

Methodische Untersuchungen zur Glucosinolatbestimmung bei Raps und über den Einfluss des Anbauortes auf den GSL-Gehalt

R. Marquard

Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung I
der Justus-Liebig-Universität Giessen

Einleitung

Mit der züchterischen Absenkung des Glucosinolatgehaltes bei Raps treten analytische Probleme auf, weil sich das GSL-Muster in Abhängigkeit vom Gesamt-GSL-Gehalt der Samen offenbar entscheidend ändert.

Vornehmlich die Anteile der Indolyl-Glucosinolate, deren Funktion in der Pflanze und deren Auswirkung bei der Verfütterung an verschiedene Tierarten u.E. noch nicht ausreichend untersucht sind, steigen mit abnehmendem Gesamt-GSL-Gehalt sehr stark an.

Gleichfalls tritt der Einfluss des Standortes auf den GSL-Gehalt von Rapssaat in den Vordergrund des Interesses, wenn angestrebt wird, die Bezahlung nach dem GSL-Gehalt der vom Erzeuger angelieferten Ware zu bemessen. In den folgenden Aus-

führungen möchte ich mich somit, neben einem direkten Methodenvergleich, auch dem Einfluss des Anbauortes auf die Höhe des Glucosinolatgehaltes zu wenden.

Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die Anteile der Alkenyl- und Indolyl-Glucosinolate in Abhängigkeit vom Gesamt-GSL-Gehalt zusammengestellt. Die in der Literatur häufig gemachte Aussage, dass es sich bei dem Indolyl-GSL um sogenannte "Nebenglucosinolate" handelt, trifft hier nur für die Stämme mit GSL-Gehalten über 100 $\mu\text{mol/g}$ zu.

Bereits in der Gehaltsgruppe von 50-100 μmol Gesamt-GSL*-Gehalte macht der Indolyl-Anteil im Mittel 11 % aus, bei einer Schwankungsbreite von 3 bis 30 %.

Tab. 1 – Anteile der Alkenyl- und Indolyl-Glucosinolaten in Rapsstämmen mit unterschiedlichen Gesamt-GSL-Gehalten

(Anteile in %, \bar{x} = Mittel aus 25 Stämmen)

Gesamt-GSL-Gehalt in $\mu\text{mol/g}$	Alkenyl-GSL			Indolyl-GSL		
	min.	\bar{x}	max.	min.	\bar{x}	max.
< 20	42	64	83	17	36	58
20 - 30	53	70	89	11	30	47
30 - 50	55	80	90	10	20	45
50 - 100	70	89	97	3	11	30
100 - 150	93	97	99	1	3	7
> 150*	96	98	99	1	2	4

*Mittelwerte aus 15 Stämmen.

*GSL = Glucosinolat.

Mit der weiteren Abnahme des Gesamt-GSL-Gehaltes steigt der Anteil der Indolyl-GSLe im Mittel auf 36 % an, wobei in Einzelwerten sogar 58 % erreicht werden, die somit den Anteil der Alkenyl-GSL übersteigen. Die Beziehung zwischen Gesamt-GSL-Gehalt und GSL-Muster ist auch Gegenstand der Abbildung 1, jedoch sind hier die Haupt-Alkenyl-GSL einzeln wiedergegeben.

In dieser Abbildung wird die Abnahme der Alkenyl- und die Zunahme der Indolyl-GSL-Gehalte bei abnehmenden Gesamt-GSL-Gehalten sehr augenscheinlich.

Es wird aber auch sichtbar, dass die Anteile der Alkenyl-GSL relativ konstant bleiben, was auch in der folgenden Tabelle 2 bestätigt wird, der die Ergebnisse unserer Standortversuche zugrunde liegen.

