

4.4 Senföl (flüchtig, berechnet als Allylthiocyanat) und Vinylthiooxazolidon (Vinyloxazolidinthion) (E. Strobel)

4.4.1 Vorkommen und Bedeutung

Durch die Analyse des Vinylthiooxazolidons (Goitrin, VOT) und der flüchtigen Senföle werden mögliche Metabolite der Senfölglycoside (Glucosinolate, GSL) erfasst. Dazu werden die in der Probe vorliegenden GSL enzymatisch gespalten. Henkel und Mosenthin (1989) weisen auf eine mögliche Einschränkung der Aussagekraft dieser Analytik hin. Es ist nicht bekannt, ob die analysierten Produkte mit denen, die im Tierkörper gebildet und wirksam werden, identisch sind. In der Regel wird zur Einschätzung der Fütterungseignung von Einzel- und Mischfuttermitteln der Gehalt an Gesamtglucosinolaten herangezogen. Für deren Bestimmung in Rapssaat ist eine amtliche Untersuchungsmethode durch HPLC vorgeschrieben (EU-Methodenvorschrift, VO EG 1864/90).

Der Begriff „Senföl“ ist nicht klar definiert. Er wird für das aus Senfsamen gepresste Öl verwendet, für die Gesamtheit der GSL, aber auch für die bei der Hydrolyse dieser entstehenden Isothiocyanate. Nur ein Teil dieser ist flüchtig. In Anlage 5 der Futtermittelverordnung (FMV) sind für ‚Senföl, flüchtig‘, berechnet als Allylthiocyanat (AITC) und Vinylthiooxazolidon die in Tabelle 4.2. gezeigten Höchstwerte für den Gehalt in Futtermitteln angegeben.

Einer Reihe von Pflanzenarten dient ihr Gehalt an GSL als Schutz vor Schädlingen. Am bekanntesten ist dies für die zur Familie der Kreuzblütler (*Cruciferae* oder *Brassicaceae*) gehörenden *Brassica*- und *Sinapis*-Arten. Aber auch die in die gleiche Ordnung der *Brassicales* gehörende Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) enthält Senfölglycoside.

Als GSL-haltige Futtermittel kommen hauptsächlich ganze Samen, Presskuchen und Expeller der genannten Pflanzen in Frage. Laut Anlage 5 zur FMV scheidet 5 aufgeführte Senfarten und –varietäten der Gattung *Brassica* aus, da sie nur in nicht bestimmbarer Menge in Futtermitteln und –mischungen enthalten sein dürfen. Bei Unterschreitung der Höchstmengen an Senföl und VOT ist die Verwendung von Samen und Verarbeitungsprodukten von Senfarten der Gattung *Sinapis* möglich. Dazu gehören *Sinapis alba* (Weisser Senf, Abb. 4.4.) und *Sinapis arvensis* (Ackersenf). Damit sind Verunreinigungen von Futtermitteln und –mischungen mit Teilen von *Brassica*-Senfarten problematisch wohingegen bei den *Sinapis*-Arten ein Spielraum gegeben ist. Die wesentlichste Quelle von GSL in Futtermitteln dürfte der Raps sein.

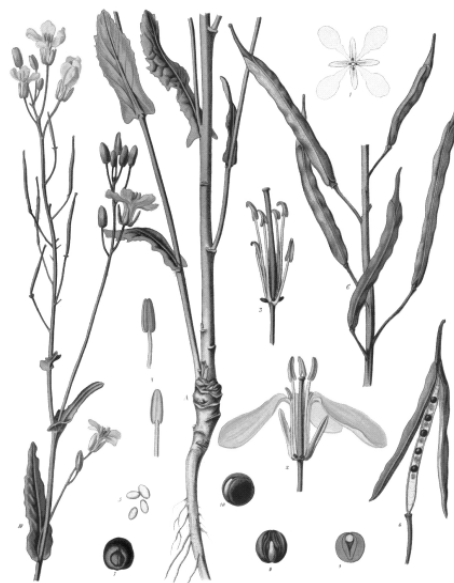
Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf als Futtermittel eingesetzten Samen der *Brassica*-Arten sowie die daraus hergestellten Produkte, welche EU-futtermittelrechtlich und im Welthandel traditionsgemäß als „Raps“ bezeichnet (Henkel und Mosenthin, 1989) werden. Raps ist eine relativ junge Kulturpflanze. Wahrscheinlich ist er aus einer Kreuzung von wildem Gemüsekohl (*Brassica oleracea*) und Rübsen (*Brassica rapa*) hervorgegangen. Mit Sicherheit belegt ist die Rapskultur erst im 16. und 17. Jahrhundert. Die botanischen Bezeichnungen werden unterschiedlich gehandhabt. Allgemein wird der Raps als *Brassica napus* (L.) var. *napus* (Abb. 4.5.) angesprochen. Weitere Formen existieren:



Sinapis alba L.
Image processed by Thomas Schoepke
www.plant-pictures.de

Abbildung 4.4. Weißer Senf (*Sinapis alba*)

- *Brassica napus* L. ssp. *oleifera* (Metzg.) Sinsk.- Winterraps, vorwiegend in Mitteleuropa angebaut.
- *Brassica napus* L. var. *glauca* (Roxb.) O.E. Schulz - "indischer Sarson", gelb bzw. braunschalig, im Gangesgebiet verbreitet.
- *Brassica campestris* L. ssp. *oleifera* (Metzg.) Sinsk. - "Rübsen" bevorzugt in Kanada angebaut.



Brassica napus L. var. *napus*
Image processed by Thomas Schoepke
www.plant-pictures.de

Abbildung 4.5. Raps (*Brassica napus* L. var. *napus*)

Botanisch sind auch die Bezeichnungen *Brassica napus* f. *annua* für den Sommerraps und *Brassica napus* f. *biennis* für den Winterraps gebräuchlich. In Kanada, den USA und Australien wird für die Ölsaat Raps die Bezeichnung Canola verwendet. Sie wurde ursprünglich von ‚canadian oil‘ abgeleitet und bezieht sich auf eine aus Raps von kanadischen Pflanzenzüchtern entwickelte Pflanze mit einer den heutigen 00-Sorten entsprechenden Ölqualität (Winter, 2004).

Die GSL sind eine chemisch heterogene Stoffgruppe mit mehr als 80 verschiedenen Verbindungen. Sie sind wasserlöslich und einige thermisch stabil. Unterschieden werden nach der Struktur ihrer Seitenketten zwei Gruppen: die Alkenylglucosinolate mit einem kettenförmigen Rest und die Indolglucosinolate mit einem heterozyklischen Rest.

