

Flygtige isothiocyانات og vinyl-oxazolidinetione i frø af raps (*Brassica napus oleifera*) dyrket på steder med forskellig geografisk beliggenhed

*Volatile isothiocyanates and vinyl-oxazolidinetione in seed of rape (*Brassica napus oleifera*) as affected by variety and environment*

J. E. Razoux Schultz

Resumé

Tilstedeværelsen af et højt indhold af thioglukosider i rapsfrø forringer rapskagernes foder-værdi, idet thioglukosidernes spaltningsprodukter de flygtige isothiocyانات og vinyl-oxazoli-dinethione ifølge udenlandske undersøgelser bl.a. kan være årsag til forstyrrelser af skjoldbrusk-kirtelens funktion og væksthæmning hos nogle grupper af husdyr.

For at få oplysninger om indholdet af nævnte glukosebundne svovlforbindelser i dansk avlet raps, blev der foretaget kemiske undersøgelser i frø af sommer- og vinterrapsstammer dyrket på forskellige lokaliteter og i forskellige år i Danmark. Der blev med undtagelse af et forsøg med 3 svenske vinterrapsstammer fundet statistisk sikre forskelle i indholdet af thioglukosider mellem de undersøgte stammer, men især mellem rapsens sommer- og vinterform. Variation fremkaldt af dyrkningsstedernes geografiske beliggenhed var relativt lille i stamforsøgene, me-dens der mellem avlerpartier af sommerraps tilsendt fra forskellige egne af landet var statistisk sikre forskelle mellem både stammer og dyrkningssteder. Gennemsnitlig indeholdt vinterraps 20-30 % mere isothiocyانات og vinyl-oxazolidinetione end sommerraps, og at dømmen efter indholdet af disse »skarpe stoffer« egner kager og skrå af sommerraps sig bedre til fodring af bl.a. kvæg og fjerkræ end vinterraps.

Indledning

Et højt indhold af protein (ca. 40 til 45 % i foreliggende tørstof) med en relativ god amino-syresammensætning (Miller et al. 1962), muliggør anvendelse af raps (*Brassica napus*) som proteinkilde i foderblandinger. Anvendelse af rapskager og rapsskrå i husdyrenes foder be-grænses imidlertid af de tilstedeværende thio-

glukosider som i sig selv er uskadelige, men som efter enzymatisk spaltning producerer glu-kose, sulfat og toksiske isothiocyانات (fig. 1).

Rapsfrø indeholder adskillige thioglukosider. Disse er sammen med deres spaltningsproduk-ter og den kemiske formel for R i fig. 1 op-ført i tabel 1. (Josefsson 1967).

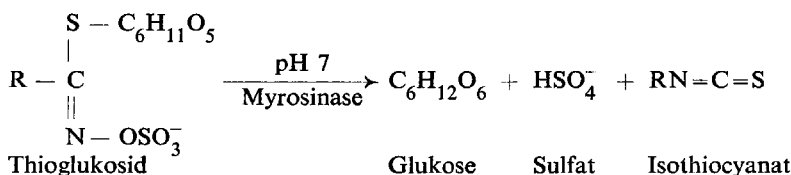


Fig. 1. Enzymatisk spaltning af thioglukosider til isothiocyانات (ITC).

Tabel 1. De vigtigste thioglukosider og deres isothiocyanoater i rapsfrø
(*Brassica napus oleifera*)

Thioglukosider:	Isothiocyanoater:	Formel af R i fig. 1
1. Glukonapin	3-butenyl-	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2$
2. Glukobrassicapin	4-pentenyl-	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3$
3. Glukoraphanin	4-methylsulphinylbutyl-	$\text{CH}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_4$
4. Glukoalyssin	5-methylsulphinylpentyl-	$\text{CH}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_5$
5. Glukonasturtiin	2-phenylethyl-	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$
6. Progoitrin	2-hydroxy-3-butenyl-	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ OH
7. » »	2-hydroxy-4-pentenyl-	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ OH

Alt efter thioglukosidernes karakter skelner man mellem thioglukosider som producerer flygtige isothiocyanoater (3-butenyl- og 2-phenylethylisothiocyanoater), thioglukosider som producerer de ikke flygtige isothiocyanoater (4-methylsulphinylbutyl- og 5-methylsulphinylpentylisothiocyanoater) og thioglukosider som producerer vinyl-oxazolidinethioner (5-vinyl- og 6-vinyl-2-oxazolidinethioner). Sidstnævnte forbindelser dannes i en vandig opløsning spontant ud fra henholdsvis 2-hydroxy-3-butenyl- og 2-hydroxy-4-pentenylisothiocyanoater.