Obwohl in diesem Material der Gesamt-Alkenyl-GSL-Gehalt den Bereich von 20 μmol bis etwa 200 μmol abdeckt, schwankt der mittlere Progoitrin-gehalt der Gruppen nur zwischen 64 und 68 %, ohne dass eine Beziehung zum Gesamt-Alkenyl-GSL-Gehalt sichtbar wird.

Ein direkter Vergleich von GSL-Gehalten, die nach der HPLC-Methode (1,2) und nach der z.Zt. in Deutschland verbindlichen GC-Methode (3) gefunden wurden, ergibt sich aus Abbildung 2.

Aus einem umfangreichen Zuchtmaterial wurden 25 Stämme ausgewählt, deren GSL-Gehalte nach den Ergebnissen isothermer Gaschromatographie im Bereich zwischen 13 und 28 $\mu\text{mol}/1\text{ g}$ fettfreier Substanz lagen. Die Analyse mittels HPLC ergab

ausnahmslos Gesamt-GSL-Gehalte über 30 μmol und somit eine Überschreitung der z.Zt. in Deutschland gültigen Grenze. Da die Methoden der HPLC und auch der GC vergleichsweise aufwendig sind, wurde versucht, den Palladium Test zu eichen und als quantitative Methode einzusetzen. Im wesentlichen wurde der von THIES (4) beschriebene Arbeitsgang beibehalten, jedoch mit genauer Einwaage des Analysengutes.

HPLC = High performance liquid chromatography
GC = Gaschromatographie

Zwischen isothermer Gaschromatographie und dem Palladium Test wurden in Abhängigkeit vom Gesamt-Alkenyl-GSL-Gehalt folgende Korrelationskoeffizienten errechnet :

Alkenyl-GSL in $\mu\text{mol}/\text{g}$	20	20-30	30-50	100-150	150-200
r	0,208	0,064	0,733**	0,676**	0,896**

** = Irrtumswahrscheinlichkeit $\leq 0,01$.

Aus den Koeffizienten ist zu ersehen, dass der an zwei Sorten geeichte Palladium Test im Bereich niedriger GSL-Gehalte in dieser Form nicht als Bestimmungsmethode geeignet ist, sondern dass Modifizierungen oder eine Eichung mittels HPLC-Methode erforderlich sind, um mit der Palladiumreaktion sichere quantitative Ergebnisse zu erhalten. Der Einfluss des Anbauortes auf den GSL-Gehalt des Erntegutes bei Sorten $< 20\ \mu\text{mol}$ und im Bereich 20-30 $\mu\text{mol}/1\text{ g}$ geht aus den Abbildungen 3 und 4 hervor.

Tab. 2 – Anteile der Haupt-Alkenyl-GSL in Rapsorten mit stark unterschiedlichen Gesamt-Alkenyl-GSL-Gehalten

(Anteile in %)

GSL-Gehalte im Saatgut	Progoitrin			Gluconapin			Glucobrassicinapin + Gluconapoleiferin		
	min.	\bar{x} *	max.	min.	\bar{x}	max.	min.	\bar{x}	max.
$< 20\ \mu\text{mol}$	60	65	73	20	27	33	7	8	11
20 - 30	61	68	76	20	25	32	5	8	11
30 - 50	63	64	69	24	26	29	7	9	13
100 - 150	62	64	66	28	29	30	7	8	9
150 - 200	65	66	67	25	27	28	6	7	8

* \bar{x} = Mittelwerte der Sorten und des Nachbaues auf 3 Standorten (= 24 Einzelwerte).
GSL = Glucosinolate.

