



Statens Husdyrbrugsforsøg 1986

Meddelelse

26. SEPTEMBER

NR. 634

Ernæringsmæssig kvalitet af mørkskallet dobbeltlav vårraps (Topas) og af gulskallet rybs i relation til glucosinolatindhold, tannin og procesbehandling

Birthe Bjerg¹, Bjørn O. Eggum², Ingeborg Jacobsen², Lone Melchior Larsen¹,
Muhammad Habibur Rahman¹ og Hilmer Sørensen¹

¹Kemisk Institut, Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole

²Afdelingen for Dyrefysiologi og Biokemi, Statens Husdyrbrugsforsøg

Ekstraherede, proces teknisk behandlede produkter af mørkskallet dobbeltlav vårraps, *Brassica napus* cv. Topas, og af gulskallet *Brassica campestris* cv. Sampad, som er en rybs, har været undersøgt for deres ernæringsmæssige værdi ved energi- og N-balanceforsøg med rotter. De anvendte partier blev undersøgt ved traditionelle kemiske analyser samt detaljerede glucosinolat- og tannin-analyser. Ekstraktion med methanol-vand gav produkter med et lavt indhold af lavmolekulære stoffer, herunder glucosinolater, LHK og tannin. Det totale glucosinolatindhold i de seks undersøgte partier var henholdsvis 2, 11, 13, 19, 42 og 60 $\mu\text{mol/g}$. Der var stor forskel i de typer af glucosinolater, der var kvantitativt dominerende i Topas og Sampad. Glucosinolaterne i Sampad udgøres for en stor del (ca. 90%) af gluconapin, et glucosinolat, der har relativt ringe effekt på proteinudnyttelsen. Indol-3-ylmethylglucosinolater var kvantitativt dominerende i Topas, og de fandtes kun i ringe mængde i Sampad.

Tannin forekommer i betydeligt lavere koncentration i den gulfrøede Sampad sammenlignet med den mørkfrøede Topas. En stor del af tanninindholdet var i begge tilfælde aromatiske cholinestere, der ikke har negativ effekt på energi- og proteinudnyttelsen. Den anvendte analyseteknik muliggjorde desuden en redegørelse for andre stoffers bidrag til tanninindholdet.

Fjernelse af tannin, LHK og glucosinolater ved ekstraktion gav kvalitetsforbedrede produkter, men der fjernes også ernæringsmæssigt værdifulde stoffer, og det er en relativt bekostelig proces. De opnåede resultater giver supplerende information om det niveau, der kan accepteres med hensyn til glucosinolatindhold i foder til husdyr.

Indledning

Ved raps er glucosinolater det ernæringsmæssigt dominerende problem. Desuden indeholder raps relativt store mængder af tannin, der har en negativ effekt på energi- og proteinudnyttelsen.

Ud fra denne betragtning, samt på grund af produkternes udseende, påkalder gulfrøet rybs sig begrundet opmærksomhed.

Formålet med den foreliggende undersøgelse har været at opnå yderligere information om glu-

cosinolaters og tannins betydning for den ernæringsmæssige værdi af raps og rybs. Til dette formål har der været anvendt den mørkfrøede dobbeltlave rapssort Topas og den gulfrøede rybsort Sampad. Sampad er ikke dobbeltlav, men har en meget speciel glucosinolatsammensætning, idet ca. 90% udgøres af gluconapin, der er langt mindre ernæringskadelig end andre glucosinolater. Ved ekstraktion og opvarmning/toastning (procesbehandling) er der opnået partier med forskellige glucosinolatniveauer og ingen myrosinaseaktivitet.

Materialer og metoder

Til undersøgelserne er anvendt dobbeltlav vår-raps (*Brassica napus* cv. Topas) forarbejdet til rapsskrå på Århus Oliefabrik A/S og *Brassica campestris* cv. Sampad som er en rybs, dyrket i Bangladesh, men ekstraheret i København. Den videre proces tekniske behandling af begge sorter er foretaget i laboratorieskala efter veletablerede metoder. Før ekstraktionen af lavmolekulære stoffer blev myrosinaserne inaktiveret ved opvarmning.