Dyrefysiologiske undersøgelser har vist at tilstedeværelse af isothiocyanoater og især vinyl-oxazolidinethioner forringer rapsskråets foderværdi. Dette skyldes at disse svovlforbindelser kan fremkalde forstyrrelse af skjoldbruskkirtelens funktion og forårsage væksthæmning hos bl.a. fjerkræ og svin (Bowland et al 1965).

En forøget anvendelse af rapskager og rapsskrå i foderblandinger er derfor betinget af en reduktion eller eliminering af thioglukosiderne og deres spaltningssprodukter ad teknisk vej eller gennem selektivt forædlingsarbejde. Selv om det i dag skulle være muligt at nedsætte mængden af de frigjorte isothiocyanoater og vinyl-oxazolidinethioner ved teknisk inaktivering af enzymet myrosinase, vil det dog økonomisk være at foretrække at påvirke indholdet af thioglukosider ad genetisk vej. Med dette formål undersøgte Josefsson og Appelqvist (1968) og Josefsson (1970), Wetter

og Craig (1959) og Trzebny (1964 og 1967) thioglukosidindholdet i forskellige raps- og rybsstammer og betydning af dyrkningsstedernes geografiske beliggenhed, jordens svovlindhold samt tilførsel af kvælstofgødninger. For at få undersøgt varieteternes og dyrkningsstedernes indflydelse på indholdet af isothiocyanoater i danskavlede rapsstammer, er der som led i en række kvalitetsundersøgelser i raps på Aarslev forsøgsstation foretaget lignende undersøgelser. I denne beretning gøres rede for de fundne variationer i dette materiale.

Materialer og metoder

De i nærværende undersøgelser anvendte frøprøver hidrører fra stammeforsøg med sommer- og vinterrapsstammer på statens forsøgsstationer, prøver af sommer- og vinterraps stillet til rådighed af Svaløfs Utsædesforening i Svaløf, Sverige, samt avlerpartier af sommeraps leveret til L. Dæhnfeldt A/S i Odense.

Enzymet myrosinase blev isoleret og renfremstillet fra mel af gul sennep (*Sinapis alba*) efter en modificeret metode beskrevet af Wrede (1941). Det frysetørrede enzym blev opbevaret i nedfrosen tilstand ved ca. $\div 5^\circ \text{C}$. Efter opvarmning i et lukket glasrør ved 90°C i ca. 15 minutter blev rapsprøverne ekstraheret med diethylether efter Soxhlet metoden.

Thioglukosiderne i det fedtfrie rapsskrå blev bestemt indirekte efter en metode beskrevet af

Appelqvist og *Josefsson* (1967) som i princip bygger på en enzymatisk spaltning af thio-glukosiderne til isothiocyاناتer i en vandig myrosinase opløsning med efterfølgende adskillelse af de flygtige isothiocyاناتer fra vinyl-oxazolidinethioner. Herefter omdannes de flygtige isothiocyاناتer til thiourea derivater i en alkoholisk NH_3 -opløsning. Ultraviolet absorption af både thiourea derivater og vinyl-oxazolidinethioner måles spektrofotometrisk på en Hitachi Perkin-Elmer dobbeltstråle spektrofotometer i 1 cm målekuvetter.

De individuelle i tabel 1 nævnte isothiocyاناتer 3-butenyl-, 4-pentenyl- og 2-phenylethylisothiocyانات blev bestemt som den totale mængde flygtige isothiocyاناتer og omtales i teksten som (I), medens 5-vinyl- og 6-vinyl-oxazolidinethione bestemmes som den totale mængde vinyl-oxazolidinethione (VOT) per gram fedtfri rapsskrå.

Summen af (I) og (VOT) er angivet som den totale mængde isothiocyاناتer (ITC).

Da de ikke flygtige isothiocyاناتer 4-methylsulphinylbutyl- og 5-methylsulphinylpentylisothiocyانات, som udgør ca. 5 % af den totale mængde isothiocyاناتer, er uopløselige i isoctan bestemmes disse ikke ved denne analysemetode.