Abb. 1 - Glucosinolatmuster von Rapsstämmen mit unterschiedlichen Gesamt-GSL-Gehalten

Mittelwerte und Schwankungsbereiche von je 25 Stämmen

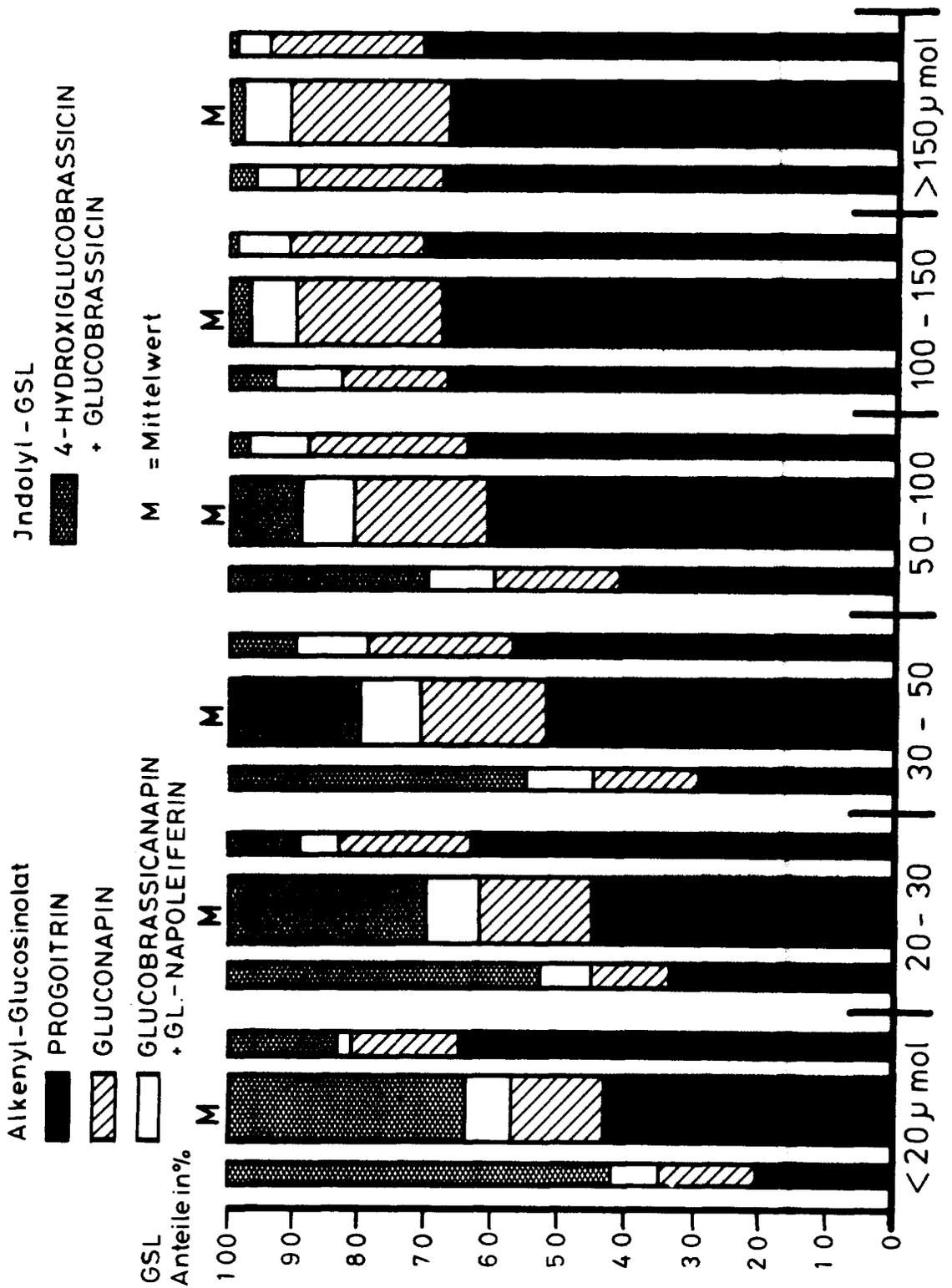


Abb. 2 - Gesamt Glucosinolatgehalte von 25 Winterraps-Stämmen mit Alkenyl-GSL-Gehalten zwischen 13 und 28 $\mu\text{mol/l}$ g fettfreier TM

