

Einfluss der Silierung auf den Gehalt an Pyrrolizidinalkaloiden von *Senecio jacobaea* in Abhängigkeit vom *Senecio*gehalt im Siliergut

C. Berendonk und K. Hünting

Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen
LZ Haus Riswick, Elsenpass 5, 47533 Kleve
clara.berendonk@lwk.nrw.de

Einleitung und Problemstellung

Senecio jacobaea L. enthält giftige Pyrrolizidinalkaloide (Cheeke, P. R. *et al.*, 1985 und Cheeke, P. R., 1988). In Untersuchungen von Berendonk *et al.* (2010) wurden in Nordrhein-Westfalen Gehalte von bis zu 2057 µg/g in der Trockenmasse gemessen. Erntegut mit diesen hohen Gehalten ist nicht zur Verfütterung geeignet. Besonders empfindlich reagieren Pferde (Garret *et al.*, 1984). In pferdehaltenden Betrieben ist die derzeit starke Ausbreitung von *S. jacobaea* deshalb ein gravierendes Problem und wirft die Frage auf, inwieweit die Pyrrolizidinalkaloide (PAs) auch nach der Konservierung erhalten bleiben. Nur wenige Arbeiten wie Candrian *et al.* (1984) befassen sich mit dem Einfluss der Futterkonservierung auf den Abbau der PAs. In eigenen Untersuchungen wurden die PAs durch den Prozess der Heutrocknung nur geringfügig abgebaut, während die PAs nach dem Prozess der Silierung in älteren Pflanzen merklich reduziert waren (Berendonk *et al.*, 2010). Dies spricht dafür, dass der Abbau von der Intensität der enzymatischen Aktivität abhängt. Mit den vorliegenden Untersuchungen sollte geprüft werden, welchen Einfluss der *Senecio*anteil in der Silage auf den Abbau der PAs während des Silierprozesses hat.

Material und Methoden

Zur Herstellung der *S. jacobaea* – Grasmischung wurde im Sommer 2010 ein Reinbestand aus *Lolium perenne* im Blattstadium geerntet. Die Ernte von *S. jacobaea* erfolgte im Stadium der Vollblüte. Das Pflanzenmaterial von beiden Arten wurde auf 40 % Trockensubstanzgehalt vorgewelkt, gehäckselt und hieraus Mischungen in acht unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit 0%, 1 %, 5%, 10 %, 25 %, 50%, 75% und 100 % *S. jacobaea* hergestellt. Mit diesem Material wurde ein Silierversuch in Anlehnung an die DLG-Richtlinie zur Prüfung von Siliermitteln (DLG, 2000) über 90 Tage in 0,5 l Laborsilos in dreifacher

Wiederholung durchgeführt. Zur Beurteilung des Siliererfolges wurde beim Öffnen der Gläser der pH-Wert gemessen. Die Silageproben wurden im pharmazeutischen Institut der Universität Bonn anschließend getrocknet und auf den Gehalt an PAs untersucht (Gaschromatographisch-massenspektroskopische Methode, Beccera *et al.*, 2011). Eine weitere Probe des Ausgangsmaterials wurde unmittelbar nach der Ernte als Kontrollprobe tiefgefroren, anschließend wie die Silagen bei 60 °C getrocknet und auf den Gehalt an PAs analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

Das analysierte Material von *S. jacobaea* erreichte im Ausgangszustand mit einen PA-Gehalt von 487,5 µg PA/g TM zwar einen vergleichsweise nur mittel bis niedrigen Gehalt, wies aber in der Zusammensetzung der analysierten PAs dennoch ein typisches PAmuster auf (Tabelle 1 und Abb. 1).

Tab. 1: Einfluss des Anteils von *S. jacobaea* in den Silagen auf pH-Wert, Trockensubstanzgehalt und Gesamtgehalt an PAs in der Silage und Vergleich mit dem PA-Gehalt im Ausgangsmaterial

Anteil von <i>S. jac.</i> in der Silage	Silagekennwerte		PA-Gehalt in dem Senecio-Grasgemenge		
	pH-Wert	% TS	in der Silage		im Ausgangsmaterial
			µg PA/g TM	SD	µg PA/g TM
0%	3,9	41,7	-	-	-
1%	4,0	39,9	4,6	3,3	4,9
5%	3,9	43,8	16,2	3,1	24,4
10%	3,8	43,0	44,2	6,9	48,8
25%	3,9	40,5	75,1	32,8	121,9
50%	3,9	39,8	159,7	39,2	243,8
75%	3,9	38,6	194,7	7,1	365,7
100%	3,9	36,4	494,8	133,6	487,5
Mittel	3,9	40,4			
Ausgangsmaterial:					487,5