Sideløbende med bestemmelse af det totale indhold af flygtige isothiocyاناتer blev der i et enkelt forsøg også foretaget gaskromatografisk analyse af de individuelle førnævnte flygtige isothiocyاناتer.

Analyserne blev gennemført på en Pye Unicam gaskromatograf efter en analysemetode beskrevet af *Youngs* og *Wetter* (1967). Et kromatogram af de individuelle flygtige isothiocyاناتer i raps er vist i fig. 2.

Resultater

Analyseresultater viser at der forekommer flygtige isothiocyاناتer (I) og vinyl-oxazolidinethione (VOT) i alle undersøgte rapsprøver. Gennemsnitsresultater af indholdet af (I) og (VOT) i mg per gram rapsskrå er opført i tabellerne 2 til 5.

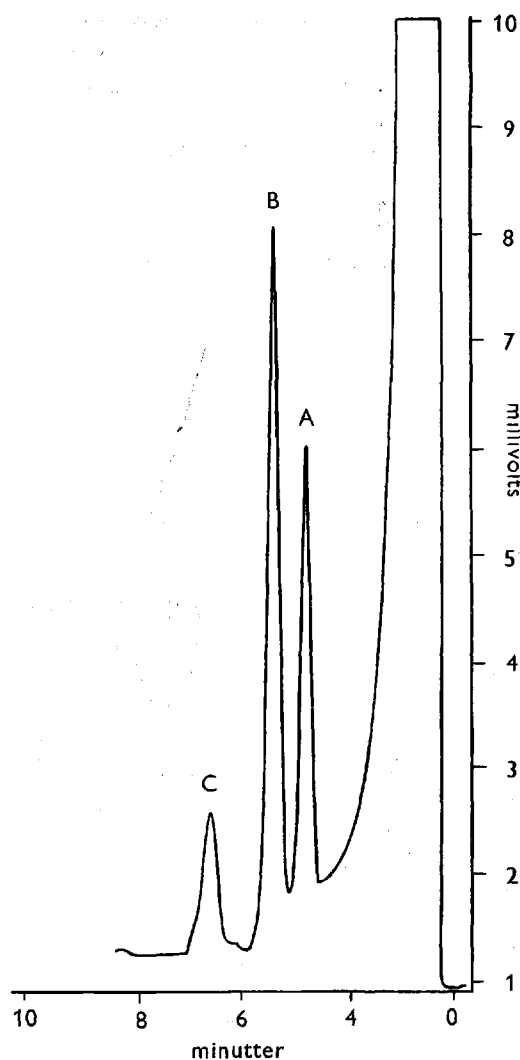


Fig. 2. Gaskromatogram af de individuelle i teksten nævnte flygtige isothiocyاناتer A. Butyl isothiocyانات B. Butenyl isothiocyانات C. Pentenyl isothiocyانات. Carbowax 20 M 20% w/w med Terephthalsyre som terminale på J.J.s »CQ« 60-80 mesh. Temperatur 200°C . Injection 210°C . F.I.D. Bæregas 60 ml kvælstof per minut. Prøve 6 μl .

Resultaterne af et forsøg med 1 canadisk og 5 svenske sommerrapsstammer er opført i tabel 2. Tallene viser statistisk sikre forskelle mellem stammernes indhold af (I) og (VOT), medens variation mellem gennemsnittet af (I)

og (VOT) på de enkelte forsøgssteder og i de enkelte forsøgsår var små og ikke signifikant. Der blev påvist en signifikant vekselvirkning mellem steder og år.

Den svenske sommerrapsstamme Rigo Sva-

løf dominerede billedet med et indhold af 15,3 mg (ITC) per gram fedtfri rapsskrå og viste samtidig det største indhold af både (I) og (VOT).

Den canadiske sommerrapsstamme Oro ad-

Tabel 2. Indholdet af flygtige isothiocyanater og vinyl-oxazolidinethione i frø af sommerraps (Brassica napus), mg per g fedtfri rapsskrå (Content of volatile isothiocyanates and vinyl-oxazolidinethione in seed of summerrape (Brassica napus), mg per g fatfree meal)