Als Hauptglucosinolat der reifen Rapssamen gilt das Progoitrin (2-Hydroxy-3-butenylisothiocyanat), die Vorstufe des Vinylthiooxazolidons (Goitrin). Nach Bjerg und Sörensen (1986) enthalten Rapssamen 27 Glucosinolate. Die GSL werden in Vakuolen unspezifischer Zellen gespeichert. Andere spezifische Zellen („Myrosinzellen“), aber auch subzelluläre Strukturen enthalten den Enzymkomplex Myrosinase (Thioglucosid-Glucohydrolase, EC 3.2.3.1; Bones and Rossiter, 1996; Schöne et al., 1997). Bei Zellwandzerstörung und Wasserzutritt werden die GSL durch das freiwerdende Enzym hydrolysiert und Isothiocyanate, Thiocyanate, Nitrile, Vinylloxazolidinthion

(Vinylthiooxazolidon, Goitrin, ein Spaltprodukt des Progoitrin), Indol-Glucosinolate sowie Epithionitrile gebildet (Abb. 4.6.).

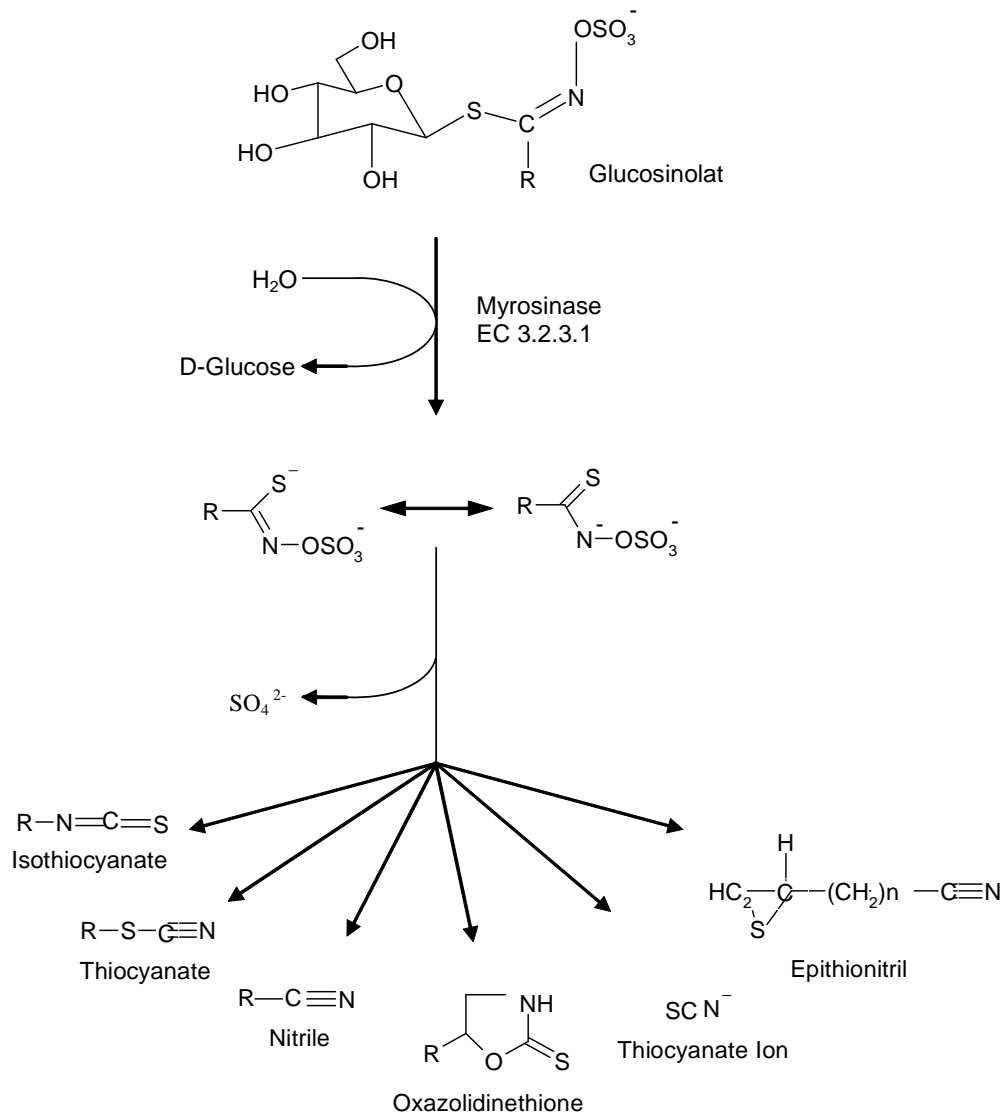


Abbildung 4.6. Hydrolyse von Glucosinolaten mit Myrosinase (verändert nach Attieh, 1998)

Ein Teil dieser Verbindungen ist flüchtig. Die Art und Menge der gebildeten Metabolite ist von den Reaktionsbedingungen abhängig. Isothiocyanate entstehen gewöhnlich bei neutralem pH-Wert, während bei niedrigeren pH-Werten bevorzugt Nitrile gebildet werden (Bones and Rossiter, 1996). Auch die Pansenflora sowie Mikroorganismen des Verdauungstraktes sind zu diesem Metabolismus befähigt.

Die bei der Verfütterung von Raps, Rapssaat bzw. von Produkten aus Rapssaat beobachteten Wirkungen stehen mit mehreren antinutritiven Faktoren in Verbindung und werden daher nicht nur von den bei der Hydrolyse der Glucosinolate entstehenden Produkten ausgelöst. Eine Trennung der von den flüchtigen Senfölen (als Allylisothiocyanate bestimmt), von den von dem extra zu analysierenden Vinylthiooxazolidon ausgehenden Wirkungen ist wohl kaum möglich.