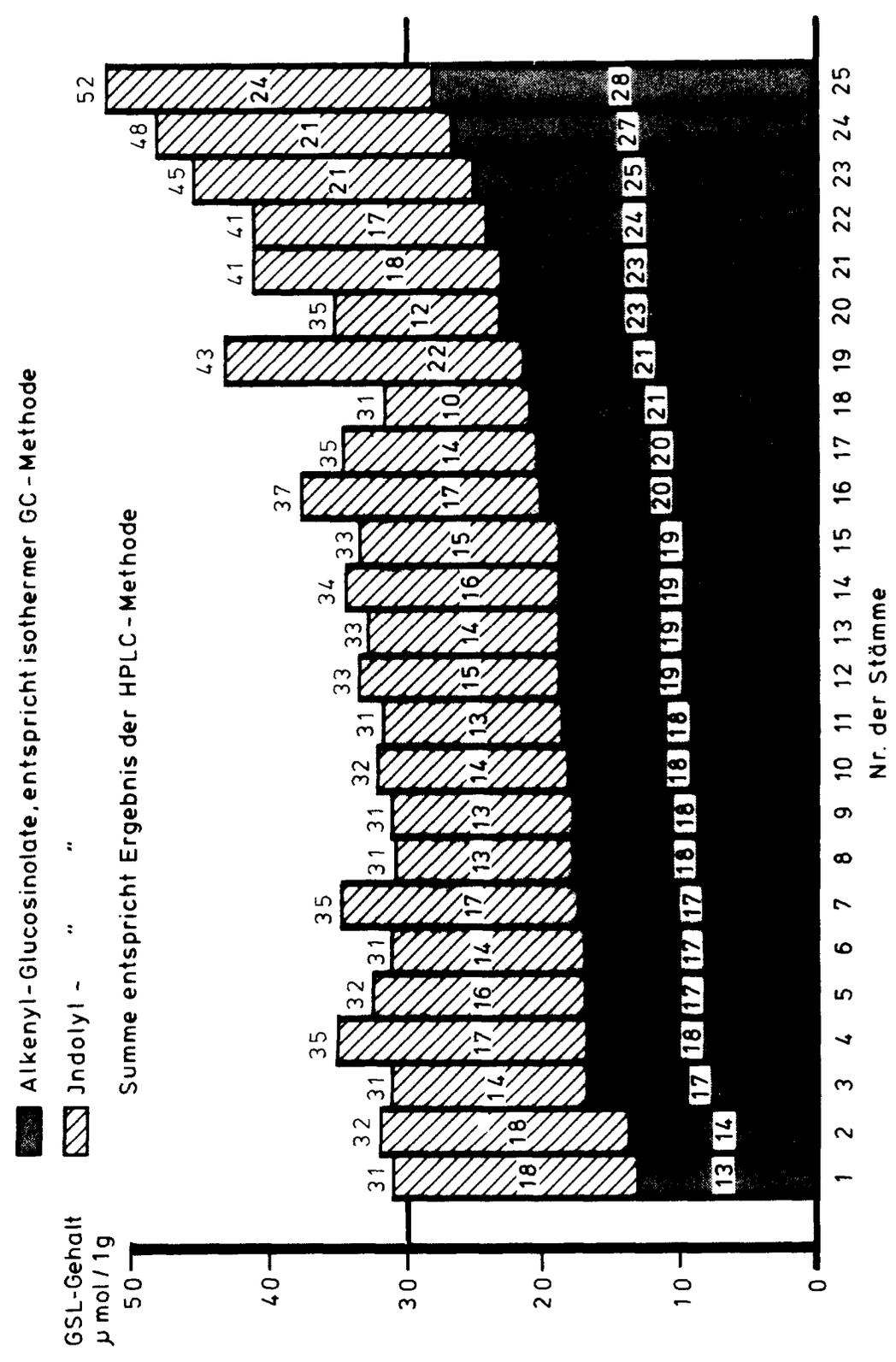


Abb. 3 - Alkenyl-GSL-Gehalte im Nachbau von 6 