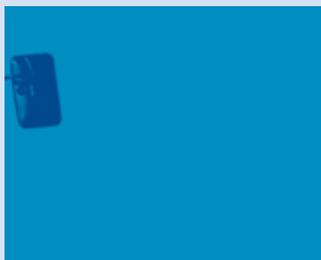


Rapsprotein in der Humanernährung



Copyright © UFOP 2007
Union zur Förderung
von Öl- und Proteinpflanzen e. V.
Claire-Waldoff-Straße 7 • 10117 Berlin

ISSN 1430-0362
ISBN 978-3-938886-04-8

Schutzgebühr 5,- Euro

Heft 32

UFOP-Schriften

Rapsprotein in der Humanernährung

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Nutzung von Rapsprotein in der Humanernährung Christian A.Barth und Cornelia C. Metges	1
Verarbeitung von Rapssaat - Eigenschaften und Gewinnung von Proteinen Dr. Jens-Peter Krause, Prof. em. Dr. Jürgen Kroll, PD Dr. Harshad M. Rawel	11

Vorwort

In den 70er und 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts haben Pflanzenzüchtung und praktischer Anbau die Voraussetzungen für den breiten Einsatz von Rapspeiseöl in der Humanernährung sowie von Rapsfuttermitteln in der Tierernährung geschaffen. Darüber hinaus konnte in den letzten 15 Jahren in einer sehr dynamischen Entwicklung in Form von Biodiesel und Pflanzenölkraftstoff ein weiterer bedeutender Absatzmarkt für heimisches Rapsöl geschaffen werden.

Mit diesen Meilensteinen haben Wissenschaft und Praxis Vorgaben gemacht, die uns auch in der Zukunft bei Neuerungen für die Nutzung der Rapssaat als ermutigendes Beispiel dienen sollten.

Rapssaat ist eine wertvolle pflanzliche Eiweißquelle, die bislang nicht für die menschliche Ernährung genutzt wird. Dabei ist die biologische Wertigkeit des Rapsproteins sehr hoch, denn es enthält viele lebensnotwendige Aminosäuren in einer sehr günstigen Kombination.

Die im BMBF-Projekt „NAPUS 2000“ in Deutschland sowie in weiteren Forschungsvorhaben weltweit begonnenen Versuche, das Protein der Rapssaat über technologische Spezialanwendungen hinaus für die menschliche Ernährung zu erschließen, verdienen große Aufmerksamkeit. Eine künftige Ausweitung der Einsatzmöglichkeiten der wichtigsten heimischen Ölsaaten in höherwertigen Anwendungen eröffnet für Züchtung und Anbau in Deutschland die Option auf neue Möglichkeiten der Wertschöpfung. Gleichzeitig ist anzuerkennen, dass zahlreiche weitere pflanzenzüchterische, technologische sowie lebensmittelrechtliche Herausforderungen zu meistern sind, um letztendlich Rapsprotein in Form von Isolaten oder Konzentraten für den menschlichen Verzehr nutzbar zu gestalten.

Mit der Vorlage dieser Ausgabe der UFOP-Schriften, die bisherige Arbeiten zur Gewinnung von Rapsprotein aus den Jahren 1990 bis 2007 zusammenfasst und so einen aktuellen Überblick zum Stand der Forschungen hinsichtlich dem Einsatz in der Humanernährung gibt, verbinde ich die Anregung neuer Denkanstöße für die Wissenschaft sowie allen an der Ölsaatenbranche Beteiligten.



Dr. Klaus Kliem, Juni 2007

Vorsitzender der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V.

Nutzung von Rapsprotein in der Humanernährung

Christian A Barth¹ und Cornelia C Metges²

¹ Institut für Ernährungswissenschaft, Universität Potsdam 14558 Nuthetal

² Forschungsinstitut für Landwirtschaftliche Nutztiere, 18196 Dummerstorf

Gegenwärtiger Stand

Rapssaat enthält rund 200 g Rohprotein/1000g Trockenmasse. Stellt man in Rechnung, dass im Jahr 2010 in Deutschland allein mit einer Ernte von 6.500.000 t Raps gerechnet wird, ergibt sich ein erhebliches Potenzial für die Ernährung von Tier und Mensch. In der Tierernährung wird dieses Potenzial bereits in erheblichem Ausmaß genutzt (Kracht *et al.*, 2004; Schoene und Schuhmann, 2005; Weiß, 2006). Einer Nutzung in der menschlichen Ernährung stehen jedoch bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt störende Begleitsubstanzen der Rapssaat im Wege, die Verdaulichkeit, Struktur (Aminosäureseitenketten) und Sensorik von Rapsprotein beeinträchtigen. Zu diesen störenden Substanzen gehören Schalenreste, sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe wie Glucosinolate und Phenolsäuren sowie Faserstoffe, wie Zellulose, Pektine und Hemizellulose (Krause *et al.* 2006).

Im März 2006 hat UFOP in Hannover eine Bestandsaufnahme über die Möglichkeiten der Nutzung von Rapsprotein in der Humanernährung vorgenommen. An Vorkenntnissen lagen zu dem Zeitpunkt die viel versprechenden Arbeiten aus dem BMBF-Projekt NAPUS 2000 (Leckband *et al.*, 2002) und Patentveröffentlichungen der Firma Burcon/ADM vor. Bei NAPUS 2000 hatten die Arbeiten ein Proteinkonzentrat erbracht, das aus Rapsschrot gewonnen und Fleischprodukten zugesetzt worden war.

Mehrere Mitteilungen auf dem 12. Internationalen Rapskongress in Wuhan/China vom 26. bis 30.03.2007 haben dem Thema nun neue Aktualität verliehen.

Nahrungseiweiße erfüllen im Stoffwechsel die Aufgabe, den Bedarf an unentbehrlichen (essenziellen) und entbehrlichen (nicht-essenziellen) Aminosäuren sowie Stickstoff zu decken. Bei der Bewertung von Proteinen spielen auch die Vorläuferfunktionen von Aminosäuren bei der Synthese von Hormonen und metabolisch aktiven Substanzen sowie die bei einigen pflanzlichen Proteinen beobachteten Wirkungen auf den Fettstoffwechsel eine Rolle. So gesteht die Food

and Drug Administration der USA dem Sojaprotein eine Blutcholesterin senkende Wirkung als „Health Claim“ zu.

Der biologische Wert von Rapsprotein

Werden die Stoffwechselwirkungen von Rapsschrot, einer mit Hexan-Extraktion von Fett befreiten Präparation mit rund 35 - 40% Rohprotein im Standardassay geprüft, so lässt sich ein erheblicher biologischer Wert des Rapsproteins feststellen. Wachstum und Stickstoffgleichgewicht lassen sich mit solch einer Diät bei schnell wachsende jungen sowie bei ausgewachsenen Ratten aufrechterhalten (Abbildung 1).