Tabel 1. Beskrivelse af den proces tekniske behandling af de seks undersøgte prøver

Prøve 1:	Kasein tilsat 1% methionin (Standard diæt)
» 2:	Topas rapsskrå fremstillet på Århus Oliefabrik A/S
» 3:	Som 2 + toastning i 10 min. ved 100°C
» 4:	Som 2 + ekstraktion med 70% MeOH
» 5:	Sampad rybskrå, toasted i 10 min. ved 100°C
» 6:	Som 5 + ekstraktion med MeOH
» 7:	Som 5 + ekstraktion med 70% MeOH

I tabel 1 er vist de undersøgte prøver samt deres proces tekniske behandling. Det skal anføres, at produkterne fremstillet af den gulfarvede Sampad af udseende var langt mere tiltalende end produkterne fra den mørkfarvede Topas.

Alle kemiske metoder på nær tanninbestemmelserne er foretaget efter tidligere beskrevne metoder. Den anvendte toastning inaktiverede myrosinaserne, og med ren methanol (MeOH) blev der ekstraheret mindre mængder af hydrofile lavmolekulære stoffer end ved anvendelse af

70% MeOH, resulterende i forskellige niveauer af glucosinolater.

Tanninanalysen er udført efter en nyudviklet gruppeseparationsteknik baseret på adskillelse af de forskellige stoftyper ved hjælp af søjlechromatografi og fastfaseekstraktion (Solid Phase Extraction: SPE teknik), før den spektrofotometriske bestemmelse foretages. Rotteforsøgene blev gennemført efter SHs sædvanlige procedure.

Tabel 2. Kemisk sammensætning (% af tørstof) i seks raps/rybs prøver

	Protein (Nx6.25)	Stoldt fedt	LHK	Træstof	Aske	g cal/g
Prøve 2:	42.2	4.5	13.8	14.7	8.7	4772
» 3:	40.5	4.4	12.9	14.4	8.3	4735
» 4:	47.3	4.5	3.6	18.5	10.0	5203
» 5:	33.2	14.9	14.4	14.2	8.8	5090
» 6:	38.1	13.8	8.1	14.3	9.7	5200
» 7:	38.3	17.4	4.8	15.1	10.0	5291

Resultater og diskussion

Tabel 2 viser resultaterne fra de kemiske analyser af de seks undersøgte prøver. På grund af det højere fedtindhold i prøverne af Sampad var proteinindholdet i disse prøver lavere end prøverne fra Topas. Ekstraktion med methanol/vand resulterede i et betydeligt fald i indholdet af alle lavmolekulære stoffer, inklusive LHK. Ved samme fedtindhold i de to rapssorter vil såvel træstof som aske være højere i Sampad end i Topas.

Tabel 3. Aminogyreindhold (g/16gN) i de seks undersøgte raps/rybs prøver

Prøve:	2	3	4	5	6	7
Cystin						
+ methionin	4.41	4.40	4.78	5.23	5.30	5.23
Lysin	5.69	5.84	6.29	7.06	7.27	7.21
Threonin	4.61	4.64	5.16	4.78	4.91	4.75
Tryptofan	1.24	1.29	1.38	1.27	1.44	1.31

I tabel 3 ses aminogyreanalyserne, og heraf fremgår det, at indholdet af såvel lysin som cystin + methionin er markant højere i Sampad end i Topas. Det høje indhold i begge sorter af to andre ernæringsmæssigt vigtige aminogyrer – threonin og tryptofan – skal også fremhæves.

Tabel 4. Aromatiske cholinestere og tannin i de seks undersøgte raps/rybs prøver

Prøve	Aromatiske cholinestere ($\mu\text{mol/g}$)			Tannin (%) i fraktionen af LMW-stoffer							
	Sinapin	Andre	Total	Gruppeseparationsteknik				SPE-teknik			
				A	B	C	H ₂ O	Total	H ₂ O	MeOH	Total
2:	21.2	6.4	27.6	0.705	0.071	0.128	0.121	1.03	1.20	0.39	1.59
» 3:	19.2	7.2	26.2	0.733	0.076	0.122	0.111	1.04	1.23	0.50	1.73
» 4:	7.2	0.8	8.0	0.126	0.027	0.020	0.018	0.19	0.32	0.28	0.60
» 5:	15.2	6.8	22.0	0.425	0.072	0.023	0.039	0.56	0.78	0.29	1.07
» 6:	8.0	3.2	11.2	0.057	0.033	0.023	0.021	0.13	0.38	0.17	0.55
» 7:	7.2	2.4	9.6	0.129	0.021	0.012	0.018	0.18	0.27	0.12	0.39

Ud fra tabel 4 kan det ses, at indholdet af såvel aromatiske cholinestere som tannin er betydeligt højere i Topas, med de mørke skaller, sammenlignet med den gulskallede Sampad rybs. Ved ekstraktion med 70% methanol/vand (prøverne 4 og 7) kan indholdet af disse stoffer reduceres betydeligt. For både Topas og Sampad udgør sinapin hovedparten af de aromatiske cholinestre.