Winterrapssorten auf 3 Standorten

- Gehalte im Saatgut <math>< 20 \mu\text{mol} / 1\text{g}</math> fettfreie TM -

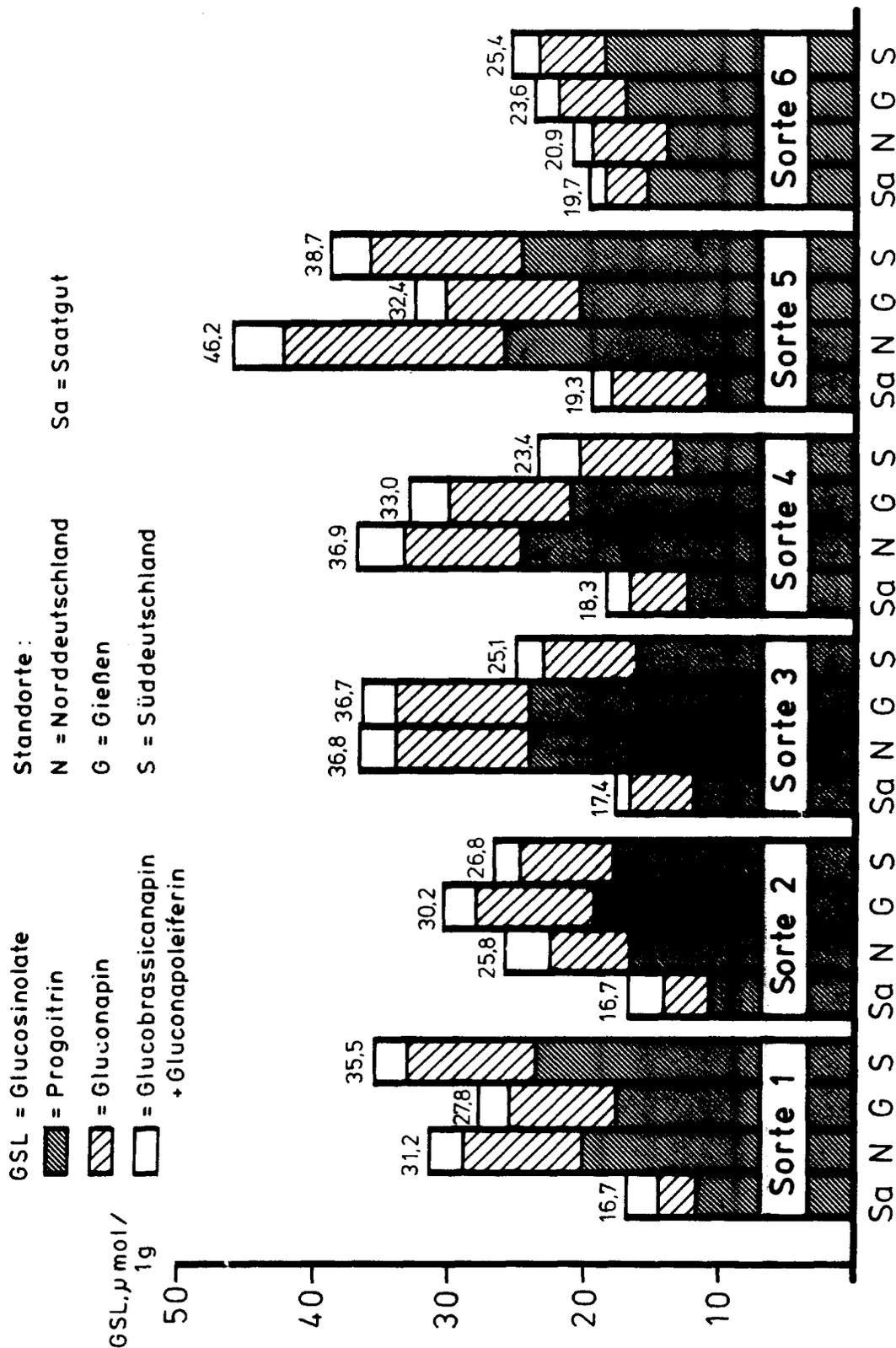
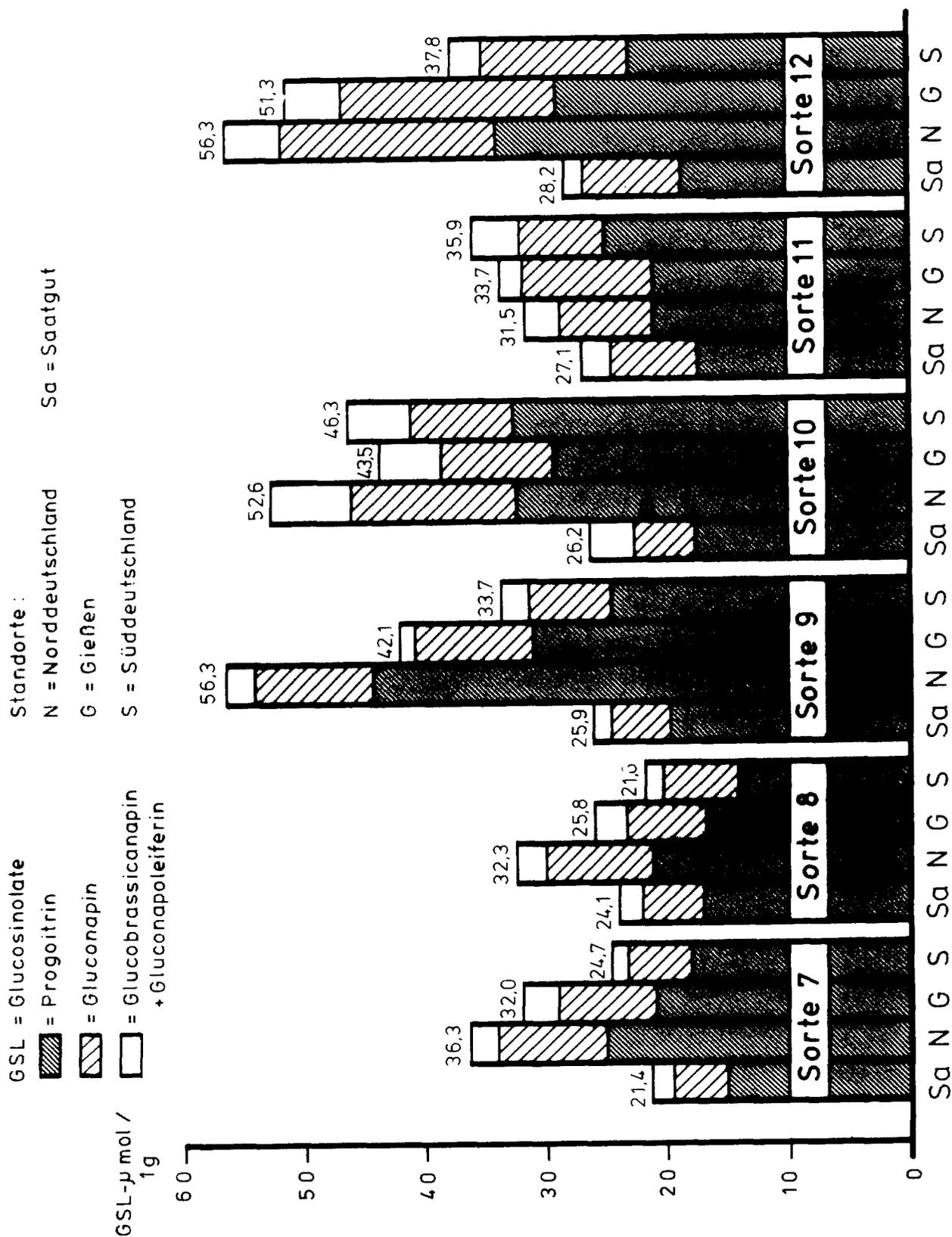