Es zeigt sich aber auch, dass Wachstum und Stickstoffretention unter Rapsprotein nicht ganz so positiv verlaufen wie unter Sojaprotein oder dem Standardprotein Casein. Die Autoren dieser Untersuchung führen als Ursache hierfür eine Limitierung essenzieller Aminosäuren im Rapsprotein an. In der Tierernährung werden deshalb auch isolierte essenzielle Aminosäuren der Ration zugefügt, wenn Rapsprotein eingesetzt wird. Eine zweite Erklärung könnte in der Verringerung der Verdaulichkeit des Rapsproteins durch Lignin oder andere Faserstoffe liegen (s.u.). In Untersuchungen an Schweinen konnte daher gezeigt werden, dass die Verdaulichkeit von Energie und Protein von Rapsschrot enthaltenden Rationen durch den Zusatz von Nicht-Stärke-Polysaccharid und -Oligosaccharid spaltenden Enzymen (u.a. Xylanase, Glucanase, Pectinase, Cellulase) gesteigert werden konnte (Hoare *et al.*, 2003; Omogbenigun *et al.*, 2004). Schließlich führt auch der Bittergeschmack durch Glucosinolate dazu, dass der Einsatz von Rapsschrot in Schweinerationen je nach Rapskultivar zwischen 6 bis 30 % beschränkt werden muss (King *et al.*, 2001; Brand *et al.*, 2001; Weiß, 2006).

Aminosäurezusammensetzung und Verdaulichkeit von Rapsprotein

Das Aminosäureprofil von Rapsschrot (Klockemann *et al.*, 1997; O'Mara *et al.*, 1997; Rozan *et al.*, 1997) und Rapspresskuchen (Partanen, 2001) ist mehrfach analysiert worden (Tabelle 1). Bei der Würdigung dieser Angaben sollte man im Auge behalten, dass in diesen Präparationen durch Hitzeeinwirkung oder pH-Änderungen Schädigungen von Aminosäuren stattgefunden haben könnten, die vor der Analyse eingetreten sind. Ein Beleg hierfür findet sich bei Klockemann *et al.* (1997). Diese Autoren basieren ihre Abschätzung des PDCAAS auf dem Lysingehalt eines von ihnen selbst hergestellten Rapsschrot-Proteinisolats in Höhe

von 4,74 g/100 g und gelangen so zu einem Wert von 0,76 (basierend auf dem Referenzwert für 2 - 5 Jahre alte Kinder) mit der Angabe, dass Lysin die erstlimitierende Aminosäuren sei. Eine Schädigung des Lysins durch das Verfahren ließ sich zwar nicht direkt nachweisen, da ein erhöhter Lysinoalanin-Gehalt nicht beobachtet wurde. Wären die Autoren bei der Abschätzung von dem in der gleichen Arbeit veröffentlichten Wert des Rapsschrots in Höhe von 5,6 g Lysin/100 g ausgegangen, wären sie zu einem PDCAAS von 0,9 gelangt.

Rozaan *et al.* (1997) geben einen PDCAAS von 0,46 für Rapsschrot an (Casein zum Vergleich: 1,03).

Legt man die Referenzwerte für die Altersgruppe 12 Jahre und älter an, errechnen sich für alle Aminosäuren PDCAAS-Werte von 1,0 und mehr (Klockemann *et al.*, 1997). Dies bedeutet, dass Rapsprotein offensichtlich einen hinreichend großen biologischen Wert hat, um den Bedarf für alle Altersgruppen des Menschen außer Neugeborenen und Kleinkindern zu decken.

In diesem Zusammenhang sollte festgehalten werden, dass die Verdaulichkeitsmessungen für Rapsprotein immer vergleichsweise niedrige Werte ergeben haben. So beobachteten Kracht und Mitarbeiter beim Schwein eine scheinbare praecaecale Verdaulichkeit von 68 - 75% für Schrot aus ungeschälter Rapssaat und von 74 - 78% bei vorheriger Schälung, was ein deutlicher Hinweis auf eine Minderung der Verdaulichkeit durch Schaleninhaltsstoffe ist; für Soja geben die gleichen Autoren eine mittlere scheinbare Verdaulichkeit von 80 % an. Delange *et al.* (1998) konnten durch Enthülsen einen Anstieg des Rohproteingehalts feststellen. Drouliscos und Bowland (1969) beobachteten eine wahre Verdaulichkeit bei der Ratte von 79 %, die deutlich niedriger lag als die von Sojaprotein mit 90 %. Rozaan *et al.* (1997) geben für die wachsende Ratte eine wahre Verdaulichkeit von 55 % für Rapsschrot an, ein Wert der deutlich unter 72 % für Sojaweiß liegt.

Die bisher vorliegenden Daten legen nahe, dass der inhärente biologische Wert von Rapsprotein ausreichende bis gute Werte aufweist. Die Begleitsubstanzen des Rapssamens hingegen - wie Schaleninhaltsstoffe, Lignin und Faser - mindern möglicherweise die Verdaulichkeit und damit die Eigenschaften des Proteins, den Stickstoffhaushalt in einem optimalen Gleichgewicht zu halten. Zusätzlich ist nicht auszuschließen, dass durch technologische Verfahren Aminosäuren geschädigt werden. So beobachteten Krause *et al.* (2007), dass Abbauprodukte von Glucosinolaten kovalente Veränderungen und damit Schädigungen von Aminosäuren hervorriefen, die mit Minderung des biologischen Wertes einhergingen (Petzke *et al.*, 2005).

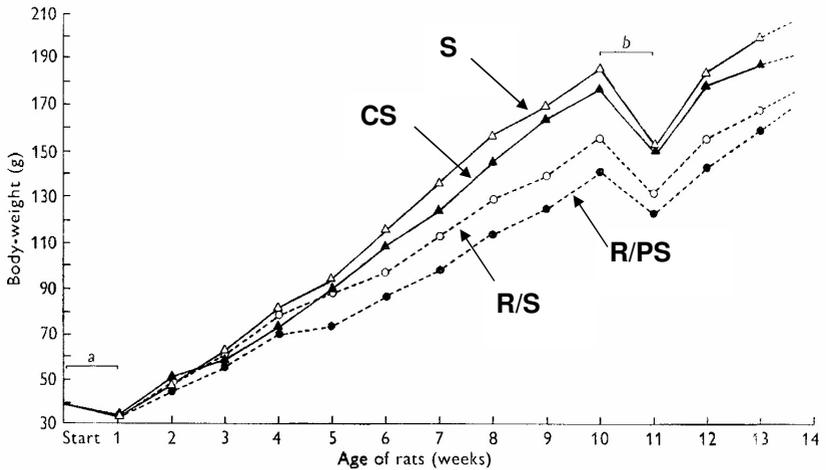


Fig. 1. Body-weight (g) gains of rats from weaning to maturity. The periods of protein-free feeding are indicated by *a* and *b* on the curve. $\triangle-\triangle$, SM diet; $\blacktriangle-\blacktriangle$, CS diet; $\circ-\circ$,

Abbildung 1: Wachstum von Ratten bei Fütterung von Soja- (S), Casein- (CS) und zwei Rapschrot-diäten (R/S solvent extracted; R/PS prepress solvent extracted). Standardbedingungen zur Erfassung von NPU und PER. (Drouliscos und Bowland, 1969)

Rapsprotein für die menschliche Ernährung

Eine Arbeitsgruppe am Institut National Agronomique Paris-Grignon hat die nach unserer Kenntnis weitestgehende Untersuchung zur Eignung von Rapsprotein für den Menschen vorgenommen. Tomé und Mitarbeiter haben N-15 markiertes Rapsproteinisolat mit einem Eiweißgehalt von 93 % an Versuchspersonen verabreicht. Durch Intubation mit einer 3-lumigen Sonde konnte die ileale Verdaulichkeit und durch Probennahmen von Plasma und Urin die postprandiale Stickstoffretention gemessen werden; die ileale Verdaulichkeit entspricht der praecaecalen Verdaulichkeit beim Schwein. Die ileale wahre Verdaulichkeit stellte sich mit 84 % als für ein pflanzliches Protein vergleichsweise niedrig heraus. Die postprandiale Netto-Proteinnutzung (NPPU), ein von Tomé entwickelter Wert für die Stickstoffretention belief sich auf 70,5 %, woraus ein biologischer Wert von 84 % errechnet wurde. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass Rapsprotein eine

erniedrigte Verdaulichkeit bei einem für den Menschen hohen biologischen Wert aufweist, der demjenigen von Milchprotein gleicht (Bos *et al.*, 2007).