Anders als bei Untersuchungen aus dem Jahr 2008 (Berendonk *et al.*, 2010) und Untersuchungen von Candrian *et al.* (1984) blieben die PA-Gehalte gerade in der Proben mit 100% Anteil an *S. jacobaea* stabil, während bei den Proben mit 75, 50, 25 und 5 % *S. jacobaea* eine deutliche Reduktion auftrat. Eine von Candrian *et al.* (1984) beobachtete Interaktion von Abbauraten und *Seneciokonzentration* der Silage konnte mit den vorliegenden Ergebnissen somit nicht belegt werden. Im vorliegenden Versuch führte offensichtlich eine rasche pH-Wert-Absenkung, die aus dem niedrigen pH-Wert von 3,9 in allen Silagen abgeleitet werden muss, auch bei der Silage aus 100 % *S. jacobaea* zu einer mehr oder weniger frühzeitigen Unterbindung enzymatischer Abbauprozesse. Im Mittel aller Silagen

entsprach der Abbau von 487,5 auf 371,8 $\mu\text{g PA/g TM}$, einem Abbau um 24 %, der aber von einer großen Varianz gekennzeichnet war. Abb. 1 zeigt, dass die Konzentration der verschiedenen PAs unterschiedlich durch die Silierung verändert wird. Bei den Silagen, bei denen ein gewisser Abbau der Gesamtkonzentration stattfand, traf dieser offensichtlich besonders die PAs Integerrimine, Seneciophylline, Senecionine, während Jacoline und Jacoline anscheinend weniger angegriffen wurden. In Arbeiten von Bull *et al.* (1968), Culvenor *et al.* (1976) und Mattocks (1986) ist belegt, dass die PAs durch Hydrolyse mit unspezifischen Esterasen in nicht toxische Necine und Necinsäuren abgebaut werden können. Wiedenfeld *et al.* (2008) zeigen, dass die makrozyklischen Diester-Pyrrolizidinalkaloide Integerrimine, Seneciophylline und Senecionine über eine leichter hydrolysierbare Esterbindung an der C7-Position verfügen, während die übrigen, in *S. jacobaea* verstärkt vorkommenden Pyrrolizidinalkaloide durch fehlende Doppelbindung an C7 weniger hydrolysierbar sind. Das kann erklären, dass Sie in Ihrer Struktur auch während des Konservierungsprozesses länger stabil bleiben.