Sinapin findes ved den anvendte separation i gruppe A. Det ses, at tanninresponsen primært kommer fra denne fraktion, hvorved sinapin giver det største bidrag. Gruppe B udgøres hovedsageligt af neutrale og sure frie aminosyrer, og tanninbidraget i denne gruppe kommer hovedsageligt fra tyrosin og tryptophan. Fraktionen i gruppe C består for størstedelen af anioner, der ved de foreliggende prøver er kvantitativt domineret af glucosinolater, og det betydeligt større tanninbidrag i prøverne 2 og 3 sammenlignet med

de øvrige prøver reflekterer disse prøvers indhold af indol-3-ylmethylglucosinolater (tabel 5).

Tanninindholdet i H₂O-eluatene bestemt ved SPE-teknik ligger på samme niveau som totalværdierne bestemt ved gruppeseparationsteknikken. Tanninbidraget fra MeOH-eluatene ved SPE-teknikken svarer til stærkt adsorberende stoffer som lignaner og »ikke-hydrolyserbare tanniner«. Dette tanninrespons er af speciel ernæringsmæssig interesse.

Tabel 5 viser resultaterne fra glucosinolatanalyserne, og det ses, at gluconapin er kvantitativt meget dominerende i Sampad, der iøvrigt har et højt totalindhold af glucosinolater. Der er dog et meget lavt indhold af indol-3-ylmethylglucosinolater og ingen kendelig mængde af progoitrin. Disse glucosinolater er derimod kvantitativt dominerende i Topas, hvilket er meget uheldigt set ud fra et ernæringsmæssigt synspunkt. 4-Hydroxyglucobrassicin findes normalt i betydelig mængde i Topas rapsfrø. Den her anvendte rapskrå viste imidlertid et meget lavere indhold. Dette antyder, at der er sket en betydelig spaltning af dette glucosinolat under fremstillingen af rapskrå. Dette anses imidlertid ikke for at være en fordel, da omdannelsesprodukterne fysiologisk set i mange tilfælde er mere uheldige end de intakte glucosinolater. Ekstraktionen med 70% methanol/vand har effektivt reduceret prøvernes indhold af glucosinolater, hvorimod ren methanol er mindre effektiv til dette formål. Procesteknik kan disse ekstraktioner anvendes i stor skala, som tilfældet er ved fremstilling af specielle soya-produkter (Medd. 605).

Værdierne for proteinkvalitet og fordøjelig energi i tabel 6 viser, at specielt proteinkvaliteten

Tabel 5. Kvantitativt vigtige glucosinolater ($\mu\text{mol/g}$) i de seks undersøgte raps/rybs prøver

Prøve:	2	3	4	5	6	7
Glucosinolat:						
Glucoraphanin	0.1	0.1	-	-	-	-
Glucosylsin	0.2	0.2	-	-	-	-
Progoitrin	5.8	5.3	1.2	-	-	-
Napoleiferin	0.3	0.2	-	-	-	-
Gluconapin	3.3	2.6	0.2	54.4	35.8	16.1
Glucobrassicinapin	0.8	0.7	-	4.8	6.3	2.4
4-Hydroxyglucobrassicin*	1.3	1.2	0.2	-	-	-
Glucobrassicin+*						
4-Methoxyglucobrassicin*	0.1	0.1	-	0.7	0.5	0.3
Andre	0.9	0.9	0.1	-	-	-
Total	12.8	11.3	1.7	59.9	42.6	18.8

* Indol-3-ylmethylglucosinolater.