Burcon, eine kanadische Firma hat sich durch mehrere Patente ein Verfahren schützen lassen, dass aus Rapssaat durch Salz/Wasserextraktion und Ultrafiltration zwei über 90 % reine Fraktionen erzeugt (Schweizer *et al.*, 2007). Ein „Supertein“ genanntes Produkt enthält vor allem Albumine der Napin-Fraktion. Es soll besonders reich an schwefelhaltigen Aminosäuren sein und besitzt Wasserlöslichkeit. Ein als „Puratein“ bezeichnetes Produkt besteht aus Globulinen der Cruciferinfraktion und hat emulgierende Eigenschaften. Über Verdaulichkeit und biologischen Wert dieser Fraktionen ist unseres Wissens bisher nichts veröffentlicht.

Tab. 1: Mittelwerte der Aminosäuregehalte in drei Rapsschroten (Klockemann *et al.*, 1997; O'Mara *et al.*, 1997; Rozan *et al.*, 1997) und einem Rapspresskuchen (Partanen *et al.*, 2001) unter Einbeziehung von Angaben von Weiß (2006). In Klammern: Minimal- und Maximalwert.

Aminosäure	Gehalt g / 100 g Aminosäuren
Met + Cys	4,16 (2,51-5,18)
Asp	7,55 (7,1-8,0)
Thr	4,55 (4,3-5,0)
Ser	4,47(4,17-4,81)
Glu	17,47 (16,4-19,2)
Gly	5,38 (5,1-5,7)
Ala	4,44 (3,85-4,9)
Val	4,63 (3,66-5,9)
Ileu	3,65 (2,82-4,4)
Leu	6,96 (6,4-7,8)
Tyr + Phe	6,55 (4,29-7,9)
His	3,01 2,57-3,67)
Lys	5,95 (5,6-6,83)
Arg	6,01 (5,38-6,45)
Pro	7,01 (5,8-9,4)
Trp	1,1 (0,89-1,3)

Sicherheit und Zulassung

Während die amerikanischen Hersteller dazu tendieren, den GRAS-Status für Rapsprotein zu erlangen, würde in Europa möglicherweise die Novel-Food-Verordnung greifen. Auf jeden Fall sollte für jede Präparation durch Fütterungsversuche gesichert werden, dass eine Interferenz mit der Nährstoffverfügbarkeit (durch Phytatreste z.B.) oder eine Beeinflussung der Schilddrüsenfunktion (durch Glucosinolate z.B.) ausgeschlossen ist.

Für das Rapsprotein Napin wurde in der Literatur auch eine allergene Wirkung beschrieben (Monsalve *et al.* 1997; Puumalainen *et al.* 2006). Vor einem Einsatz in der Humanernährung müsste dies sowie eine mögliche technologische Beseitigung des allergenen Proteins geprüft werden.

Zusammenfassung

1. Rapsschrot und Rapspresskuchen werden in der Ernährung von Nutztieren erfolgreich eingesetzt. Dies belegt, dass Rapsprotein einen erheblichen Beitrag zur Aufrechterhaltung des Stickstoffgleichgewichts von wachsenden und ausgewachsenen Tieren leisten kann.
2. Einer weiter reichenden Nutzung des Rapsproteins in der Tierernährung und einer Einführung in die Humanernährung stehen störende Begleitsubstanzen der Rapssaat im Wege. Zu diesen gehören phenolische Substanzen, Glucosinolate (Bittersubstanzen, strumigene Wirkstoffe) sowie potentiell allergene Proteinstrukturen (Napin) und Faserstoffe wie Zellulose, Hemizellulose, Pektine und Lignin.
3. Diese störenden Begleitsubstanzen führen nicht nur zu einer sensorischen Beeinträchtigung sondern sind sehr wahrscheinlich an der Minderung der Verdaulichkeit des Rapsproteins beteiligt. Die Schale der Rapssaat spielt hier eine besondere Rolle, da gezeigt wurde, dass die Verdaulichkeit von Präparationen, die nach Schälung gewonnen wurden anstieg. Ebenso zeigen Studien am Schwein, dass die Proteinverdaulichkeit durch Enzymzusätze zum Abbau von Nicht-Stärke-Polysacchariden gesteigert werden kann.
4. Aus der Aminosäurezusammensetzung des Rapsproteins lässt sich schließen, dass dieses Eiweiß eine für tierische Organismen ausreichend günstige Zusammensetzung besitzt, um den Eiweißhaushalt im Gleichgewicht zu halten.

So errechnet sich ein PDCAAS, der ausreicht, um den menschlichen Eiweißhaushalt von über Zehnjährigen und Erwachsenen ins Gleichgewicht zu bringen.

5. Neue Untersuchungen am Menschen bestätigen, dass das Rapsprotein einen hohen biologischen Wert hat und dementsprechend den Bedarf des Menschen an essentiellen und nicht-essentiellen Aminosäuren befriedigen kann. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die oben angeführten störenden Begleitsubstanzen durch Herstellung eines Proteinisolats entfernt werden.
6. Der biologischer Wert eines solchen Isolats wird – so steht aufgrund von früheren Untersuchungen zu vermuten – um so höher sein, je schonender das Verfahren zur Gewinnung des Isolats ist.
7. Die Nutzbarkeit eines solchen Isolats für den Menschen sollte durch Langzeitversuche an mindestens zwei Tierarten, z.B. Ratten und Schweinen überprüft werden, wobei auf Schilddrüsen- und Lebergewicht, Schilddrüsenfunktion, allergenes Potential und die Bioverfügbarkeit von Spuren- und Mengenelementen besonders geachtet werden sollte.

Referenzen

- Bos, C., Airinei, G, Mariotti, F, Benamouzig, R, Berot, S, Evrard, J, Tome, D Gaudichon, C. (2007). *Rapeseed protein exhibit a poor digestibility but very high metabolic utilization in humans*. Paper presented at the the 12th International Rapeseed Congress "Sustainable Development in Cruciferous Oilseed Crops Production", Wuhan, China.
- Brand, T.S., Brandt, D.A., Cruywagen, C.W. (2001). Utilisation of growing-finishing pig diets containing high levels of solvent or expeller oil extracted canola meal. *New Zealand J Agric Res* 44(1), 31-35.
- DeLange, C.F.M., Gabert, V.M., Gillis, D., Patience, J.F. (1998). Digestible energy contents and apparent ileal amino acid digestibilities in regular or partial mechanically dehulled canola meal samples fed to growing pigs. *Can J Anim Sci* 78(4), 641-648.
- Drouliscos, N., Bowland, JP. (1969). Biological evaluation of rape-seed meal in rats. *Br J Nutr* 23, 113-118.
- Hoare, B., Cowan, D., McGrane, M., O'Doherty, J.V. (2003). The effect of non-starch polysaccharide enzymes on the nutritive value of rapeseed meal for growing and finishing pigs. *Irish J Agricult Food Res* 42(2), 255-263.