Als Futtermittel wird Raps als Rapssaat (geschrotet oder gemahlen), jedoch vor allem Rapskuchen und -extraktionsschrot eingesetzt. Die bei der enzymatischen Spaltung der GSL entstehenden Produkte vermindern die Futteraufnahme bis hin zu einer vollständigen Hemmung. Dafür sind Konzentrationen an Gesamt-GSL ab 3 mmol (besonders Schweine und Geflügel) je kg Futtermischung ausreichend (Henkel und Mosenthin, 1989). Sie reizen die Schleimhäute, können Gastroenteritis und Koliken hervorrufen. Nach Resorption schädigen sie Nieren und Leber. Eine Beeinflussung der Funktion der Schilddrüse kann zur Kropfbildung (Struma) führen. Dabei sind höhere Schilddrüsengewichte und auch histologische Veränderungen mit einer abnehmenden Schilddrüsensekretionsrate und einem geringeren Schilddrüsenhormonspiegel im Blut verbunden. Der Jod- und Zinkumsatz wird gestört. Als Folge treten Wachstumsdepressionen auf. Diese Effekte werden besonders für Schweine und Geflügel beschrieben. Für Schweinemastfutter liegt der Maximalgehalt bei 2,4 mmol GSL je kg einschließlich der Abbauprodukte. Schon bei dieser Konzentration ist jedoch eine höhere Jodergänzung des Futters vorzunehmen (Schöne, 1993). Andere Autoren geben als Grenzwert für Schweine eine tägliche Aufnahme von 1,2 mmol GSL an (Siljander-Rasi et al., 1996). Es wird angenommen, dass die Glucosinolate selbst keine toxische Wirkung besitzen (Fenwick and Heaney, 1983). Umfangreiche Angaben zur Analyse, Biosynthese und ernährungsphysiologischen Effekten der antinutritiv wirkenden Substanzen der Brassicaceae-Arten enthält ein Review von Griffiths et al. (1998). Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse von Fütterungsversuchen mit Rapsprodukten an Mast- und Milchrindern, Broilern, Legehennen, Ferkeln, Mastschweinen und Zuchtsauen kann einem Übersichtsartikel von Henkel und Mosenthin (1989) entnommen werden.

4.4.2 Vermeidung

Die zur Herstellung von Alleinfuttermitteln verwendeten Chargen Rapssaat, -kuchen sowie -extraktionsschrot sollten auf ihren Gehalt an Gesamt-GSL hin analysiert und dieser bei der Konzipierung der Futtermischungen berücksichtigt werden. Bei Kuchen und Extraktionsschroten wird ein einzuhaltender Höchstgehalt an den möglichen Spaltprodukten durch die Futtermittelverordnung bereits vorgegeben. Für die verwendete Saat liegt jedoch keine Angabe vor. Für den Einsatz in der Tierernährung kommen vor allem die GSL-armen Sorten der Doppelnull-Züchtungen in Frage. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie, bezogen auf einen Trockensubstanzgehalt von 910g T, je kg weniger als 20g Erucasäure je kg (der Anteil muss unter 5% des Gesamtfettsäuregehaltes liegen) und weniger als 25 mmol GSL je kg Rapssaat enthalten dürfen. Berücksichtigt man einen 40%igen Fettentzug und vernachlässigt einen möglichen GSL-Abbau im Herstellungsprozess, sollte der Gehalt eines Rapsextraktionsschrotes unter 42 mmol Gesamt-GSL je kg liegen. Eine freiwillige Züchtersverpflichtung, welche jedoch nicht durchgängig eingehalten ist, sieht eine weitere Absenkung auf höchstens 18 mmol GSL je kg Rapssaat (Z-Saatgut) vor.

Gegenwärtig werden ältere Rapsorten mit einem hohen GSL-Gehalt zwar kaum angebaut, jedoch spielen zunehmend Neuzüchtungen als nachwachsende Rohstoffe eine Rolle, die nicht unmittelbar als GSL-arm einzustufen sind bzw. andere antinutritive Substanzen in höheren Mengen enthalten können. Schon durch das übliche Herstellungsverfahren für Rapsextraktionsschrot kann der Gehalt an Gesamt-GSL um über 50% gesenkt werden, jedoch

hängt der Abbau von der Prozessführung ab und ist bei den verschiedenen Ölmühen sehr unterschiedlich. Ebenso ergibt sich für die futtermittelherstellenden Betriebe die Möglichkeit, Chargen mit einem niedrigen Gehalt an GSL einzusetzen. Das betrifft auch die Beachtung der Herkunft des verarbeiteten Rapses. Stammt er aus Ländern, in denen der Anbau von 00-Sorten noch nicht lange üblich ist, kann ein Durchwuchs von älteren GSL-reichen Sorten zu höheren GSL-Gehalten beitragen. Auch in Verbindung mit Verunreinigungen in Form von Anteilen von Senfarten sind in Rapslieferungen aus Polen und der Ukraine höhere als für 00-Sorten übliche GSL-Gehalte festgestellt worden. Stammen diese Senfanteile von Brassica-Senf-Arten ist der Einsatz dieser Partien nach Anlage 5 der FVO ausgeschlossen. Wird jedoch Rapssaat mit einer relevanten Beimengung dieser Senfe verarbeitet, kann im gewonnenen Kuchen bzw. Extraktionsschrot nicht mehr mit den herkömmlichen Methoden auf die Ursache geschlossen werden. Einen Anhaltspunkt bietet nur die Analyse des artenspezifischen GSL-Musters.

Für die verschiedenen Tierarten liegen Empfehlungen für Höchstgehalte von Rapsprodukten in Futtermitteln vor. Im Hinblick auf die zu beobachtende Schwankungsbreite ihres Gehaltes an GSL sind sie sicher nicht unproblematisch, geben jedoch auch ohne die sicherere Analyse des GSL-Gehaltes einen Anhaltspunkt. Bei der Herstellung von Alleinfuttermitteln für GSL-empfindliche Tierarten und Jungtiere sollte auf die Reinheit der Einzelfuttermittelchargen geachtet werden.

Durch eine optimale Jodversorgung (etwa Verdoppelung der Versorgungsempfehlungen; Schöne et al., 1997) kann antinutritiven Effekten durch GSL bis zu einer bestimmten Grenze vorgebeugt werden.

4.4.3 Reinigung (Verminderung oder Entfernung)

Da die *Brassica*- und *Sinapis*samen wesentlich kleiner als Getreidekörner sind, wäre eine Reinigung von Getreidechargen von unerwünschtem Besatz denkbar. Hingegen scheint die mechanische Trennung von Rapsamen von unerwünschten Senfbeimengungen technisch aussichtslos und in den Produkten unmöglich.