Tabel 6. Proteinkvalitet og fordøjelig energi (%) i kasein samt i de seks undersøgte rabs/rybs prøver

	Proteinets sande fordøjelighed	Biologisk værdi	Nettoproteinudnyttelse	Fordøjelig energi
Prøve 1:	98.1 ^{*a}	94.1 ^a	92.3 ^a	98.9 ^a
» 2:	84.3 ^{bc}	88.4 ^b	74.6 ^b	74.1 ^b
» 3:	84.8 ^{bc}	87.1 ^b	73.8 ^b	73.9 ^b
» 4:	82.6 ^c	88.0 ^b	72.8 ^b	76.0 ^b
» 5:	87.1 ^b	53.5 ^d	46.6 ^d	76.3 ^b
» 6:	83.9 ^{bc}	82.1 ^c	68.9 ^c	76.8 ^b
» 7:	85.9 ^{bc}	86.2 ^b	74.1 ^b	74.4 ^b

* Værdier mærket med samme bogstav i samme søjle indenfor de fire behandlinger afviger ikke fra hinanden på 95% niveaue.

kan påvirkes af såvel sort som procesteknisk behandling. Det højere indhold af flere essentielle aminosyrer i Sampad sammenlignet med Topas har derimod ikke givet sig udslag i højere BV-værdier. Dette skyldes højst tænkeligt det langt større indhold af glucosinolater i Sampad – specielt i prøve 5. Den anvendte procesteknik bevirkede imidlertid i overensstemmelse hermed en stærk forbedring af BV i Sampad. Det højere tanninindhold og lavere træstofindhold i Topas end i Sampad bevirkede generelt lidt lavere SF-vær-

dier, som man skulle forvente. Energiens fordøjelighed var ikke nævneværdigt påvirket; lidt højere ved prøverne 5 og 6 sammenlignet med 2 og 3 på trods af højere træstofindhold i 5 og 6, men ved sammenligning af 4 og 7 er det eventuelt fjernelsen af letomsættelige lavmolekulære stoffer og tannin, som er afgørende.

For Sampad er reduktionen i BV mindre end venteligt set ud fra det totale indhold af glucosinolater. Tidligere undersøgelser (Medd. nr. 619) med renfremstillet gluconapin har imidlertid vist, at den skadelige effekt af gluconapin er langt mindre end for en lang række andre glucosinolattyper. På den anden side er indholdet af glucosinolater i prøve nr. 5 fuldstændig uacceptabelt, idet BV var ca. 30 procentenheder lavere end i de andre prøver.

Af tabel 7 fremgår det, at specielt dyrene, der fik prøve nr. 5 med det høje glucosinolatindhold, havde en stærkt reduceret ædelyst, hvilket resulterede i en negativ tilvækst. Organvægtene var ikke nævneværdigt påvirkede af de undersøgte rapsprøver med undtagelse af en meget lille lever hos dyrene, som fik prøve nr. 4, hvor der var ekstraheret med 70% MeOH.

Tabel 7. Effekten af kasein samt de seks undersøgte raps/rybs prøver på ædelyst, tilvækst, foderudnyttelse og organvægte

Prøve	Gns. værdier for balanceperioden		Vægt af organer pr. g rotte			
	Fortæret foder/dag (g)	Foderudnyttelse, tilvækst mg/g foder	Lever (mg/g)	Nyrer (mg/g)	Testikler (mg/g)	Skjoldbrusk-kirtler (mg/g)
1	10.5 ^{*a}	409 ^a	48.7 ^{abc}	8.3 ^a	11.2 ^a	25 ^a
2	10.5 ^a	354 ^b	54.8 ^a	9.5 ^a	12.2 ^a	22 ^a
3	10.4 ^a	388 ^a	49.2 ^a	9.0 ^a	10.8 ^a	21 ^a
4	10.7 ^a	372 ^{ab}	37.7 ^d	8.2 ^a	11.4 ^a	24 ^a
5	5.8 ^c	-245 ^d	52.8 ^b	9.6 ^a	10.8 ^a	18 ^{ab}
6	9.3 ^b	308 ^c	47.6 ^c	9.5 ^a	12.7 ^a	14 ^b
7	10.5 ^a	408 ^a	48.4 ^c	9.4 ^a	12.4 ^a	16 ^b

* Værdier mærket med samme bogstav i samme søjle indenfor de anførte kriterier afviger ikke fra hinanden på 95% niveaue.