- King, R.H., Reason, P.E., Kerton, D.K., Dunshea, F.R. (2001). Evaluation of solvent-extracted canola meal for growing pigs and lactating sows. *Austral J Agricult Res* 52(10), 1033-1041.
- Klockemann, D., Toledo, R, Sims; KA. (1997). Isolation and characterization of defatted canola meal protein. *J Agric Food Chem*, 45(10), 3867-3870.
- Krause, J.-P., Kroll, J., Rawel, H.M. (2006). Gewinnung und Eigenschaften von Rapsproteinen. PPM – Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V.
- Kracht, W., Danicke, S., Kluge, H., Keller, K., Matzke, W., Hennig, U., et al. (2004). Effect of dehulling of rapeseed on feed value and nutrient digestibility of rape products in pigs. *Arch Anim Nutr*, 58(5), 389-404.
- Leckband, G., Frauen, M., Friedt, W. (2002) Napus 2000. Rapeseed (*brassica napus*) breeding for improved human nutrition. *Food Res Int* 35(2-3), 273-278.
- Monsalve, R.I., delaPena, M.A.G., LopezOtiin, C., Fiandoe, A., Fernandez, C., Villalba, M., Rodriguez, R. (1997) Detection, isolation and complete amino acid sequence of an aeroallergenic protein from rapeseed flour. *Clin Experim Allergy* 27(7), 833-841.
- O'Mara, F., Murphy, JJ, Rath, M. (1997). The amino acid composition of protein feedstuffs before and after ruminal incubation and after subsequent passage through the intestines of dairy cows. *J Anim Sci*, 75, 1941-1949.
- Omogbenigun, F.O., Nyachoti, C.M., Slomonski, B.A. (2004). Dietary supplementation with multienzyme preparations improves nutrient utilization and growth performance in weaned pigs. *J Anim Sci* 82(4), 1053-1061.
- Partanen, K., Valaja, J, Siljander-Rasi, H. (2001). Composition, ileal amino acid digestibility and nutritive value of organically grown legume seeds and conventional rapeseed cakes for pigs. *Agricultural and Food Science in Finland*, 10, 309-322.
- Petzke, K. J., Schuppe, S., Rohn, S., Rawel, H. M., & Kroll, J. (2005). Chlorogenic acid moderately decreases the quality of whey proteins in rats. *J Agric Food Chem*, 53(9), 3714-3720.
- Puumalainen, T.J., Poikonen, S., Kotovuori, A., Vaali, K., Kaikkinen, N., Reunala, T., Turjanmaa, K., Palosuo, T. (2006). Napins, 2S albumins, are major allergens in oilseed rape and turnip rape. *J Allergy Clin Immunology* 117(2), 426-432.
- Rozan, P., Lamghari, R., Linder, M., Villaume, C., Fanni, J., Parmentier, M., Mejean, L. (1997). In vivo and in vitro digestibility of soybean, lupine, and rapeseed meal proteins after various technological processes. *J Agric Food Chem*, 45, 1762-1769.

- Schoene, F., Schuhmann, W. (2005). *Anforderungen der Tierernährung an Rapsfuttermittel und Vorschläge für die Qualitätssicherung vom Anbau bis zur Verwertung* (Heft 29 UFOP-Schriften). Berlin.
- Schweizer, M., Segall, K., Medina, S., Willardsen, R., Tergesen, J. (2007). *Rapeseed/canola protein isolates for use in the food industry*. Paper presented at the The 12th International Rapeseed Congress " Sustainable Development in Cruciferous Oilseed Crops Production", Wuhan, China.
- Weiß, J. S. (2006). *Rapsextraktionsschrot in der Schweinefütterung, Praxisinformation*. Berlin: UFOP.

Abkürzungen

PDCAAS = Protein Digestibility Corrected Amino Acid Score

PER = Protein Efficiency ratio

NPU = Net Protein Utilization

Referenzwerte = FAO/WHO-Werte für optimale Aminosäuregehalte von Nahrungsproteinen

NPPU = Nitrogen Postprandial Protein Utilization

Anschriften der Autoren:

Christian A Barth, Georg-Strebl-Str. 8, 81479 München
barth@dife.de

Cornelia C Metges, Wilh.-Stahl-Allee 2, 18196 Dummerstorf
metges@fbn-dummerstorf.de



Verarbeitung von Rapssaat - Eigenschaften und Gewinnung von Proteinen

Dr. Jens-Peter Krause
PPM / Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V.,
Berliner Chaussee 66,
39114 Magdeburg

Prof. em. Dr. Jürgen Kroll, PD Dr. Harshad M. Rawel,
Universität Potsdam, Institut für Ernährungswissenschaft,
Arthur-Scheunert-Allee 114-116, 14558 Nuthetal

Kontakt:

Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg
Dr. Jens-Peter Krause
Pflanzliche Öle und Proteine
Berliner Chaussee 66
39 114 Magdeburg
Mail: jpkrause@ppm-magdeburg.de
Tel: 0391 8189 156

Inhaltsverzeichnis

0. ZUSAMMENFASSUNG	16
1. EINFÜHRUNG IN DIE THEMATIK UND ZIELSETZUNG DER STUDIE	17
1.1 EINFÜHRUNG IN DIE ÖLSAATENVERARBEITUNG	17
1.2 ZIELSETZUNG UND AUFGABENSTELLUNG	18
2. DIE RAPSSAAT	19
2.1 GESCHICHTE	19
2.2 MARKT	20
2.3 RAPSSORTEN UND ZÜCHTUNG	21
2.4 ANBAU UND VERARBEITUNG	23
2.5 SAATMORPHOLOGIE	25
2.5.1. Zellstruktur	25
2.5.2. Speicherstruktur - Oleosomen und Aleuronen	28
2.6 WERTGEBENDE INHALTSSTOFFE	29
3. SPEICHERPROTEINE UND NATIVE, SEKUNDÄRE PFLANZENINHALTSSTOFFE IN RAPSSAMEN	30
3.1 PFLANZLICHE SPEICHERPROTEINE	30
3.1.1. Aufbau und Struktur	30
3.1.2. Physikochemische Eigenschaften	34
3.2 TECHNOFUNKTIONELLE EIGENSCHAFTEN / FUNKTIONELLES POTENZIAL	35
3.3 NATIVE, SEKUNDÄRE PFLANZENINHALTSSTOFFE	41
3.4 WECHSELWIRKUNGEN SEKUNDÄRER INHALTSSTOFFE MIT PROTEINEN	45

4. PROTEINTECHNOLOGIE	47
4.1 PROTEINISOLIERUNG UND –GEWINNUNG	47
4.2 PROTEINMODIFIZIERUNG	49
5. PROTEINAPPLIKATION	52
5.1 MARKTPOTENZIAL	52
5.2 TECHNISCHE ANWENDUNGEN	54
5.3 FUTTERANWENDUNGEN	56
5.4 LEBENSMITTELANWENDUNGEN	60
6. RAPSSAATVERARBEITUNG	61
6.1 KONVENTIONELLE VERARBEITUNG	61
6.2 LÖSUNGSMITTELEXTRAKTION UND DESOLVENTISIERUNG	63
6.3 ALTERNATIVE VERARBEITUNG	65
6.3.1. Konditionierung	65
6.3.2. Extraktionsmittel	66
6.3.3. Direktextraktion	67
6.3.4. Enzymatisch gestützte Entölungsverfahren	68
6.3.5. Wässrige Extraktionsverfahren	70
6.4 DER DESOLVENTISIERUNGSPROZESS	71
7. QUALITÄTSMANAGEMENT	72
8. EINFLUSS DER SAATVERARBEITUNG AUF PROTEINGEWINNUNG UND - QUALITÄT	73
9. PROTEINGEWINNUNG AUS RAPSSAMEN – ZUSAMMENFASSENDER BEWERTUNG UND VERFAHRENSVORSCHLAG	75
10. LITERATUR	79