4.4.4 Dekontamination/Detoxifikation

4.4.4.1 Thermische Verfahren

Um die bei der Ölgewinnung anfallenden Rapsextraktionsschrote und -kuchen in der Tierernährung nutzen zu können, wurde vor der Einführung der 0- und 00-Sorten versucht, die Gehalte an aus den GLS entstehenden Stoffen mit antinutritiven Wirkungen zu senken. Angewendet wurden vor allem thermische und hydrothermische Verfahren. Durch die Erhitzung von Rapsprodukten auf Temperaturen über 80°C wird der Myrosinaseenzymkomplex mit einem Temperaturoptimum von 60°C inaktiviert und die Bildung der Spaltprodukte verhindert. Jedoch kommt es auch im Gastrointestinaltrakt zur Spaltung der GLS, wobei auch Bakterien eine Rolle spielen (Greer et al., 1959; Oginsky et al., 1965). Die dabei entstehenden Metabolite können dann wiederum verantwortlich für antinutritive Effekte sein. Angewendete Verfahren sind trockenes Erhitzen (z.B. durch Heißluft oder Infrarot), Autoklavieren und Extrudieren (Leeson et al., 1978; Schadereit et al.,

1991; Ochetim et al., 1980; Fenwick et al., 1986; Bourdon and Aumaitre, 1990; Heidenreich und Löwe, 1993; Dänicke et al., 1998a; Zeb et al., 2002). In Versuchen von Dänicke et al. (1998b) konnte der GSL-Gehalt durch trockene Hitze, erzeugt mit einem Micronizer (Infrarot) bzw. Jet sploder, um 1 bis 19 % vermindert werden, wobei die höheren Temperaturen (125°C) wirksamer waren. Lawrence (1978) behandelte Rapssaat durch einen Micronizer und erreichte einen Abbau der Oxazolidinethione von rund 58%, wobei die AITC vollständig zerstört wurden. Bei 105°C konnten Heidenreich und Löwe (1993) den GSL-Gehalt bei Infrarot- bzw. Heißluftbehandlung um 8 % bzw. 23 % senken. Durch höhere Temperaturen wurde der Abbau bis zu 38 % gesteigert. Von Aumaitre et al. (1989) wurde durch Extrudieren ein GSL-Abbau von 19 % erreicht.

Die in der Literatur beschriebenen Fütterungsversuche mit derartig behandelten Chargen führten zu unterschiedlichen Ergebnissen und sind nicht generell vergleichbar. Eine Ursache dafür könnte in einer in mehr oder weniger starken Hitzeschädigung des Proteins liegen, welches seinen ernährungsphysiologischen Wert senkt (Zeb et al., 2002). Verwendet wurden 00-, aber auch GSL-reiche Sorten mit sehr unterschiedlichen Gehalten. Der Abbau durch das technologische Verfahren wurde oft nicht dokumentiert.

Hydrothermische Verfahren

Bei den hydrothermischen Verfahren werden die GSL zunächst gespalten. Dazu kann der pflanzeigene Enzymkomplex genutzt werden. Voraussetzung dafür ist das Aufbrechen der Zellen (Schroten, Pressen oder Mahlen bei Rapssaat) und der Zusatz von Wasser. Bei einer anschließenden Trocknung oder durch die Einwirkung von Wasserdampf verflüchtigen sich Isothiocyanate, Nitrile und Oxazolidinethione. Eine hydrothermische Behandlung senkte in einer Studie von Fenwick et al. (1984) auch die Gehalte an löslichen Tanninen und Sinapin. Aus der hydrothermischen Behandlung von Rapssaat bei 98°C bzw. 105°C und einem Wasserzusatz von 8 bis 10 % resultierte ein GSL-Abbau von bis zu 35 % (Dänicke et al., 1998b). Bei 30 min Behandlungszeit und 105°C konnte eine Reduzierung des GSL-Gehaltes um 24 % erreicht werden (Heidenreich und Löwe, 1993).

Durch Einweichen von gebrochener Rapssaat (19,9 mmol GSL je kg) und Rapsextraktionsschrot (18,5 mmol GSL je kg) in einem Liter Wasser je kg und anschließender Trocknung bei 60°C konnte der GSL-Gehalt drastisch auf 2,1 mmol bzw. 0,3 mmol GSL je kg gesenkt werden. Abbauprodukte waren in den behandelten Chargen Rapssaat und Rapspresskuchen nicht mehr nachweisbar (Schöne et al., 1997).

Eine zu große Hitzebelastung führte jedoch zu einer Schädigung der Proteinfraktion und einer verminderten Verdaulichkeit (Dänicke et al., 1997). Es gibt aber auch Hinweise, dass bei der Verfütterung thermisch bzw. hydrothermisch behandelte Chargen dennoch antinutritive Wirkungen auftreten. Dies wird unter anderem auf die Umsetzung der GSL durch Enzyme der Mikroorganismen im Verdauungstrakt zurückgeführt (Henkel und Mosenthin, 1989).

Ein weiteres, von der Firma Amandus Kahl Nachf. (Reinbek) entwickeltes, hydrothermisches Verfahren nutzt Natriumbicarbonat als Katalysator (Peisker, 1990; Lucht, 1998; Jeroch et al., 1999). Dabei wird die Rapssaat in einer Walzenmühle gebrochen und einem Mischer zugeführt. Hier wird eine 10 %ige Natriumbicarbonatlösung in einer Menge von 4 % der Rapssaatmenge unter ständigem Mischen des Gutes über 30 min zugegeben. Es schließt sich eine Konditionierung bei 80°C über 60 min mit Wasserdampf an. Die aufgeschlossene Masse

gelangt dann in einen Ringspaltenexpander, wo es einer Temperatur von 120 bis 125°C und einem Druck von 40 bar ausgesetzt ist. Die so behandelte Rapssaat wird 20 min bei 90 bis 100°C getrocknet und ist dann lagerfähig. Hauptziel des Verfahrens ist die Hydrolyse des Sinapins unter alkalischen Bedingungen. Jedoch wird auch der Gehalt an GSL deutlich beeinflusst. Bezogen auf eine Trockensubstanz von 91 % konnte der Sinapingehalt einer Rapssaat von 6760 mg je kg auf unter 50 mg je kg sowie der Gesamt-GSL-Gehalt von 15,5 mmol je kg auf 1,6 mmol je kg gesenkt werden. Die Verbindungen Indol-GSL 4-Hydroxyglucobrassicin, Glucobrassicin und Neoglucobrassicin waren nicht mehr bestimmbar (Jeroch et al., 1999). Jedoch ergab die Behandlung gegenüber dem Einsatz der unbehandelten Rapssaat bei braunen Legehennen hinsichtlich der täglich produzierten Eimasse kaum einen Vorteil. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass zwar die GSL abgebaut wurden, aber antinutritiv wirkende Hydrolyseprodukte in die Schilddrüsenfunktion beeinträchtigenden Konzentrationen in der behandelten Rapssaat verblieben.