Stammer: (Varieties)	Dyrknings- steder: (Place of origin)	Flygtige iso- thiocyanater (I)	Vinyl-Oxazoli- dinethione (VOT)	(I + (VOT))
		(Volatile iso- thiocyanates (I))	(Vinyl-Oxazoli- dinethione (VOT))	
		1970-1971	1970-1971	1970-1971
Rigo Svaløf	Aarslev	4,60-3,74	11,39-10,71	15,99-14,45
	Rønhave	4,69-3,06	12,63-10,55	17,32-13,61
	Roskilde	4,08-4,08	11,92-11,92	16,00-16,00
	Tystofte	3,89-2,51	10,98-11,10	14,87-13,61
	Åkirkeby	3,46-3,94	11,49-12,12	14,95-16,06
Nilla Hammenhøg Elite A	Aarslev	3,52-3,23	11,02- 8,63	14,54-11,86
	Rønhave	4,14-2,79	10,04- 8,23	14,18-11,02
	Roskilde	3,67-3,67	10,39-10,39	14,06-14,06
	Tystofte	3,50-2,62	10,71- 9,49	14,21-12,11
	Åkirkeby	3,16-4,18	11,53-11,29	14,69-15,47
Gyllen Svaløf	Aarslev	3,19-2,85	9,73- 9,73	12,92-12,58
	Rønhave	4,49-3,06	9,65- 8,94	14,14-12,00
	Roskilde	4,11-4,11	10,39-10,39	14,50-14,50
	Tystofte	3,50-2,79	9,57- 9,88	13,07-12,67
	Åkirkeby	2,92-3,46	9,18-11,65	12,85-15,73
Target	Aarslev	3,62-2,45	11,25- 9,84	14,87-12,29
	Rønhave	3,74-2,31	9,92- 9,06	13,66-11,37
	Roskilde	3,53-3,53	11,21-11,21	14,74-14,74
	Tystofte	3,19-2,34	8,98-10,51	12,17-12,85
	Åkirkeby	2,92-3,46	10,71-12,12	13,63-15,58
Nilla Hammenhøg Elite B	Aarslev	3,96-3,23	10,86- 9,49	14,82-12,72
	Rønhave	4,35-2,85	9,49- 9,76	13,84-12,61
	Roskilde	4,25-4,25	10,82-10,82	15,07-15,07
	Tystofte	3,55-3,63	9,41-10,04	12,96-13,67
	Åkirkeby	3,13-4,35	10,43-11,53	13,56-15,88
Oro	Aarslev	2,51-1,60	9,21- 7,92	11,72- 9,52
	Rønhave	2,58-1,97	8,04- 8,23	10,62-10,20
	Roskilde	2,51-2,51	9,43- 9,43	11,94-11,94
	Tystofte	2,04-1,70	7,41- 8,74	9,45-10,44
	Åkirkeby	1,94-2,41	7,29- 9,80	9,23-12,21

Tabel 2 fortsat.

	Flygtige iso- thiocyanater (I) (<i>Volatile iso- thiocyanates (I)</i>)	Vinyl-Oxazoli- dinethione (VOT) (<i>Vinyl-Oxazoli- dinethione (VOT)</i>)	(I)+(VOT)
<i>Gennemsnit af dyrkningssteder:</i>			
Rigo Svaløf	4,14-3,47	11,68-11,28	15,82-14,75
Nilla Hammenhøg Elite A	3,60-3,30	10,74- 9,61	14,34-12,90
Gyllen Svaløf	3,79-3,38	9,70-10,12	13,49-13,50
Target	3,40-2,82	10,41-10,55	13,81-13,37
Nilla Hammenhøg Elite B	3,85-3,66	10,20-10,33	14,05-13,99
Oro	2,32-2,04	8,28- 8,82	10,60-10,86
<i>Gennemsnit af 2 år:</i>			
Rigo Svaløf	3,81	11,48	15,29
Nilla Hammenhøg Elite A	3,45	10,18	13,62
Gyllen Svaløf	3,59	9,91	13,50
Target	3,11	10,48	13,59
Nilla Hammenhøg Elite B	3,76	10,27	14,02
Oro	2,18	8,55	10,73
LSD ₉₅ (på stammeforskel)	0,22	0,45	0,52

Tabel 3. Indholdet af flygtige isothiocyanater og vinyl-oxazolidinethione i frø af avlerpartier af sommerraps (*Brassica napus*), mg per g rapsskrå

(Content of volatile isothiocyanates and vinyl-oxazolidinethione in seed of breederlots of summerrape (*Brassica napus*), mg per g fatfree meal)