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Weltweite Verbreitung von Brassica-Arten	22
Abb. 2.2	Entwicklungsstadien des Rapses	22
Abb. 2.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Rapskernzelle	26
Abb. 2.4	Raps-Speichergewebe: Parenchymzellen und Leitgefäßsystem	27
Abb. 2.5	Raps-Speichergewebe: Orientierung der Parenchymzellen und der Interzellularen	27
Abb. 2.6	SDS-PAGE von Membranproteinen und TLC der PL aus Oleosomen	28
Abb. 3.1	Röntgenkleinwinkel-Streukurve und Modell des Cruciferins	33
Abb. 3.2	Modell des Napins	33
Abb. 3.3	Elektropherogramm (SDS-PAGE) des Napins, Cruciferins und eines Isolates	33
Abb. 3.4	Abhängigkeit der Gelbildungstemperatur von Rapsproteinen	39
Abb. 3.5	Grenzflächenadsorptionsisothermen von Rapsproteinen	39
Abb. 3.6	Veränderung des Kontaktwinkels hydrophober und hydrophiler Oberflächen durch Rapsproteine	40
Abb. 3.7	Struktur der Glucosinolate	42
Abb. 3.8	Spaltprodukte von Glucosinolaten	43
Abb. 3.9	Struktur von Phenolsäuren in Raps und Canola	43
Abb. 3.10	Phytinsäure – Struktur und pK-Werte	44
Abb. 5.1	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Strukturveränderung und (Grenzflächen)-Funktionalität	55
Abb. 6.1	Schema der Rapssaar-Verarbeitung zur Ölgewinnung mittels Pressen, Vorpressen/Extraktion und Direktextraktion	62
Abb. 6.2	Abhängigkeit des Restölgehaltes von der Extraktionszeit und Dicke der Flakes	63
Abb. 6.3	Betriebsparameter eines modernen Desolventizer / Toasters	64
Abb. 6.4	Löslichkeit von Sojaöl	66
Abb. 8.1	Proteinlöslichkeit als Maß für die Schädigung während der Ölsaatenverarbeitung	75
Abb. 9.1	Verfahrenschema zur Proteingewinnung aus Rapsmehl	79

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Rapsernte 2006 nach Bundesländern	24
Tab. 2.2	Rapsverarbeitung in Deutschland	25
Tab. 3.1	Physikochemische Eigenschaften und Molmasse von 12-S-Proteinen aus Raps und Sonnenblume	31
Tab. 3.2	Isoelektrische Punkte von Rapssamenproteinen	34
Tab. 3.3	Allgemeine und funktionelle Eigenschaften von Proteinen	36
Tab. 3.4	Funktionelle Eigenschaften von Raps- und Sonnenblumen-Proteinisolaten im Vergleich mit Sojaproteinisolaten	37
Tab. 3.5	Physiologische Wirkungen von Glucosinolat-Spaltprodukten	44
Tab. 3.6	Einflussfaktoren auf die Bildung von Agluconen aus Glucosinolaten	45
Tab. 4.1	Möglichkeiten der Proteinmodifizierung	51
Tab. 5.1	Anwendungen für Rapsproteine mit Mengen- und Preisschätzung	53
Tab. 5.2	Stickstoffgehalt, pufferlösliches Protein und Abbaurate	58
Tab. 5.3	Einsatzempfehlungen für Rapsprodukte in der Tierfütterung	59
Tab. 5.4	Aminosäurezusammensetzung verschiedener Eiweißquellen	60
Tab. 6.1	Übersicht verwendeter Enzymsysteme zum Rapssaataufschluss	69
Tab. 8.1	Verarbeitungsstufen und Prozessparameter	74

0. Zusammenfassung

Rapssamenproteine besitzen unter den pflanzlichen Proteinen eine vergleichsweise hohe ernährungsphysiologische Wertigkeit insbesondere durch den überdurchschnittlichen Anteil schwefelhaltiger Aminosäuren.

Rapssamenproteine sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur weitestgehend erforscht. Für die Gewinnung stehen labortechnische Methoden zur Verfügung. Die bisherige Zurückhaltung bei einer wirtschaftlichen Umsetzung zur Proteingewinnung hatte folgende Gründe:

- Die etwa gleichen Anteile beider Hauptproteinfraktionen Napin (Albumin) und Cruciferin (Globulin) im Gegensatz zu anderen Pflanzensamenproteinen (z.B. Soja) bedingen eine spezielle Technologie der Gewinnung.
- Rapssamen besitzen einen hohen Gehalt an charakteristischen sekundären Pflanzeninhaltsstoffen (Glucosinolate, phenolische Verbindungen, Phytinsäure).
- Die alleinige Ölgewinnung aus Rapssamen ist im Gegensatz zu Soja noch wirtschaftlich.
- Die Züchtung von 00-Sorten garantiert stabil niedrige Glucosinolatgehalte der Beiprodukte, die ausreichende Preise als Tierfutter erzielen.
- Die konventionelle Rapsverarbeitung führt zu starken Schädigungen der Proteine.
- Proteinwechselwirkungen mit Inhaltsstoffen erschweren die Gewinnung.
- Rapsproteine fallen unter die „novel food“ Verordnung der EU und sind bisher im Lebensmittelbereich nicht zugelassen.

Mit der aufkommenden Biokraftstoffproduktion, Tiermehl- und GVO-Verbot in Deutschland hat sich der Rapsmarkt gewandelt:

- Eindringen hochglucosinolathaltiger Saaten in den westeuropäischen Markt ohne ausreichende Kontrollmöglichkeiten,
- keine Zertifizierungspflicht für Beiprodukte,
- Überangebot an Schrot und Kuchen führt zum Preisverfall,
- Konkurrenz durch proteinhaltige Beiprodukte aus der Bioethanolproduktion,
- GVO-Sojaverarbeitung stark rückläufig,
- hoher Bedarf an pflanzenbasierten Futtermitteln insbesondere für Jungtier-, Geflügel- und Fischproduktion nach Tiermehlverbot,

- energetische Verwertung ist derzeit aus umweltrechtlichen und energiepolitischen Gründen noch unattraktiv.

Neben der generellen Notwendigkeit, Rapsproteine verfügbar zu machen, um die Wertschöpfung in der Ölsaatenverarbeitung zu verbessern, haben Rapsproteine einige strukturbedingte interessante Eigenschaften, die andere homologe Proteine nicht aufweisen.

Die Qualität des Ausgangsmehles ist von entscheidender Bedeutung für die Proteingewinnung. Die Autoren sehen Forschungsbedarf hinsichtlich anwendungsorientierter Entwicklung von:

- Gewinnungsverfahren für Proteine aus Schrotten der kommerziellen Rapsverarbeitung,
- neuen, durchgängig schonenden Saatverarbeitungstechnologien.

Die Membrantechnologie wird für die Gewinnung von Rapsproteinen präferiert.

Inwieweit die Pflanzenzüchtung zur Lösung der wechselwirkungsbedingten Schwierigkeiten bei der Proteingewinnung beitragen kann, bleibt abzuwarten.