Die Extrudertechnologie als weiteres Verfahren nutzt die Wirkung von Hitze und Feuchtigkeit (Liang et al., 2002). Die detoxifizierende Wirkung war von der Produkttemperatur und dem Feuchtegehalt abhängig. Bei hoher Feuchte erwies sich ein Zusatz von Ammonium als vorteilhaft.

Toasten

Ebenfalls mit Hitze und Dampf arbeitet der Prozess des Toastens bei der Herstellung von Rapsextraktionsschrot. Untersuchungen des Prozessablaufes zeigten, dass es durch den Fettentzug zu einer Anreicherung der Glucosinolate im Presskuchen kam. Bezog man die Gehalte jedoch auf die fettfreie Trockenmasse, ergaben sich ähnliche Gehalte für Saat, konditionierte Saat und Presskuchen. Nach dem Toasten wurde ein GSL-Verlust von etwa zwei Dritteln festgestellt. Gegenüber der eingesetzten Rapssaat bedeutete dies ein Abbau von rund 50%. Ursache des Abbaus ist das Wirken des Myrosinasekomplexes nach der Befeuchtung, die Extraktion mit den verwendeten Lösungsmittelgemischen sowie die später erreichten hohen Temperaturen, die den Enzymkomplex dann denaturieren (Schöne et al., 2004). Die Höhe des Abbaus scheint dabei stark von der Prozessführung abhängig zu sein. Bei 10 untersuchten Ölmühlen wurde ein GSL-Abbau durch das Toasten in einem weiten Bereich von 33 bis 85% berechnet. Entsprechend hoch ist der Schwankungsbereich der mittleren GSL-Gehalte der Rapsextraktionsschrote dieser Betriebe (ca. 3 bis 15 mmol je kg; Schumann, 2004). Einen niedrigen GSL-Gehalt von 2,9 mmol je kg wies ein bei 100°C. Über 45 min getoastetes Extraktionsschrot auf, welches zusätzlich einige Minuten einer Heißdampfbehandlung (130°C) unterzogen wurde. Durch Toasten und Flockieren von 0- und 00-Rapssaat konnte der Gehalt an N-korrigierter umsetzbarer Energie bei Broilern erheblich gesteigert werden (Scheele et al., 1987). Auch bei diesen Verfahren ist eine Schädigung des Proteins und damit eine Verringerung des Gehaltes an nutzbaren Aminosäuren nicht auszuschließen (Newkirk et al., 2003).

4.4.4.2 Extraktionsverfahren

Eine Reihe von älteren Arbeiten zur Entfernung antinutritiver Stoffe mit polaren Lösungsmitteln (Wasser, Methanol oder Azeton) aus den damals verfügbaren ursprünglichen Rapssorten sind bei Ohff et al. (1978) zitiert. Der Autor kam zu dem Schluss, dass die

Verfahrenskosten sowie die auftretenden Nährstoffverluste die Produktion eines GSL-freien Rapsextraktionsschrotes verhinderten. Zu unterscheiden ist die Entfernung löslicher Spaltprodukte der GLS durch Wasser von der bei Erhöhung der Feuchte gebrochener Saat einsetzenden GLS-Hydrolyse durch die arteigene Myrosinase (Das et al., 2003).

Andere Autoren kombinierten technische Verfahren (kochendes Wasser, Extraktion mit Hexan oder Wasser, Trocknung) im Labormaßstab in unterschiedlicher Weise (Jones und Sibbald, 1979). Den geringsten Gesamt-GSL-Gehalt hatten Rapssamen nach der Extraktion mit Hexan, während der niedrigste Oxazolidinthion-Wert nach einer Behandlung geschälter Saat über 5 min in kochendem Wasser, dreimaliger Extraktion mit 60 bis 70°C warmem Wasser und anschließender Extraktion mit Hexan ermittelt wurde. Eine Kombination von Hexan- und Wasserextraktion war bei ungeschälter wie geschälter Saat gegenüber der alleinigen Extraktion mit Hexan nachteilig für die an erwachsenen Hähnen festgestellte wahre umsetzbare Energie.

Die Entfernung der GSL aus geschälter HG (high GSL) Rapssaat (50,6 mmol/ kg) ist in Pilotanlagen auch mit Flüssig-Festphasenextraktion (15 kg Rapsmehl zweimal auf 90 kg Wasser, 15 – 20 min bei Raumtemperatur) versucht worden. Es konnten 98% der GSL entfernt werden. Der Verlust an Trockenmasse lag bei 30%, der des Rohproteins bei 25%. Der gefriergetrocknete wässrige Extrakt enthielt 168,9 mmol GSL je kg und 334 g Protein je kg (Fauduet et al., 1995). Auch in diesem Fall wird beim Einweichen des Rapsmehls der Myrosinasekomplex wirksam werden.

4.4.4.3. Einsatz von Katalysatoren

Durch die Behandlung von Mehl aus Rapssaat mit dem aus *Sinapis albus*-Samen gewonnenem Enzym Myrosinase konnte der Gehalt an antinutritiven Substanzen drastisch gesenkt werden (Schöne et al., 1993). In anderen Experimenten wurde auch die arteigene Myrosinase zur Hydrolyse der GLS den Kuchen genutzt (Schöne et al., 1996; Tyagi, 2002). Jedoch werden die bei Verfütterung derartig behandelter Chargen beobachteten negativen Effekte auf die Schilddrüse mit bei dieser Behandlung entstehenden antinutritiven Substanzen in Verbindung gebracht (Schöne et al., 1997). Eine Steigerung der katalytischen Aktivität des Enzyms ist durch die Senkung des pH-Wertes durch HCl oder H₂SO₄ zur angefeuchteten, gebrochenen Saat möglich (Tripathi et al., 2001). Eine anschließende Hitzebehandlung soll die Verflüchtigung der entstandenen Spaltprodukte begünstigen sowie das Produkt trocknen (Schöne et al., 1994). Neben der Myrosinase können auch Kupferionen die Reaktionen zur Spaltung der GSL katalysieren. Lawrence et al. (1995) integrierten in Rationen für Schweine Rapsmehle mit unterschiedlichem Gehalt an Gesamt-GSL und bestimmten die Konzentration eines Nitrils (1-cyano-2-hydroxy-3-buten, CHB) in der ilealen Digesta und im Kot. Die Effekte einer gleichzeitigen Verabreichung von Kupfer und Myrosinase waren gering und nicht wiederholbar. Hingegen ergab die Behandlung von Rapsmehl aus einer GSL-reichen und einer GSL-armen Saat mit einer heißen Kupfersulfatlösung eine deutliche Senkung des GSL-Gehaltes (Schöne et al., 1993, 1997). Dieser Effekt ergab sich auch bei Taramirakuchen (*Eruca sativa*) (Das et al., 2003). Als Schwefelquelle kam auch Zinksulfat in Frage (Pailan et al., 2003). Eine Behandlung mit Eisensulfat hingegen führte bei *Brassicasaatmehlen* zur Bildung von Nitrilen (Youngs et al., 1967). Ihre Toxizität ist noch höher als die der Isothiocyanate. Sie müssen daher vor der Verfütterung eventuell mit Wasserdampf entfernt