Stammer: (<i>Varieties</i>)	Dyrknings- steder: (<i>Place of origin</i>)	Flygtige iso- thiocyanater (I) (<i>Volatile iso- thiocyanates (I)</i>)	Vinyl-oxazoli- dinethione (VOT) (<i>Vinyl-oxazoli- dinethione (VOT)</i>)	(I)+(VOT)
A. Regina	Østerlindet	2,17	6,86	9,03
	Kliplev	2,82	8,78	11,60
	Feldballe	2,75	9,49	12,24
	Fyn	2,79	8,51	13,00
	Søndersø	3,06	8,31	11,37
	Gns.	2,72	Gns. 8,39	Gns. 11,45
B. Rigo	Morud	2,92	8,82	11,74
	Kruså	3,06	10,90	13,96
	Gns.	2,99	Gns. 9,86	Gns. 12,85
C. Nilla	Odde	2,72	8,31	11,03
	Fangel	2,79	8,39	11,18
	Møn	2,38	8,27	10,65
	Gns.	2,63	Gns. 8,32	Gns. 10,95
Total	Gns. 2,75	Total Gns. 8,67	Total Gns. 11,58	
LSD ₉₅	0,27	0,17	0,23	
LSD ₉₅ (A-B)	0,16	0,10	0,14	
LSD ₉₅ (A-C)	0,14	0,09	0,12	
LSD ₉₅ (B-C)	0,17	0,11	0,15	

skiller sig tydeligt fra de svenske rapsstammer idet dens indhold af (ITC) er ca. 23 % mindre end gennemsnittet af disse stammer.

Gennemsnitsresultater af avlerpartier af sommerraps opført i tabel 3 viser statistisk sikre forskelle mellem stammer og stammernes gennemsnit på de enkelte dyrkningssteder.

Af de tre svenske sommerrapsstammer i dette materiale viste Nilla det laveste indhold af (ITC).

Indholdet af (ITC) i avlerpartier var lavere end gennemsnittet af forsøget med sommerrapsstammer i tabel 2. Dette er især iøjnefaldende for Rigo som har et (ITC) indhold som

ligger ca. 16 % lavere end resultaterne i tabel 2.

I tabel 4 vises resultater af et forsøg med 3 svenske vinterrapsstammer.

Stammerne viser kun statistisk signifikante variationer med hensyn til det gennemsnitlige indhold af (VTO).

Variationer som kan tilbageføres til dyrkningsstedernes geografiske beliggenhed og forskellige dyrkningsår var kun små og ikke statistisk sikre. Af de tre afprøvede vinterrapsstammer havde Victor Svaløf det laveste indhold af isothiocyanoater (ITC), medens forskelle mellem de to andre stammer var lille.

Tabel 4. Indholdet af flygtige isothiocyanoater og vinyl-oxazolidinetione i frø af vinterraps (Brassica napus), mg per g fedtfri rapskrå

(Content of volatile isothiocyanoates and vinyl-oxazolidinetione in seed of winterrape (Brassica napus), mg per g fatfree meal)

Stammer: (Varieties)	Dyrknings- steder: (Place of origin)	Flygtige iso- thiocyanoater (I)	Vinyl-Oxazoli- dinetione (VOT)	(I) + (VOT)
		(Volatile iso- thiocyanoates (I))	(Vinyl-Oxazoli- dinetione (VOT))	
		1970-1971	1970-1971	1970-1971
Victor Svaløf	Aarslev	4,59-4,28	15,18-12,90	19,77-17,18
	Rønhave	4,28-4,08	12,86-13,72	17,14-17,80
	Roskilde	4,01-4,62	13,37-13,49	17,38-18,11
	Ødum	4,11-4,11	14,12-14,12	18,23-18,23
08 Svaløf	Aarslev	4,45-4,28	16,16-13,53	20,61-17,81
	Rønhave	3,60-3,77	15,92-14,66	19,52-18,43
	Roskilde	3,87-3,94	14,63-14,86	18,50-18,80
	Ødum	3,77-3,77	14,94-14,94	18,71-18,71
Hammenhøg	Aarslev	4,48-4,93	15,88-13,61	20,36-18,54
	Rønhave	3,67-4,14	15,14-13,21	18,81-17,35
	Roskilde	4,62-3,77	14,23-13,14	18,85-16,91
	Ødum	3,91-3,91	14,12-14,12	18,03-18,02
<i>Gennemsnit dyrkningsstederne:</i>				
Victor Svaløf		4,25-4,27	13,88-13,56	18,13-17,83
08 Svaløf		3,92-3,94	15,41-14,50	19,33-18,44
Hammenhøg		4,17-4,19	14,84-13,52	19,01-17,71
<i>Gennemsnit af 2 år:</i>				
Victor Svaløf		4,26	13,72	17,98
08 Svaløf		3,93	14,96	18,89
Hammenhøg		4,18	14,18	18,36
LSD ₀₅ (på stammeforskel)		0,45	0,65	0,81