Für ein wirtschaftlich herstellbares Rapsprotein eröffnet sich aufgrund der vergleichsweise ausgewogenen Aminosäurezusammensetzung und des nachgewiesenen hohen funktionellen Potenzials ein breites Anwendungsfeld als Tierfutterzusatz und technisches Biopolymer.

1. Einführung in die Thematik und Zielsetzung der Studie

1.1 Einführung in die Ölsaatenverarbeitung

Ölsaaten haben unter den landwirtschaftlichen Produkten weltweit eine führende Marktposition. Ursprünglich zur Ölgewinnung gezüchtet, angebaut und verarbeitet, zwingen Verbraucher- und Markterfordernisse zu neuen Ansätzen für eine ganzheitliche Verwertung der Saat so wie es bei Sojabohnen schon seit einigen Jahrzehnten der Fall ist. Der Grund dafür liegt in dem niedrigen Ölgehalt von Soja. Ähnlich wie bei der Weizenstärkeherstellung das Gluten gewonnen und vermarktet wird, um die Wirtschaftlichkeit der Verarbeitung zu erreichen, ist es bei der Sojaverarbeitung das Protein in Form von Isolaten und Konzentraten.

Im Gegensatz zur direkten Lösungsmittlextraktion von Sojabohnen wird Raps aufgrund struktureller Besonderheiten und hoher Ölgehalte kommerziell durch eine Kombination aus Pressung und Lösungsmittlextraktion entölt. Aufgrund des hohen Ölgehaltes ist die Technologie auf eine hohe Ölausbeute ausgerichtet. Die häufig als Rapsmehl bezeichneten Beiprodukte – Rapsextraktionsschrot (RES) oder Presskuchen (PK) - werden als Tierfutter verwendet.

Mit der schnellen Verbreitung des Biodiesels auf Rapsbasis und der damit verbundenen Extensivierung des Rapsanbaus wird es zunehmend schwieriger, die Beiprodukte im Tierfuttermarkt zu plazieren. Auch eine signifikante Reduzierung antinutritiver Rapsbestandteile durch züchterische und technologische Fortschritte konnten den seit einigen Jahren zu beobachtenden deutlichen Preisverfall für Schrot und Kuchen nicht verhindern. Neben der Suche nach anderen Verwertungsmöglichkeiten wie z.B. der Energiegewinnung durch Verbrennung oder durch anaerobe Vergärung rückt die Gewinnung der Rapsproteine wieder in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesses.

Aus Sicht der Autoren gibt es trotz enormer wissenschaftlicher Vorarbeit kein Verfahren, das ähnlich wie bei Soja, Rapsproteine kommerziell, d.h. in ausreichender Menge und Qualität bereitstellen kann. Gründe dafür liegen in der speziellen Proteinzusammensetzung und dem hohen Gehalt an sekundären Pflanzeninhaltsstoffen - Raps-Minorkomponenten - (Glucosinolate, phenolische Verbindungen, Phytinsäure). Weitere Gründe dafür liegen sowohl in der jahrzehntelangen einseitigen Technologieentwicklung mit dem Ziel einer hohen Ölausbeute als auch den starken Wechselwirkungen von Raps-Minorkomponenten mit Proteinen. Beide Faktoren können die Extrahierbarkeit, Wertigkeit und Funktionalität der Proteine so drastisch reduzieren, dass eine Proteingewinnung unwirtschaftlich wird. Rapsproteine besitzen trotz ihrer Homologie zu anderen Pflanzenproteinen wie Sonnenblume, Soja, Lein, Ackerbohne etc. einige physikochemische Besonderheiten, die sie für Ernährungszwecke und technische Anwendungen gleichermaßen interessant machen.

1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Die vorliegende Studie gibt eine aktuelle Übersicht über den Anbau, die Verarbeitung und Gewinnung von Hauptinhaltsstoffen (Öl und Proteine) des Rapssamens. Dazu wurden schwerpunktmäßig Literatur und statistische Angaben der Jahre 1990 - 2007

ausgewertet. Ältere Literatur ist überwiegend in zitierten Übersichtsarbeiten zum Raps integriert. Die Literatur ist bei den Autoren weitestgehend vorhanden.

Ziel der Studie ist es, Handlungsempfehlungen für mittelfristige verfahrenstechnische und produktorientierte Entwicklungen zu geben, die neue Wertschöpfungsketten in der Rapsverarbeitung etablieren.

Schwerpunkt ist dabei die Gewinnung von proteinhaltigen Formulierungen unterschiedlicher Qualität für technische Anwendungen, als Futtermittel und für Ernährungszwecke.

2. Die Rapssaat

2.1 Geschichte

Raps wird schon seit Jahrhunderten wegen des hohen Ölgehaltes seiner Samenkörner kultiviert. Ursprünglich stammt er aus dem östlichen Mittelmeerraum und wurde zur Gewinnung von Speise- und vor allem Lampenöl verwendet. In Mitteleuropa wird Raps etwa seit dem 14. Jahrhundert angebaut, aber erst ab dem 17. Jahrhundert in größerem Stil. Während des Zweiten Weltkriegs diente Rapsöl vor allem der Herstellung von Margarine. Da der Raps Glucosinolate enthält, aus denen bei Verletzung oder Bearbeitung lipophile Spaltprodukte (z.B. Isothiocyanate) entstehen können, ist er wegen deren bitteren und beißenden Geschmacks als Speiseöl recht unbeliebt gewesen. Rapsöl galt als „Arme-Leute-Öl“. Der bittere Geschmack schränkte auch eine Nutzung als Tierfutter ein. Seine Hauptbedeutung hatte er als Brennstoff für Öllampen und in manchen Regionen als Teil der Fruchtfolgewirtschaft. Denn Raps, vor allem Sommerraps, sorgt mit einer guten Durchwurzelung des Bodens für dessen gute Durchlüftung und Sauerstoffversorgung. Wird Raps als Gründüngung eingesetzt, sorgen seine untergepflügten bzw. eingearbeiteten Teile für eine organische Nährstoffversorgung des Bodens. Nach intensiver Forschung und Züchtungen gelang es 1974, den Null-Raps (0-Raps) auf den Markt zu bringen, der bei deutlich gesenkten Gehalt an einfach ungesättigter Erucasäure einen erhöhten Anteil an Ölsäure enthält, die für den menschlichen Organismus wesentlich besser verträglich ist. Nach weiterer Züchtungsarbeit wurde 1985 der Doppelnull-Raps (00-Raps) vorgestellt, bei dem auch der Gehalt an Glucosinolaten sehr stark gesenkt werden konnte. In Deutschland zugelassene 00-Sorten enthalten heute weniger als 25 μmol Glucosinolate pro Gramm lufttrockenen

Samen bzw. $< 40 \mu\text{mol/g}$ in entfetteten Substanzen bei 9 % Feuchte (RÖBBELEN 1999). Die in Kanada entwickelten und in ganz Nordamerika kultivierten Doppelnull-Rapssorten wurden ursprünglich aus Vermarktungsgründen als Canola (Canadian oil, low acid) bezeichnet. Das eingetragene Warenzeichen der Canadian Canola Association garantierte eine Saatqualität mit $< 2 \%$ Erucasäure im Öl und $< 30 \mu\text{mol}$ aliphatischer Glucosinolate pro Gramm entöltem Rapsmehl. Mittlerweile wird Canola in weiten Teilen Amerikas und Australiens allgemein als Bezeichnung für Raps (eigentlich Rapeseed) verstanden.