werden, was jedoch nicht bei allen *Brassica*arten komplett gelang. Hingegen fand Das et al. (2001) keine Nitrile nach Behandlung von Senfkuchen mit Eisensulfat. Natriumbicarbonat zerstörte die GLS in gebrochener Saat und entfettetem Mehl von *Crambe abyssinica* beim Kochen unter Druck (Mustakas et al., 1968). Dieser Katalysator wird auch bei dem im Kapitel (s. 4.4.4.1) „Hydrothermische Verfahren“ (s. 4.4.4.1) beschriebenen Verfahren der Firma Amandus Kahl Nachf. (Reinbek) verwendet. Desweiteren war auch eine Behandlung mit Ammonium und Hitze bei Crambeprodukten erfolgreich (Kirk et al., 1966).

4.4.4.4 Fermentation

Versuche durch die Silierung von Rapsextraktionsschrot mit Kohlrüben, Silomais bzw. gegarten Kartoffeln den Gehalt an GSL zu senken, wurden von Nehring (1948), Kozłowska et al. (1972) und Kozłowski et al. (1973) beschrieben. Bei den polnischen Autoren ergab sich eine Abhängigkeit des Abbauvermögens vom Extraktionsschrotanteil. Bei bis zu 12% Anteil konnte Vinylthiooxazolidon zu zwei Dritteln und die Isothiocyanate vollständig abgebaut werden. Durch die anaerobe Lagerung einer Mischung von 1 Teil Rapsextraktionsschrot und 2 Teilen Wasser über 60 Tage wurde durch die vorhandene Keimflora Vinylthiooxazolidon zu über 90% reduziert und die Isothiocyanate vollständig abgebaut (Ohff et al., 1978).

Desweiteren sind erfolgreich Versuche durchgeführt worden, den Gehalt von Senfmehl an Sinigrin und Sinalbin durch Festbettfermentation mit *Aspergillus clavatus* und *Fusarium oxysporum* zu senken (Smits et al., 1993). Auch Rapsextraktionsschrot wurde schon in einem patentierten Verfahren (STARON-I.N.R.A.) einer Fermentation mit *Geotrichum candidum* unterzogen (Borgida und Toller, 1976). Durch einen Stamm des Pilzes *Aspergillus* in Flüssigkultur konnte ein vollständiger Abbau der GLS innerhalb von 32 Stunden erreicht werden (Rakariyatham et al., 2002).

4.4.5 Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf

Gegenwärtig werden ältere Rapssorten mit einem hohen Gehalt an GSL kaum angebaut. Einen geringen Anbauumfang erreichen neuere erucasäurereiche Rapssorten, welche Rohstoffe für z.B. die Schmiermittelherstellung liefern.

Zur Einschätzung von Qualität und Fütterungseignung von Rapssamen, Rapsextraktionsschrot und -kuchen sowie der entsprechenden Futtermittel wird in erster Linie der Gesamt-GSL-Gehalt empfohlen und genutzt. Die Notwendigkeit der Analyse der Spaltprodukte VOT und der flüchtigen Senföle ergibt sich bei der Kontrolle der Einhaltung futtermittelrechtlicher Bestimmungen. Art und Menge der gebildeten Metabolite sind stark vom GSL-Muster abhängig. Die Einschätzung der möglichen Bildung antinutritiver Substanzen auf Grundlage der Analyse zweier Substanzen hat eine nur eingeschränkte Aussagekraft. Die Allylthiocyanate (AITC) sind zudem flüchtig. Das Vermögen zur Bildung unerwünschter Stoffe im Verdauungstrakt aus den aufgenommenen intakten GSL wird ungenügend berücksichtigt. Allerdings korreliert die Höhe des GSL-Gehaltes in den mit unbehandelten oder detoxifizierter Rapssaat, -extraktionsschrot oder -kuchen hergestellten Futtermischungen nicht immer mit den beobachteten antinutritiven Wirkungen bzw. tierischen Leistungen. Die Festsetzung von Höchstgehalten in Einzel- und Alleinfuttermischungen an Gesamt-GSL-Gehalten scheint dennoch sinnvoll, da die Ableitung von Empfehlungen zu ihrem Gehalt in

Futtermischungen in neueren Fütterungsstudien hauptsächlich von dieser Substanzgruppe ausgeht.

Spezielle technologische Verfahren zur Detoxifizierung von Rapssamen und -produkten spielen derzeit keine Rolle. Die anfallenden Mengen werden offensichtlich in der Fütterung von Nutztieren verwertet, da die Kosten zusätzlicher Behandlungen vermutlich zu hoch sind. Das übliche Herstellungsverfahren für Rapsextraktionsschrot kann den Gehalt an Gesamt-GSL um über 50% senken, jedoch hängt der Abbau der GSL von der Prozeßführung ab und ist für die verschiedenen Ölmühlen sehr unterschiedlich. Eine Analyse des Gesamt-GSL-Gehaltes könnte eine wertvolle Hilfestellung geben. Bei Rapskuchen ist mit einer GSL-Konzentrierung entsprechend des realisierten Fettentzuges zu rechnen. Die Hauptmenge des erzeugten Rapsextraktionsschrotes und -kuchens wird in der Wiederkäuerfütterung eingesetzt. Dabei scheint es möglich, den Sojaextraktionsschrotanteil des Kraftfutters komplett durch Rapsextraktionsschrot zu ersetzen.

Eine Notwendigkeit zur Anwendung und Entwicklung besonderer technologischer Verfahren zur Beeinflussung des GSL- und Sinapingehaltes von Rapssamen und daraus hergestellter Produkte wird zurzeit nicht gesehen. Bedarf könnte entstehen, wenn die Menge des anfallenden Rapskuchens, z.B. aus der Biodieselherstellung, sehr stark ansteigt. Von Vorteil sind dann Verfahren, welche mit geringem Aufwand die GSL und deren Metabolite und eventuell auch Sinapin aus den Produkten entfernen. Bemühungen zur Ertragssteigerung durch züchterische Maßnahmen sollten nicht zu Lasten eines Ansteigens der GSL-Gehalte gehen. Als sinnvoll könnte sich eine Vereinheitlichung bzw. Verbesserung des technologischen Ablaufes in den Ölmühlen erweisen.