Resultater fra et stammeforsøg med 7 svenske og 5 russiske vinterrapsstammer opført i tabel 5 viser derimod en statistisk sikker forskel mellem stammernes gennemsnitlige ind-

hold af (I) og (VOT) og hermed også (ITC). Det højeste indhold af (ITC) blev fundet i den russiske vinterrapsstamme Dubliansxij med 21,0 mg (ITC) per gram rapsskrå.

Tabel 5. Indholdet af flygtige isothiocyanoater og vinyl-oxazolidinetione i frø af svenske og russiske vinterrapsstammer (*Brassica napus*), mg per g fedtfri rapsskrå
(Content of volatile isothiocyanoates and vinyl-oxazolidinetione in seed of swedish and russian varieties of winterrape (*Brassica napus*), mg per g fatfree meal)

Stammer: (Varieties)	Dyrknings- sted: (Place of origin)	Flygtige iso- thiocyanoater (I) (Volatile iso- thiocyanoates (I))	Vinyl-oxazoli- dinetione (VOT) (Vinyl-oxazoli- dinetione (VOT))	(I)+(VOT)
Victor Svaløf	Aarslev	4,59	14,16	18,75
Norde Svaløf	»	4,55	13,45	18,00
58/1119 Svaløf	»	4,69	14,35	19,04
59/1191 Svaløf	»	4,76	14,78	19,54
Hektor Hammenhøg	»	4,89	15,10	19,99
3179 Hammenhøg	»	5,16	15,02	20,18
3181 Hammenhøg	»	4,89	15,02	19,91
Nemercansxij I (4252)	»	4,99	15,80	20,79
Dubliansxij (4263)	»	5,20	15,84	21,04
Nemercansxij 2268 (4292)	»	4,86	14,55	19,41
Podolsxij mestuyj (4298)	»	4,31	15,41	19,72
Vinnicxij mestuyj (4344)	»	5,16	14,47	19,63
Total Gns.		4,84	14,83	19,67
Lsd 95%		0,23	0,33	0,36

Gennemsnitsresultater af de 7 svenske vinterrapsstammer ligger ca. 4 % lavere end gennemsnitsresultater af de russiske stammer.

Sammenlignes gennemsnitsresultater af de i denne beretning omtalte stammeforsøg med sommer- og vinterrapsstammer viser det sig at der eksisterer en betydelig forskel i indholdet af (ITC) mellem de to rapsformer idet som-

merraps indeholder omkring 27 % mindre af nævnte svovlforbindelser end vinterraps. Forholdet mellem de flygtige isothiocyanoater (I) og vinyl-oxazolidinetione (VOT) i sommer- og vinterraps er dog den samme, og i begge former er (I) til stede i mindre mængder end (VOT) hvilket også fremgår af de gaskromatografiske analyseresultater opført i tabel 6.

Tabel 6. Indholdet af de individuelle flygtige isothiocyanoater og vinyl-oxazolidinetione i prøver af sommer og vinterraps stillet til rådighed af Sveriges Utsædesforening i Svaløf, Sverige

Rapsformer og stammer	mg per g fedtfri rapsskrå		
	3-butenyl- isothiocyanoat	4-pentenyl- isothiocyanoat	Vinyl-oxazoli- dinetione
Sommerraps »Bronowski«.	0,7	0,4	1,6
Sommerraps »Regina II«.	2,6	1,2	8,9
Vinterraps »Panter«	4,1	1,3	17,1

Her sammenlignes de individuelle flygtige isothiocyanoater 3-butenyl- og 4-pentenylisothiocyanoat med indholdet af (VOT) i en polsk og en svensk sommerrapsstamme samt i en svensk vinterrapsstamme.

Vinterraps »Panter« indeholder som man kan se i dette tilfælde ca. 40 % mere 3-butenylisothiocyanoat og vinyl-oxazolidinetione end »Regina II« sommerraps, medens den polske sommerrapsstamme »Bronowski« som et ekstremt eksempel indeholder minimale mængder af nævnte svovlforbindelser.

