

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION VOOR VEE- VOEDERONDERZOEK WAGENINGEN.

Het voorkomen van melkzure zouten in olie-zaden

DOOR

DR. IR. G. B. VAN KAMPEN.

(Ingezonden 16 Februari 1926).

Bij een onderzoek naar de chemische samenstelling van vergiftige beukenotenkoek ¹⁾ heb ik gevonden dat in de beukenoten eene vrij belangrijke hoeveelheid melkzuur voorkomt en wel in den vorm van het magnesiumzout: $(C_3H_5O_2)_2Mg + 3H_2O$. Het hieruit afgescheiden melkzuur is inactief.

Voor zoover dit uit de literatuur blijkt is de aanwezigheid van melkzuur slechts in enkele planten bekend, nl. in opium ²⁾; in geringe hoeveelheid naast appelzuur in *Tamarindus indica* L. ³⁾; als magnesiumzout in duizendguldenkruid (*Erythraea Centaurium*) ⁴⁾; in de bladeren van de framboos (*Rubus Idaeus*) ⁵⁾ en in die van de braam (*Rubus fruticosus*) ⁶⁾.

Nu mag het zeker merkwaardig genoemd worden dat ik, bij pogingen die ik gedaan heb om iets naders te weten te komen omtrent de chemische samenstelling van eene partij schadelijk katoenzaadmeel zoowel als van sojameel dat de beruchte zg. „Brabantsche ziekte” had veroorzaakt, en in het katoenzaadmeel en in het sojameel de aanwezigheid van melkzuur, zooals hieronder nader zal worden beschreven, heb geconstateerd. Dit zuur komt dus meer algemeen voor dan tot nu toe bekend was en het schijnt van belang na te gaan of het melkzuur in meerdere olie-zaden, waarvan de resten, achterblijvende na persing of extractie, als veevoeder gebruikt worden, aanwezig is.

1) Diss. Delft, 1925.

2) WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 1911, 238.

3) l.c. 831.

4) HABERMANN, Chem. Ztg. 1906, 30, 40.

5) FRANZEN, HARTWIG en STERN. Zeitschr. f. physiol. Chem. 115, 1921, 270.

6) FRANZEN, HARTWIG en KEYSSNER. Zeitschr. f. physiol. Chem. 116, 1921, 166.

2083561

Katoenzaadmeel.

Nadeelige gevolgen van katoenzaadmeel-voeding zijn geen ongevoelen verschijnsel en voornamelijk Amerikaansche onderzoekers hebben getracht de oorzaak van die schadelijke werking tot klaarheid te brengen. Daarbij heeft veel verschil van meening geheerscht.

De onderzoekingen daaromtrent van WITHERS en CARRUTH ¹⁾ hebben echter met vrij groot zekerheid aangetoond dat in het algemeen een in het katoenzaad voorkomende stof, door MARCHLEWSKI ²⁾ gossypol genoemd, voor de vergiftige werking aansprakelijk te achten is. SCHWARTZE en ALSBERG ³⁾ hebben aangetoond dat het gehalte aan gossypol in verschillende soorten van katoenzaad zeer aan schommeling onderhevig is. De door hen onderzochte meelen bevatten van 0,4 tot 1,2% gossypol. Deze waarneming is in overeenstemming met het in de praktijk bekende feit, dat verschillende katoenzaadmeelen een verschillende graad van vergiftigheid bezitten kunnen.

Het lag dus voor de hand om het aan het Rijkslandbouwproefstation ontvangen schadelijk katoenzaadmeel eerst op de aanwezigheid van gossypol te onderzoeken. Dit deed ik volgens de modificatie van SCHWARTZE en ALSBERG van de anilinemethode van CARRUTH, waarbij aan het in petroleumaether opgeloste residu van het aetherextract, aniline wordt toegevoegd. Bij aanwezigheid van gossypol scheidt deze stof zich in den vorm van de anilineverbinding uit de vetoplossing af. Het kan in dezen vorm afgefiltreerd en gewogen worden.

Reeds CARRUTH ⁴⁾ heeft waargenomen dat bij toepassing van deze methode in verschillende gevallen geen neerslag optreedt, zoodat dan mag worden aangenomen dat in het meel zeer weinig of geen gossypol aanwezig is.

Ook bij het door mij onderzochte katoenzaadmeel was geen afscheiding van gossypol in den vorm van de anilineverbinding waar te nemen, terwijl het bedoelde meel zonder twijfel schadelijke eigenschappen had. Daarentegen gelukte het mij wél uit verschillende restanten van monsters katoenzaadmeel, waarover geen klachten waren vernomen, volgens genoemde methode gossypol af te scheiden.

Uit deze waarneming volgt dat er bij het door mij onderzochte katoenzaadmeel eene andere oorzaak dan de aanwezigheid van gossypol voor de vergiftigheid moet bestaan en dat dus de uitspraak van WITHERS en CARRUTH, dat de uitslag van de gevoeding van katoenzaadmeel nauwkeurig vooruit voorspeld kan worden, al naar gelang het chemisch onderzoek de aan- of afwezigheid van gossypol aantoonst, in zijn algemeenheid niet juist is.

1) Gossypol, the toxic substance in cottonseed. Journ. of agr. res. Vol. V, 1915, n^o. 7, 261. Vol. XII, 1918, n^o. 2, 83.