4.4.6 Literatur

- Aumaitre K, Bourdon D, Peiniau J, Bengala Freire J (1989) Effect of graded levels of raw and processed rapeseed on feed digestibility and nutrient utilization in young pigs. *Anim Feed Sci Technol* 24: 275-287
- Bjerg B, Sörensen H (1986) Quantitative analysis of glucosinolates in oilseed rape based on HPLC of desulfoglucosinolates and HPLC of intact glucosinolates. CEC workshop, Gembloux, Belgien: 1-26
- Bones AM, Rossiter, JT (1996) The myrosinase-glucosinolate system, its organisation and biochemistry. *Physiologia Plantarum* 97(1): 194-208
- Borgida LP, Tollier MT (1976) Rapeseed oil-meal free of glucosinolate or detoxified by fermentation in growing pig feed .1. Energy Digestibility and Carbohydrate Availability. *Annales de Zootechnie* 25(4): 471-483
- Bourdon D, Aumaitre A (1990) Low-glucosinolate rapeseeds and rapeseeds meals: effect of technological treatments on chemical composition, digestible energy content and feeding value for growing pigs. *Anim Feed Sci Technol* 30: 175-191
- Dänicke S, Jeroch H, Kracht W (1997) Untersuchungen zum Einfluss eines thermischen Behandlungsverfahrens auf die Proteinqualität für Broiler. in: Kolloquium: Raps in der Tierernährung, 17.01.1997 in Halle

- Dänicke S, Jeroch H, Kracht W (1998a) Untersuchungen zum Einfluss eines thermischen Behandlungsverfahrens von Rapssaat auf die Proteinqualität für Broiler. Arch Geflügelk 62(4): 163-168
- Dänicke S, Kracht W, Jeroch H, Matzke W, Heidenreich E, Löwe R, Schuhmann W (1998b) The effect of different grinding and thermal treatment procedures of rapeseed on feed value for growing pigs. Agr Biol Res 51(3): 227-236
- Das MM, Singhal KK (2001) Influence of chemical treatment of mustard-cake on its glucosinolate content and myrosinase activity. Indian J Anim Sci 71: 793-796
- Das S, Tyagi AK, Kaur H (2003) Evaluation of taramira oil-cake and reduction of its glucosinolate content by different treatments. Indian J Anim Sci 73: 687-691
- EU-Methodenvorschrift, Verordnung (EG) Nr. 1864/90 der Kommission vom 29.6.1990. In: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, Nr. L170/27
- Fauduet H, Coic JP, Lessire M, Quinsac A, Ribaillier D, Rollin P (1995) Rapeseed meal upgrading – pilot-scale preparation of rapeseed meal materials with high or low glucosinolate contents. Anim Feed Sci Technol 56: 99-109
- Fenwick GR, Heany RK (1983) Glucosinolates and their breakdown products in cruciferous crops, foods and feedingstuffs. Food Chem 11: 249-271
- Fenwick GR, Curl CL, Pearson AW, Butler EJ (1984) The treatment of rapeseed meal and its effect on chemical composition and egg tainting potential. J Sci Food Agric 35: 757-761
- Fenwick GR, Spinks EA, Wilkonson AP (1986) Effect of processing on the antinutrient content of rapeseed. J Sci Food Agric 37: 735-741
- Futtermittelverordnung (FMV) in der Fassung vom 7. März 2005, BGBl. I: 522
- Greer MA, Deeney JM (1959) Antithyroid Activity Elicited by the Ingestion of Pure Progoitrin, A Naturally Occurring Thioglycoside of the Turnip Family. J Clin Invest 38: 1465-1474
- Griffiths DW, Birch ANE, Hillman JR (1998) Antinutritional compounds in the Brassicaceae: Analysis, biosynthesis, chemistry and dietary effects. Journal of Horticultural Science & Biotechnology 73: 1-18
- Heidenreich E, Löwe R (1993) Rapssaaten und Rapsprodukte im Mischfutter. Fat Sci. Techn. 95: 69-74
- Henkel H, Mosenthin R (1989) Rapssaat und Rapsprodukte in der Tierernährung. Übers Tierernährg 17: 139-190
- Jeroch H, Dänicke S, Brettschneider JG, Schuhmann W (1999) Einsatz von behandelter Rapssaat bei braunen Legehennen. Austrian J Agricult Res 50(1): 45-55
- Jones J.D, Sibbald IR (1979) The true metabolizable energy values for poultry of fractions of rapeseed (*Brassica napus* cv. Tower). Poultry Sci 58: 385-391
- Kirk LD, Mustakas GC, Griffin EL (1966) Crambe seed processing - Improved feed meal by ammoniation. J American Oil Chemists Society 43: 550-555
- Kozłowska H, Cwik J, Rutkowski A, Weidner S (1972) Über Rapsschrote. 22. Mitt. Veränderungen von Glucosinolatderivaten während der Silierung von Kartoffeln unter Zusatz von Rapsschrot. Die Nahrung 16 (8): 843-848
- Kozłowski MH, Kozłowska H, Rutkowski A (1973) Über Rapsschrote. 24. Mitt. Qualität und Nährwert der Silage aus gedämpften Kartoffeln mit Zusatz von nichtentbittertem Rapsschrot. Die Nahrung 17 (2): 147-152