Diskussion

Undersøgelser vedrørende stammernes og dyrkningsstedernes indflydelse på indholdet af thioglukosider i stammer af sommer- og vinterraps og rybs er foretaget i bl. a. Vest-Canada, Polen og Sverige.

Craig og Wetter (1959) beretter i et forsøg med syv rapsstammer (3 *Brassica campestris* L. og 4 *Brassica napus* L.) om en signifikant påvirkning af stammernes indhold af vinyl-oxazolidinetione (VOT) men ikke af indholdet af isothiocyanoater (ITC).

Polske undersøgelser af Trzebny (1964) med 4 vinterrapsstammer viste signifikante variationer i indholdet af både isothiocyanoater og vinyl-oxazolidinetione mellem de afprøvede stammer. I Sverige fandt Josefsson og Appelqvist (1968) i et forsøg med stammer af sommer- og vinterraps og rybs dyrket i forskellige egne af landet, variationer mellem stammernes indhold af thioglukosider under påvirkning af dyrkningsstedernes geografiske beliggenhed. Variationen androg ca. 15 % af stammernes gennemsnit og under visse jordbundskemiske konditioner var indholdet af thioglukosider 65 % lavere end gennemsnittet.

Den overvejende del, af de i nærværende beretning undersøgte sommer- og vinterrapsstammer, er af svensk oprindelse og der eksisterer, som man kunne forvente, en forholdsvis god overensstemmelse mellem disse undersøgelser og svenske forsøg. Med undtagelse af et forsøg med tre vinterrapsstammer blev der fundet signifikante forskelle mellem sommer- og vin-

terrapsstammernes indhold af (I), (VOT) og (ITC), medens variationen mellem stammernes gennemsnit på de forskellige dyrkningslokaliteter, i forhold til de svenske resultater, var beskedene.

En mulig forklaring for den sidste påstand kan være, at variationen i jordbunds- og klimatiske forhold i Sverige er lidt større end de variationer, som eksisterer mellem de i nærværende undersøgelser implicerede forsøgsstationer, som overvejende er placeret på øerne og Bornholm. Analyser af avlerpartier af sommerraps viser statistisk sikre variationer med hensyn til indholdet af thioglukosider mellem stammer og stammernes gennemsnit på de pågældende dyrkningssteder. Den større spredning af dyrkningslokaliteter og de ikke kontrollerede dyrkningsforhold kan have været medvirkende årsager til den iagttagne variation mellem stammernes gennemsnit på de forskellige dyrkningssteder. Oplysninger om vækstvilkår hos de respektive avlere er normalt ikke indhentet, og der foreligger således ingen oplysninger om de tilførte kvælstofmængder og jordens svovlindhold samt jordens beskaffenhed.

De først nævnte faktorer har nemlig vist sig at influere på rapsens indhold af isothiocyanoater. Således finder Trzebny (1964) et fald i indholdet af (ITC) ved forøget tilførsel af kvælstofgødning, hvilket senere er bekræftet af Josefsson (1970).

Josefsson og Appelqvist (1968) fandt også, at lavt indhold af svovl i jorden resulterer i et lavt indhold af (ITC) i rapsfrø. Det fremgår af resultaterne af nærværende og udenlandske forsøg, at der eksisterer genetiske variationer med hensyn til indholdet af isothiocyanoater og vinyl-oxazolidinetioner mellem de forskellige dyrkede raps- og rybsstammer. Indholdet af disse svovlforbindelser kan i nogen grad påvirkes af kvælstof- og svovlgødning og af dyrkningsstedernes geografiske beliggenhed, men variationer opnået under påvirkning af disse faktorer er dog for små til at kunne have praktisk betydning. Planteforædling er derfor sandsynligvis den eneste måde at opnå rapsstam-

mer med et lavt indhold af thioglukosider som samtidig opfylder kravene stillet til indholdet og sammensætning af råfedt og råprotein.

Konklusion

Frø af raps (*Brassica napus*) indeholder betydelige mængder thioglukosider som under visse konditioner enzymatisk spaltes til flygtige isothiocyانات og vinyl-oxazolidinetioner. Statistisk sikre forskelle i det totale indhold isothiocyانات (ITC) kunne påvises mellem sommer- og vinterrapsstammer i et stamme-forsøg og mellem avlerpartier af sommerraps.