2) Gossypol, ein Bestandtheil der Baumwollsamensamen. Journ. f. prakt. Chem. 60, 1899, 84.

3) Quantitative variation of gossypol and its relation to the oil content of cottonseed. Journ. of agr. res. Vol. 25, 1923, 285.

4) Methods for approximating the relative toxicity of cottonseed products. The Journ. of biol. chem. 32, 1917, 87.

Zoekende naar de aanwezigheid van organische zuren op overeenkomstige wijze als dit door mij bij de vergiftige beukennotenkoek gedaan was, trof mij het optreden van microchemische melkzuurreacties met cobaltacetaat en met zinkcarbonaat in het filtraat dat achterbleef, wanneer de waterige extracten van het katoenzaadmeel, na zuivering met loodacetaat, met phosphorwolframzuur ten behoeve van het onderzoek op organische basen, waren neergeslagen.

Het vloeibare zuur, verkregen door uitschudden met aether van het filtraat, waaruit de overmaat van phosphorwolframzuur verwijderd was, gaf een zinkzout met de volgende analyse:

gevonden :	berekend voor $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$:
H_2O { 18,21 %	H_2O 18,16 %
{ 18,23 %	
ZnO { 26,94 %	ZnO 27,37 %
{ 27,31 %	
H 5,23 %	H 5,38 %
C 24,16 %	C 24,21 %

Daarmede is dus de aanwezigheid van melkzuur in het katoenzaadmeel aangetoond. Dit melkzuur is inactief.

Sojameel.

In de laatste jaren heeft zich, voornamelijk in het Zuiden van ons land, onder het vee eene ziekte voorgedaan, bekend als de Brabantsche veeziekte, die wordt toegeschreven aan het voederen met bepaalde soorten sojameel.

Bij het chemisch onderzoek van sojameel dat deze ziekte had veroorzaakt heb ik van eenvoudig samengestelde organische basen alleen choline kunnen aantoonen en men mag wel aannemen, zooals ik bij het onderzoek der beukennotenkoek nog nader heb toegelicht, dat dit bestanddeel voor eene nadeelige werking niet aansprakelijk gesteld kan worden.

Het onderzochte sojameel was een geëxtraheerd meel, dat nog 0,4 % vet bevatte.

Het waterige extract, dat een zure reactie bezat, werd na toevoeging van eene voldoende hoeveelheid loodacetaat, filtreeren en verwijderen van het lood met H_2S , zoover ingedampt dat de vloeistof stroopachtig begon te worden. De vloeistof werd daarna bij lage temperatuur eenigen tijd aan zichzelf overgelaten waarna zich daaruit een kristallijne stof had afgezet. Deze kleverige kristalbrij werd op een zuigfilter zoo goed mogelijk van moederloog bevrijd. Daarna heb ik de massa met een weinig gedestilleerd water aangeroerd, de kristallen laten bezinken en opnieuw op een zuigfilter afgefiltreerd. Door deze bewerking waren zij veel lichter van kleur geworden. Ten slotte werden zij enkele keeren uit water omgekristalliseerd.

Er blijkt hier een magnesiumzout aanwezig te zijn; de bepalingen van de gehalten aan H_2O en aan MgO komen zeer goed overeen met de berekende gehalten van deze bestanddeelen in het magnesiumlactaat, zooals uit onderstaande cijfers blijkt:

gevonden:	berekend voor $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$:
H_2O 21,08 %	H_2O 21,06 %
MgO 15,71 %	MgO 15,72 %

De waterige oplossing, met zwavelzuur zuur gemaakt, geeft na uitschudden met aether en afdestilleeren van deze laatste een kleurloze stroop waarin melkzuurreacties optreden.

Microscopisch zijn de kristallen van het Mg -zout geheel gelijk aan die van het magnesiumlactaat, dat door mij uit de beukenotenkoek is geïsoleerd.

Ik meen hiermede met voldoende zekerheid te hebben aangetoond dat ook in de sojaboonen melkzuur aanwezig is.

Opvallend is de overeenkomst in bindingsvorm van het melkzuur in de beukenoten en in de sojaboonen, terwijl, zooals boven reeds vermeld is, door HABERMANN het melkzuur in het duizendguldenkruid eveneens in den vorm van het magnesiumzout is aangetroffen.

Het is mij tot heden nog niet mogen gelukken uit te maken in welken vorm het melkzuur in het katoenzaad voorkomt, aangezien de uit het katoenzaadmeel verkregen extracten bij indampen min of meer gelatineus worden, hetgeen het tot kristallisatie brengen ervan belet.

The presence of lactates in oil-seeds.

A summary of the foregoing pages.

In the course of an investigation after the chemical composition of poisonous beechnutcake, I showed that lactic acid is present in beechnuts, more particularly as a magnesiumsalt: $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$.

Recently searching for the poisonous agent in cottonseedmeal and soybeanmeal, the feeding of which had proved harmful to cattle, I was able to prove that the inactive lactic acid, α -oxy-propionic acid, is also present in these feedingstuffs and so far as soybeanmeal is concerned, as the magnesiumsalt.

As to the cottonseedmeal, I did not succeed as yet in finding with which base the lactic acid is combined.