2.2 Markt

Ölsaaten und deren Produkte sind auf dem Weltmarkt die ertragreichsten agrarischen Erzeugnisse. Raps nimmt nach Soja bereits den zweiten Platz in der Weltproduktion ein. In einer Studie von PETERSEN (2004) ist die regionale Anbauwürdigkeit von Raps im Vergleich mit der stärksten Konkurrenz, dem Weizen sowie Roggen und Mais unter den neuen agrarpolitischen EU-Regelungen untersucht worden. Der Deckungsbeitrag (Deckungsbeitrag = Marktleistung + innerbetrieblicher Wert – Prozesskosten) für Winterraps nimmt an Standorten mit ausgezeichneten Voraussetzungen für den Anbau von Raps und Getreide mit 1.062 EUR/ha den ersten Rangplatz vor Weizen ein. Wesentliche Ursache für den Vorsprung von Raps ist neben der hohen Marktleistung auch der zugeordnete innerbetriebliche Wert von ca. 130 EUR/ha. Begründet durch beide Umstände ist Raps in dieser Region absolut dominant. Auch in den 5 weiteren landwirtschaftlichen Regionen bleibt Raps aus agrarökonomischer Sicht die ertragsstärkste Kultur. Reisewitz (2005) schätzt ein, dass der Rapsmarkt mittelfristig sehr aufnahmefähig bleibt. Der Zuwachs an neuen Biodieselskapazitäten wird sich in Deutschland in den nächsten Jahren zwar abschwächen, die gute Auslastung trägt substantiell zur Nachfragestabilisierung bei. Der prognostizierte Kapazitätsaufbau in der deutschen Ölmühlenindustrie von ca. 5,5 Mio. t und die Verschiebung von der Soja- zur Rapsverarbeitung ist für das Kalenderjahr 2006 eingetreten. Analysten erwarten eine Ausweitung der Verarbeitungskapazität auf 7,5 - 8 Mio. t bis Ende 2007. Damit verbunden ist eine langsame aber stetige Abnahme des Öl- und Schrotpreises (ZMP 2007). Hinzu kommen nach Branchenangaben aktuell rund 350 dezentrale Abpressanlagen mit einer geschätzten Verarbeitungskapazität von ca. 500.000 t Rapssaat (ANONYM 2006a).

Der Import aus Drittstaaten in die EU erfolgt über eine Warenanmeldung. Auch für den innergemeinschaftlichen Warenverkehr gibt es die gesetzliche Meldepflicht - die sogenannte Intrastat-Meldung. Für diese Meldung gibt es allerdings eine „Assimilationsschwelle“ für die Meldepflicht (Euro 250.000,- für das Gesamthandelsvolumen einer Firma einer Richtung).

Diese Regelung ist besonderes für die Einfuhr von genverändertem (GVO)-Raps von Interesse. Rapsimporte aus Kanada über Rotterdam könnten z.B. dort verzollt werden und bekämen damit den Status der „Gemeinschaftsware“. Bei Weitertransport nach Deutschland müsste nur eine Intrastat-Meldung gemacht werden. Ein nicht meldepflichtiges Handelsunternehmen könnte den Raps allerdings auch ohne Meldung in jedes Land der Europäischen Union transportieren.

Durch die steigende Biodieselproduktion wird der Rapspreis in Wechselwirkung mit dem Mineralölpreis kommen. Dies wird dem Handel mit Rapssaat in jede Richtung eine ganz neue, schwer einzuschätzende Dynamik geben. Bei günstigen Preisen wird die Rapssaat dann unter Umständen sehr weit gehandelt werden (REINER 2006).

2.3 Rapssorten und Züchtung

Raps (*Brassica napus*) und Rübsen (*Brassica campestris*) gehören zu der Familie der Cruciferen (Kreuzblütler) -Gattung der Kohlgewächse (*Brassica*- zu denen auch die morphologisch sehr ähnlichen Senfsorten (*Brassica*- und *Sinapis*-Arten) zählen. Die weltweite Verbreitung der *Brassica*-Gattungen ist in Abb. 2.1 dokumentiert. Bei Raps ist das Endosperm ohne Bedeutung. Die Speicherstoffe (Fette, Eiweiße, Kohlenhydrate) befinden sich in den Keimblättern.

In Deutschland ist ein Saattermin zwischen dem 20. und 25. August als günstig anzusehen. Dabei wird in Norddeutschland mehr der 20. August, in Süddeutschland der 25. August bevorzugt. Ursache hierfür ist die raschere Jugendentwicklung unter den kontinentaleren Klimabedingungen im Süden. Grundsätzlich gilt aber, dass insbesondere auf schlecht abtrocknenden, schweren Böden günstige Saatbedingungen etwa ab dem 10. August genutzt werden sollen. Die beiden wichtigsten Ölsaaten-Gattungen *Brassica napus* L. und *Brassica rapa* L. haben jeweils eine Winter- und eine Sommer-Form. Die Saat benötigt 80 – 89 Tage bis zur Reife (Abb. 2.2).

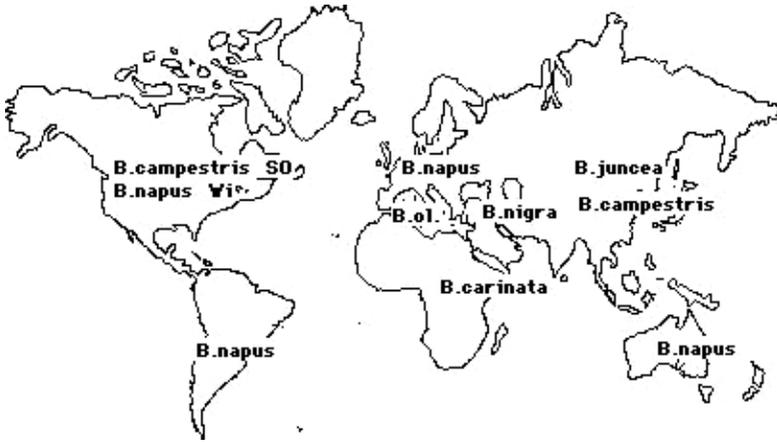


Abb. 2.1 Weltweite Verbreitung von Brassica-Arten (aus: NITZSCHE W., Pflanzenzüchtung, Vorlesungsskripten, <http://www.bdp-online.de/Vorlesung/Skripten.htm>)

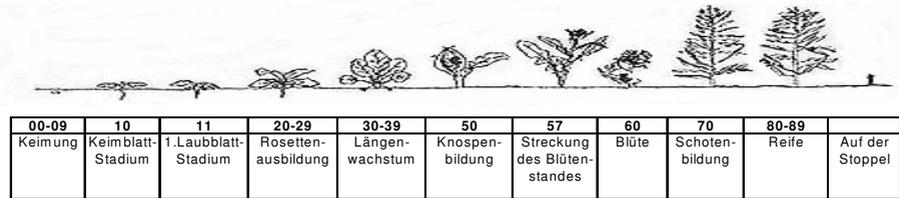


Abb. 2.2 Entwicklungsstadien des Raps (nach <http://www.agrarservice.de/entwraps.htm>)

Pflanzliche Produkte werden in vielen Fällen sehr spezifisch genutzt. Das Vorhandensein bestimmter Inhaltsstoffe wie Proteine, Öle, Kohlenhydrate oder Antinutritiva ist in der Pflanzenproduktion oft wertbestimmend für das Erntegut. Daraus ergeben sich Kriterien für eine züchterische Selektion hinsichtlich spezifischer Qualitätsmerkmale.