Abb. 4 - Alkenyl-GSL-Gehalte im Nachbau von 6 Winterrapportarten auf 3 Standorten

- Gehalte im Saatgut 20-30 µmol / 1g fettfreie TM -



Von sechs Sorten mit GSL-Gehalten zwischen 16,7 und 19,7 $\mu\text{mol}/1\text{ g}$ schwanken die GSL-Gehalte des Nachbaues in Abhängigkeit vom Standort zwischen 20,9 und 46,2 μmol . Dabei werden Wechselwirkungen zwischen Sorten und Standort sichtbar, indem die Sorten 1 und 6 auf dem Standort Süddeutschland die höchsten GSL-Gehalte ausweisen, während die Sorten 3 und 4 in Süddeutschland mit Abstand am niedrigsten liegen.

Die Sorten 7 bis 12, mit GSL-Gehalten von 20 bis 30 μmol im Saatgut, verhalten sich ähnlich wie die Sorten 1 bis 6, jedoch mit der eindeutigen Tendenz, dass bei vier Sorten die Gehalte in Norddeutschland am höchsten liegen, in Giessen einen mittleren Wert aufweisen und in Süddeutschland mit Abstand am niedrigsten sind.

Zusammenfassung

Durch Anwendung der HPLC-Methode konnte nachgewiesen werden, dass in GSL-armen Rapsorten die Anteile der Indolyl-GSLe stark zunehmen und höhere Werte als die Alkenyl-GSLe erreichen können.

Bei 25 Rapsstämmen, die nach isothermer Gaschromatographie GSL-Gehalte zwischen 13 und 28 μmol aufwiesen, lagen nach der HPLC-Methode die Gesamt-GSL-Gehalte ausnahmslos über der in Deutschland für 00-Saatgut eingeführten Grenze von 30 μmol Gesamt-GSL/1 g fettfreier Trockenmasse.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus isothermer GC und der Palladium Methode ergaben nur bei hohen GSL-Gehalten befriedigende Korrelationen.

Die Untersuchungen von Saatgut und dem Nachbau auf 3 Standorten in der BR-Deutschland ergaben, dass die Höhe des GSL-Gehaltes sehr stark durch den Anbauort beeinflusst werden kann.

Nach den vorliegenden Ergebnissen kann eine Obergrenze für den GSL-Gehalt in Saatgut und Konsumware u.E. erst dann festgelegt werden, wenn verbindliche Analysemethoden vorhanden sind und wenn umfassendere Erkenntnisse über den Umwelteinfluss auf den Glucosinolatgehalt vorliegen.

Literatur

1. SPINKS, E.A., SONES, K. & G.R. FENWICK, 1984 :
The quantitative analysis of glucosinolates in cruciferous vegetables, oilseeds and forage crops using high performance liquid chromatography. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 86, 228-231.
2. MINCHINTON, I.R., J. SANG, D. BURKE & R.J.W. TRUSCOTT, 1982 :
Separation of desulphoglucosinolates by reversed phase high-performance liquid chromatography. *J. of Chromatography* 247, 141-148.
3. THIES, W., 1976 :
Quantitative gas liquid chromatography of glucosinolates on a microliter scale. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 78, 231-234.
4. THIES, W., 1982 :
Complex-formation between glucosinolates and tetrachloropalladate (II) and its utilization in plant breeding. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 84, 338-342.

Anschrift des Autors :

Priv.-Dozent Dr. R. MARQUARD
Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung I
Ludwigstrasse 23, D-6300 Giessen
BR-Deutschland