- und Nutztieren bestehen bis jetzt aber nur völlig unzureichende Untersuchungen. Eine Klärung dieser Fragen halten wir nicht zuletzt deshalb für vordringlich, weil auch der Mensch beträchtliche Mengen derselben Stoffe mit seiner Nahrung (sämtliche Kohllarten, Senf, Meerrettich, Radieschen, Kresse, Kapern) zu sich nimmt.

Tabelle 3. Resultate eines Geflügelmastversuches mit Rapsmehl. Es wurden Gruppen à 200 Tiere verwendet.

Zur Bestimmung der Organgewichte dienten 8 Tiere aus jeder Gruppe

Rapsschrot mit Lösungsmittel extrahiert)	% im Futter	0	2,5	5	10			
Rapskuchen (mechanisch extrahiert)	% im Futter	0				2,5	5	10
Mittlerer Futtermittelverzehr pro Tier und Tag	g	74,9	72,3	70,5	70,0	73,1	70,1	67,9
Gewicht am 42. Tag	g	1738	1688	1637	1564	1659	1584	1526
Futter pro kg Zuwachs	kg	1,78	1,78	1,79	1,84	1,84	1,84	1,85
<i>Organ-Gewichte in % des Gesamtgewichts</i>								
Leber	%	2,3	2,7	2,8	2,8	2,6	2,5	2,6
Schilddrüse	%	0,11	0,15	0,15	0,14	0,12	0,17	0,18

Zusammenfassung

Ein Geflügelmastversuch mit total 3300 Hühnern zeigte bei Zumischung von 2,5%, 5% und 10% Rapsextraktionsschrot bzw. mechanisch ausgepreßtem Rapskuchen eine Beeinträchtigung des Masterfolges. Rapszulage führte außerdem bei den Tieren zu einer relativen Zunahme von Leber- und Schilddrüsengewichten.

Die Glucosinolate in schonend fettextrahiertem Raps zerfallen bei Autolyse mit Wasser enzymatisch in zahlreiche Nitrile, Epithionitrile, Isothiocyanate und Oxazolidinthione, wobei 15 dieser Stoffe mittels Kapillar-GC-MS identifiziert werden konnten. Demgegenüber sind die Glucosinolat-spaltenden Enzyme der im Hühnermastversuch verwendeten industriell entfetteten Rapsproben hitzegeschädigt: Bei der Autolyse des Extraktionsschrottes werden nur noch kleine Mengen Isothiocyanate und Oxazolidinthione, beim Rapskuchen nur noch Spuren dieser Stoffe frei. Diese Resultate deuten darauf hin, daß die im Hühnermastversuch festgestellten biologischen Effekte wahrscheinlich durch die intakten Glucosinolate, evtl. nach Metabolisierung im Gastrointestinaltrakt der Tiere, verursacht worden sind.

Résumé

3300 poulets ont fait l'objet de l'étude d'engraissement suivante: avec adjonction de 2,5%, 5% et 10% de colza dégraissé industriellement au moyen de solvants, resp. de tourteau de colza pressé mécaniquement, le succès de l'engraissage s'amointrissait. Un supplément de ce même colza avait en outre pour effet une augmentation relative du poids du foie et de la thyroïde des animaux.

Les glucosinolates du colza dégraissé avec ménagement sont dégradés enzymatiquement par autolyse avec de l'eau en de nombreux nitriles, épithionitriles, isothiocyanates et oxazolidinethiones. 15 de ces substances ont pu être identifiées par GC capillaire-MS. Par contre, dans le colza dégraissé industriellement, les enzymes scindant les glucosinolates sont dégradés par la chaleur. Lors de l'autolyse de ce colza, de petites quantités seulement d'isothiocyanates et d'oxazolidinethiones sont encore libérées, le tourteau ne contenant plus que des traces de ces substances. On peut interpréter les résultats obtenus comme suit: Les effets biologiques constatés lors de l'étude d'engraissement sont probablement dus aux glucosinolates non dégradés (éventuellement par le métabolisme de ces substances dans le tractus gastro-intestinal des volailles).

Summary

14 groups of broilers (200 animals per group) were fed isonitrogenous and isoenergetic diets containing different amounts (0 to 10%) of mechanically or solvent extracted rapeseed meal for 42 days. Increasing levels of rapeseed meal in the feed markedly depressed weight gain of the animals. Weight of livers and especially of thyroid glands increased with increasing amount of rapeseed.

The glucosinolates in gently fatextracted rapeseed decompose enzymatically under autolytic conditions to various nitriles, epithionitriles, isothiocyanates and oxazolidinethiones. 15 of these products were identified using capillary GC-MS. The autolysis of solvent and mechanically extracted rapeseed meal, both used in the broiler feeding study, yielded isothiocyanates and oxazolidinethiones in small, resp. trace amounts only. Nitriles and epithionitriles were not formed. These results indicate that rather the intact glucosinolates than their degradation products were responsible for the biological effects detected in the feeding study with broilers.

Literatur

1. *Arens, M.*: Bericht über den 5. Internationalen Rapskongreß 1978, Malmö (Schweden). *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **80**, 368–369 (1978).
2. *Tookey, H. L., VanEtten, C. H. and Daxenbichler, M. E.*: Glucosinolates. In: Toxic constituents of plant foodstuffs. I. E. Liener (Ed.) 2nd edition. Academic Press, New York, London 1980.
3. *Benn, M. H.*: Glucosinolates. *Pure Appl. Chem.* **49**, 197–210 (1977).
4. *Gould, D. H., Gumbmann, M. R. and Daxenbichler, M. E.*: Pathological changes in rats fed the crambe meal glucosinolate hydrolytic products, (2S)-1-Cyano-2-hydroxy-3,4-epithiobutanes (erythro and threo) for 90 days. *Food Cosmet. Toxicol.* **18**, 619–625 (1980).

5. Greer, M. A.: The natural occurrence of goitrogenic agents. In: Recent progress in hormone research. Vol. XVIII, p. 187–219. G. Pincus (Ed.). Academic Press, New York, London 1962.
6. Tookey, H. L.: Crambe thioglucoside glucohydrolase (EC 3.2.3.1): Separation of a protein required for epithiobutane formation. Can. J. Biochem. **51**, 1654–1660 (1973).
7. Tapper, B. A. and MacGibbon, D. B.: Isolation of (-)-5-allyl-2-thiooxazolidone from *Brassica napus* L. Phytochemistry **6**, 749–753 (1967).
8. Kjaer, A.: Mass spectra of Isothiocyanates. Acta Chem. Scand. **17**, 2143–2154 (1963).
9. Spencer, G. F. and Daxenbichler, M. E.: Gas chromatography-mass spectrometry of nitriles, isothiocyanates and oxazolidinethiones derived from cruciferous glucosinolates. J. Sci. Food Agric. **31**, 359–367 (1980).

Dr. H. P. Pfirter
H. Halter
Institut für Tierproduktion
der ETH Zürich
CH-8092 Zürich

Dr. J. Lüthy
Dr. P. Schmid
Institut für Toxikologie
der ETH und der Universität Zürich
CH-8603 Schwerzenbach