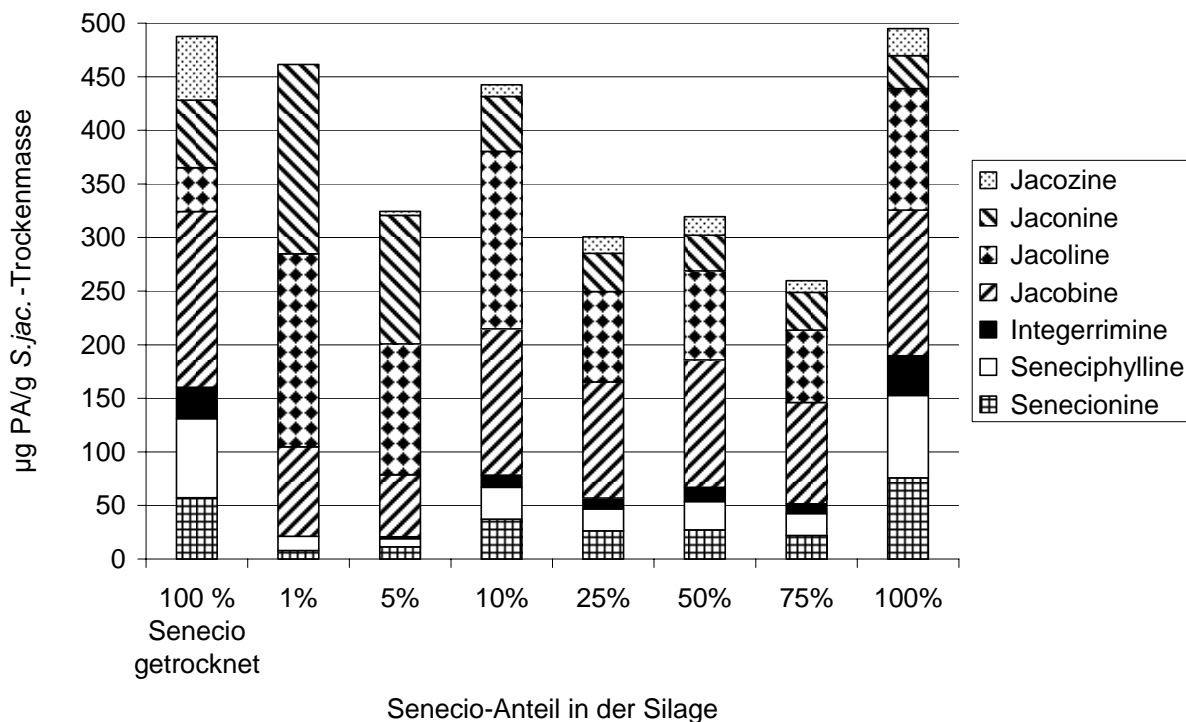


Abb. 1: Einfluss der Silierung auf die Pyrrolizidinalkaloidgehalte ($\mu\text{g PA/g TM}$) der *Senecio jacobaea*-Komponente in den *Senecio*-Grasgemengen in Abhängigkeit vom Gehalt an *S. jac.* in den Silagen

Schlussfolgerung:

- Die PA-gehalte der *Seneciokomponente* wurden im Mittel aller geprüften Silagen um 24 % reduziert mit einer großen Variation zwischen den Prüfgliedern.
- Es konnte kein Einfluss der Seneciokonzentration auf die Abbaurate festgestellt werden, ggf. eine Folge der insgesamt sehr günstigen Silierbedingungen.
- Unterschiede in den Abbauraten der sieben verschiedenen PAs können z.T. durch unterschiedliche chemische Bindung der makrozyklischen Diester-PAs erklärt werden. Besonders stabil erwiesen sich Jacoline und Jacoine, die oft in größerem Anteil in *Senecio jacobaea* vorkommen.

Literatur

- BECCERA, J., KUSCHAK, M., BERENDONK, C., HÜNTING, K., WIESE, M., WIEDENFELD, H. (2011): Degradation of Toxic Pyrrolizidine Alkaloids from *Senecio jacobaea* in Silage. *Food Additives & Contaminants*, im Druck
- BERENDONK, C., CERFF, D., HÜNTING, K., WIEDENFELD, H., BECCERA, J., KUSCHAK, M. (2010): Pyrrolizidine alkaloid level in *Senecio jacobaea* and *Senecio erraticus* - the effect of plant organ and forage conservation. In: *Proceedings of the 23rd General Meeting of the Europ. Grassl. Fed. "Grassland in a Changing World"*, Kiel, Germany. 15, 669-671.
- Bull L.B., CULVENOR C.C.J. AND DICK A.T. (1968): The pyrrolizidine alkaloids. Amsterdam, *North Holland Publishing Co.*
- CANDRIAN U., LÜTHY J., SCHMID P., SCHLATTER CH. AND GALLASZ E. (1984): Stability of pyrrolizidine alkaloids in hay and silage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32, 935-937.
- CHEEKE, 1988: Toxicity and Metabolism of Pyrrolizidine Alkaloids. *Journal of Animal Science* 66, 2343-2350.
- CHEEKE, P.R., SHULL, L. R., 1985: Natural Toxicants in Feeds and Poisonous Plants. *AVI Publishing Co.*, Westport, CT.
- CULVENOR C.C.J., EDGAR J.A., JAGO M.V., OUTERIDGE A., PETERSON J.E. AND SMITH L.W. (1976): Hepato- and pneumotoxicity of pyrrolizidine alkaloids and derivatives in relation to molecular structure. *Chemico-Biological Interaction* 12, 299-324.
- DLG (2000): Richtlinie zur Prüfung von Siliermitteln auf DLG-Gütezeichenfähigkeit, Frankfurt a.M.
- GARRET, B. J., HOLTAN, D. W., CHEEKE, P.R., SCHMITZ, J. A., ROGERS, Q. R. (1984) :Effects of dietary supplementation with butylated hydroxyanisole, cysteine, and vitamins B on tansy ragwort (*Senecio jacobaea*) toxicosis in ponies. *American Journal of Veterinary Research* 45, 459.
- MATTOCKS, A.R. (1986): Chemistry and toxicology of pyrrolizidine alkaloids. *Academic Express*, London, New York, 393 pp.
- WIEDENFELD, H. ROEDER, E., BOURAUDEL, T., EDGAR, J. (2008): Pyrrolizidine Alkaloids: Structure and Toxicity: *V&R unipress, Bonn University Press*. ISBN 978-3-89971-426-5.