- Lawrence TLJ (1978) Effects of micronization on the digestibility of whole soyabeans and rapeseeds for growing pig. *Anim Feed Sci Technol* 3: 179-189
- Lawrence TLJ, Rowan TG, Preston MR, Turtle LP (1995) Effect of Total Intact Glucosinolate Intake from Rapeseed Meals with Or Without Thioglucosidase (Ec-3231) Or Copper Additions to the Diet on the Concentrations of 1-Cyano-2-Hydroxy-3-Butene in the Ileal Digesta and Feces of Growing Pigs. *Anim Feed Sci Technol* 51(3-4): 183-192
- Leeson S, Slinger SJ, Summers JD (1978) Utilization of whole tower rapeseed by laying hens and broiler chickens. *Can J Anim Sci* 58: 55-61
- Liang M, Huang S, Huff HE, Kerley MS, Hsieh F (2002) Extrusion cooking of rapeseed meal for feeding value improvement. *Applied Engineering in Agriculture* 18: 325-330
- Lucht HW (1998) Reduction of glucosinolates and sinapine in rapeseed by technical treatment: Description of the technical procedure and effectiveness evaluation. In: A.J.M. Jansman, G.D. Hill, J. Huisman, A.F.B. van der Poel (Ed.): Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds and rapeseed. Proc. of the third international workshop on "Antinutritional factors in legume seeds and rapeseed". EAAP Public. No. 93, Wageningen Pers.: 433-455
- Mustakas GC, Kirk LD, Booth AN (1968) Crambe Seed Processing - Removal of Toxicity by Soda Ash Treatment and Water Extraction. *J American Oil Chemists Society* 45: A472-474
- Nehring K (1948) Der Einsatz des Rapsextraktionsschrotes in der Schweinefütterung (Die Entsenfung bzw. Entbitterung von Rapsrückständen). *Tierzucht* 2: 6-10
- Newkirk RW, Classen HL, Edney MJ (2003) Effects of prepress-solvent extraction on the nutritional value of canola meal for broiler chickens. *Animal Feed Science and Technology* 104: 111-119
- Ochetim S, Bell JM, Doige CE, Young CC (1980) The feeding value of Tower rape seed for early weaning pigs. 1. Effect of methods of processing and of dietary levels. *Can J Anim Sci* 60: 407-412
- Oginsky EL, Stein AE, Greer MA (1965) Myrosinase Activity in Bacteria As Demonstrated by Conversion of Progoitrin to Goitrin. *Proc Experim Biol Med* 119: 360
- Ohff R, Weißbach F, Bock H-D (1978) Versuche zur Reduzierung des Glukosinolatgehaltes von Rapsextraktionsschrot auf biologischem Wege. *Arch Tierern* 28 (11/12) 771-777
- Pailan GH, Singhal KK (2003) Effect of chemical treatment of mustard-cake on its palatability and degradation of glucosinolates. *Indian J Anim Sci* 73: 428-431
- Peisker M (1990) Hydrothermische Behandlung und Futterwert. *Die Mühle + Mischfutter-technik* 127: 400-405
- Rakariyatham N, Sakorn P (2002) Biodegradation of glucosinolates in brown mustard seed meal (*Brassica juncea*) by *Aspergillus* sp NR-4201 in liquid and solid-state cultures. *Biodegradation* 13: 395-399
- Schadereit R, Pastuszewska B, Janowska G, Buraczewski S, Wünsche J (1991) The Influence of Selected Technological Processes on the Improvement of Rapeseed Meal and Flour Feed Quality. 2. Effect of Hydrothermal Treatment and Ethanol Extraction on the Nutritional-Value of Rapeseed Products. *Nahrung-Food* 35(6): 559-566.
- Scheele CW, Versteegh HAJ, Kan CA (1987) The effect of toasting and flaxing of "single" and "double zero" rapeseed on AME and fat digestibility in young broilers and adult

- cocks. Proc. 6th European Symposium on Poultry Nutrition, 11-15 October, Königslutter, Germany: 14-15
- Schöne F (1993) Recommendations for rape breeding in regard to animal nutrition. *Fat Sci Technol* 95(4): 147-154
- Schöne F, Jahreis G, Richter G, Lange R (1993) Evaluation of rapeseed meals in broiler chicks - Effect of iodine supply and glucosinolate degradation by myrosinase or copper. *J Sci of Food Agricult*: 245-252
- Schöne F, Kirchheim U, Schumann W (1994) Glucosinolate Degradation by Rapeseed Myrosinase and Effect on Rapeseed Acceptability by Growing Pigs. *Anim Feed Sci Technol* 48: 229-235
- Schöne F, Kirchheim U, Schumann W, Ludke H (1996) Apparent digestibility of high-fat rapeseed press cake in growing pigs and effects on feed intake, growth and weight of thyroid and liver. *Anim Feed Sci Technol* 62: 97-110
- Schöne F, Rudolph B, Kirchheim U, Knapp G (1997) Counteracting the negative effects of rapeseed and rapeseed press cake in pig diets. *Brit J Nutr* 78 (6): 947-962
- Schöne F, Schuhmann, W, Herold L, Weiß J, Bach Knudsen KE, Frauen M (2004) Vorschlag zur Sicherung der 00-Rapsqualität vom Acker bis zum Futtertrog. Proc. 116. VDLUFA-Kongress 13. 17. September 2004, Rostock, p. 80
- Schuhmann W (2004) Glucosinolatgehalte in Rapsextraktionsschrot und Rapskuchen. Proc. 8. Tagung Schweine- und Geflügelernährung, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 23.-25. November 2004, Wittenberg: 96-100
- Siljander-Rasi H, Valaja J, Alaviuhkola T, Rantamäki P, Tupasela T(1996) Replacing soya bean meal with heat-treated, low-glucosinolate rapeseed meal does not affect the performance of growing-finishing pigs. *Anim Feed Sci and Technol* 60: 1-12
- Smits JP, Knol W, Bol J (1993) Glucosinolate degradation by *Aspergillus clavatus* and *Fusarium oxysporum* in liquid and solid-state fermentation. *Appl Microbiol Biotechnol* 38: 696-701
- Tripathi MK, Agrawal IS, Sharma SD, Mishra DP (2001) Effect of untreated, HCl treated or copper and iodine supplemented high glucosinolate mustard (*Brassica juncea*) meal on nutrient utilization, liver enzymes, thyroid hormones and growth of calves. *Anim Feed Sci Technol* 92: 73-85
- Tyagi AK (2002) Influence of water soaking of mustard cake on glucosinolate hydrolysis. *Anim Feed Sci Technology* 99: 215-219
- Winter H (2004) Untersuchungen zur Introgression von Resistenzen gegen die Wurzelhals- und Stengelfäule [*Leptosphaeria maculans* (Desm.) Ces. et De Not.] aus verwandten Arten in den Raps (*Brassica napus* L.). Diss. FU Berlin: <http://www.diss.fu-berlin.de2004/42/index.html>
- Youngs CG, Perlin AS (1967) Fe(2)-Catalyzed Decomposition of Sinigrin and Related Thioglycosides. *Canad J of Chemistry* 45: 1801
- Zeb A, Sattar A, Shah AB, Bibi N, ter Meulen U (2002) Effects of feeding increased levels of heat processed rapeseed meal on performance of broiler chicks. *Arch Geflügelk* 66: 158-163