Forskellige dyrkningslokaliteter og dyrkningsår havde kun ringe indflydelse på indholdet af (ITC) i danskavlet raps. Af rapsens to former indeholdt vinterraps ca. 20 til 30 % mere isothiocyانات end sommerraps, og kager af sommerraps er derfor muligvis bedre egnet som fodertilskud end kager eller skrå af vinterraps. Af alle analyserede rapsprøver viste den polske sommerrapsstamme Bronowski det laveste indhold af thioglukosider.

Summary

The presence in rapeseed of thioglucosides, which upon enzymatic cleavage yield volatile isothiocyanates (I) and vinyl-oxazolidinetionones (VOT) decreases the feeding value of rapemeal as animal nutrition.

According to Canadian investigations thyroid enlargement and growth depression can be observed in poultry when fed rapemeal with a high content of thioglucosides. To get information on the content of glucose bound sulphur compounds in danish grown rape, experiments were carried out with varieties of summer- and winterrape grown in different localities in Denmark.

With the exception of an experiment with three winterrape varieties, statistical significant differences were found in the content of above mentioned sulphur compounds between the investigated varieties, but especially between the winter- and summertype of rape.

No variations were found in the variety experiment with regard to variations caused by geographical differences between growing localities, while on the contrary significant differences were found between both varieties and localities in breeder lots of summerrape

send from different parts of the country. On an average the content of isothiocyانات (ITC) in winterrape was ca. 26-30 % higher as in the summertype, and judged after the content of these sulphur compounds, rapemeal of summerrape could be better suited for animal nutrition.

Hermed vil jeg gerne sige tak til Dr. E. Josefsson, Sveriges Utsädesförening, Svaløf, for gode råd og prøver af sommer- og vinterraps samt firma L. Dæhnfeldt, Odense, for avlerpartier af sommerraps.

Litteratur

- Appelqvist, L. Å. and Josefsson, E. (1967):* Method for the quantitative determination of isothiocyانات and oxazolidinetionones in digests of seed meals of rape and turnip rape. - *J. Sci. Food Agr. 18:* 510-519.
- Bowland, J. P., Clandinin, D. R. and Wetter, L. R. (1965):* Rapeseed meal for livestock and poultry - a review. - Publication 1257. Canada Department of Agriculture. Ottawa. 96 pp.
- Josefsson, E. (1967):* Distribution of thioglucosides in different parts of *Brassica* plants. - *Phytochemistry 6:* 1617-1627.
- Josefsson, E. and Appelqvist, L.-Å. (1968):* Glucosinates in seed of rape and turnip rape as affected by variety and environment. - *J. Sci. Food Agr. 19:* 564-570.
- Josefsson, E. (1970):* Glucosinolate content and amino acid composition of rapeseed (*Brassica napus*) meal as affected by sulphur and nitrogen nutrition. - *J. Sci. Food Agr. 21:* 98-103.
- Miller, R. W., Van Etten, C. H., McGrew, C., Wolff, I. A. and Jones, Q. (1962):* Amino acid composition of seed meals from forty-one species of cruciferae. - *J. Agr. Food Chem. 10:* 426-430.
- Trzebny, W. (1964):* Effect of nitrogenous fertilizing on the content of volatile isothiocyانات and thiooxazolidone in the seeds of four winter rape varieties. - *Pamiętnik Pulawski-Prace Iung 15:* 91-100.
- Trzebny, W. (1967):* Content of volatile isothiocyانات and thiooxazolidone in the seeds of rape (*Brassica napus oleifera*) and turnip rape (*Brassica rapa oleifera*). - *Pamiętnik Pulawski-Prace Iung 25:* 45-49.
- Wetter, L. R. and Craig, B. M. (1959):* Varietal and Environmental effects on rapeseed I. Isothiocyanate and thiooxazolidone content. - *Can. J. Plant Sci. 39:* 395-399.

Wrede, F. (1941): Thioglucosidase (Myrosin, Myrosinase, Sinigrase). - Die Methode der Fermentforschung 2: 1835-1837.

Youngs, C. G. and Wetter, L. R. (1967): Microdetermination of the major individual isothiocyanates and oxazolidinethione in rapeseed. - J. Amer. Oil Chem. Soc. 44: 551-554.

Manuskript modtaget den 23. august 1972.