Zur weiteren Stärkung der Konkurrenzfähigkeit des Rapses auf dem europäischen Markt sehen es LÜHS ET AL. (2000) als vorrangiges Ziel der Züchtung an, das genetische Ertragspotenzial bei gleichzeitiger Reduktion des pflanzenbaulichen Inputs noch besser auszuschöpfen und durch Erhöhung des Ölgehaltes die

Marktleistung zu steigern. Dazu gehört es auch, durch die Steigerung des Proteingehaltes und eine Verringerung von Rohfasergehalten sowie Gehalten an Glucosinolaten, Tanninen, Phytat und Sinapin (s. Abschnitt 3.3) die Rapsmehlqualität als Koppelprodukt der Ölgewinnung anzuheben. Hier spielt die Züchtung gelbsamiger Rapsorten eine besondere Rolle, wobei die Samenvitalität (Keimfähigkeit, Triebkraft, Gesundheit etc) sicherzustellen ist. Bei den zugelassenen Sorten bestehen in der Resistenz gegen Krankheiten und Schadtiere sowie in der Leistungsfähigkeit Unterschiede. Die Wahl einer widerstandsfähigen Sorte kann je nach Infektionsverlauf und -druck einen Einsatz von Pflanzenbehandlungsmitteln erübrigen. Insbesondere in pilzgefährdeten Lagen und bei einem hohen Anteil von Raps in der Fruchtfolge ist die Krankheitsresistenz Voraussetzung für eine gute Ertragssicherheit. Die Züchtung arbeitet intensiv an der Verbesserung der Resistenzeigenschaften. Zur Nutzung des Züchtungsfortschrittes ist die regelmäßige Sortenberatung erforderlich.

Im Juli 1994 wurde in Frankreich die weltweit erste Hybridsorte bei Raps in die Sortenliste eingetragen. Da bei diesem Sortentyp die cytoplasmatisch-männliche Sterilität (cms) der Mutterlinie in der Hybride erhalten bleibt, bildet die aufwachsende Hybridpflanze keinen Pollen und ist männlich steril. Der Mischbau mit Liniensorten (Verbundhybriden) hat sich in der Praxis nicht bewährt, so dass dieser Hybridtyp nicht weiterverfolgt wurde. Zeitgleich mit den Verbundhybriden wurden in Deutschland zum Anbau 1996 auch restaurierte Hybriden zugelassen. Diese blühen wie herkömmliche Liniensorten ab und bieten daher die gleiche Ertragssicherheit wie Liniensorten, verbunden mit höherer Vitalität und Ertragsleistungsfähigkeit.

2.4 Anbau und Verarbeitung

Winterraps wird in Europa am häufigsten angebaut. Die Rapspflanze braucht milde Winter oder eine schützende Schneedecke und während des Wachstums ausreichende Niederschläge. Der Rapsanbau konzentriert sich daher im gemäßigten Klima. Der Rohfettgehalt im Samen liegt zwischen 40 – 45 %, der Rohproteingehalt bei 20 – 25 %. Der theoretische Ölertrag schwankt zwischen 1,5 – 4,5 t/ha und ist stark abhängig vom Standort (GRAF UND REINHOLD 2003). Die größten europäischen Produzenten sind Deutschland, Frankreich und das Vereinigte Königreich. Die Niederlande und Belgien haben praktisch keinen Rapsanbau. Die hohen Exporte aus

diesen Ländern stammen vom Überseehandel über die Häfen Rotterdam, Amsterdam und Antwerpen. Im Norden und Nordosten Europas sind zu nennen: Dänemark, Polen, Finnland, Estland, Lettland, Litauen, Weißrussland und die nördliche Ukraine. Auch Tschechien, Slowakei und Ungarn sind wichtige Rapsländer, mit Schwerpunkten in hügeligen, niederschlagsreicheren Regionen. Bulgarien und Rumänien sind bereits sehr stark kontinental geprägt und haben ihren Schwerpunkt beim Sonnenblumenanbau. Die Hauptanbauflächen Deutschlands liegen in den Neuen Bundesländern (s. Tab. 2.1). Mit der erfolgreichen Einführung des Biodiesels ist Deutschland zum führenden Rapsproduzenten und -verarbeiter (s. Tab. 2.2) in Europa geworden. Die Verdopplung der Anbaufläche seit 1990 wird ausschließlich für die Biodieselproduktion benötigt. Etwa 70 % des deutschen Rapsöls fließt in den Biodieselsektor (REISEWITZ 2005). Die Biodieselproduktionskapazität hat im Jahr 2006 fast 3,5 Mio. t erreicht.

Tab. 2.1 Rapserte 2006 im Vergleich zu 2005 (in %) nach Bundesländern (Winter- und Sommerraps, Rübsen, Quelle: Statistisches Bundesamt)

Land	Fläche in 1.000 ha	zu 2005 in %	Ertrag in dt/ha	zu 2005 in %	Ernte in 1.000 t	zu 2005 in %
Baden-Württemberg	70,0	+ 0,1	39,5	+ 6,5	276,3	+ 6,7
Bayern	163,1	+ 3,8	38,0	+ 4,1	620,5	+ 8,3
Brandenburg	124,9	+ 6,3	33,1	- 7,5	413,1	- 1,8
Hessen	63,0	+ 9,2	39,7	+ 10,0	250,0	+ 20,0
Mecklenb.-Vorpommern	241,6	+ 3,6	38,1	- 1,0	920,3	+ 2,4
Niedersachsen	132,1	+ 10,5	38,5	+ 3,2	508,3	+ 14,0
Nordrhein-Westfalen	69,3	+ 9,8	36,3	- 4,2	251,7	+ 5,3
Rheinland-Pfalz	37,4	+ 3,9	38,9	+ 5,1	145,3	+ 9,0
Saarland	3,4	+ 17,2	34,0	- 5,3	11,7	+ 13,6
Sachsen	130,2	+ 7,0	33,5	- 10,9	436,7	- 4,6
Sachsen-Anhalt	161,7	+ 8,7	37,5	- 0,1	605,5	+ 7,6
Schleswig-Holstein	112,4	+ 7,0	39,3	- 5,3	441,9	+ 1,4
Thüringen	115,7	+ 4,4	37,3	+ 1,9	431,6	+ 6,6
Gesamt:	1.425,6	+ 6,1	37,3	- 0,1	5.315,9	+ 5,2

Ölsaaten müssen über längere Zeit gelagert werden, um eine kontinuierliche Verarbeitung zu gewährleisten. Daher sind Reinigung und Trocknung der Saat notwendig. Zur Reduzierung der Enzym- und Schadinsektenaktivität sowie der Verringerung des Risikos einer Selbstentzündung wird die Lagerung bei maximal 7 -

8 % Saatfeuchte, einer Raumfeuchte von ca. 65 %, einer Temperatur von max. 15 °C (optimal: 4 – 10 °C), einem Grünbesatz < 1% und bei Belüftung. empfohlen (GRAF UND GRÖBER 2006).

Tab. 2.2 Rapsverarbeitung in Deutschland in 1.000 t unterteilt nach zentralen und dezentralen Ölmühlen (nach: SCHUMANN 2006)

Jahr	Industrielle Ölmühlen		Dezentrale Ölmühlen	
	Verarbeitung	Schrot	Verarbeitung	Kuchen
1995	3.300	1.900		
2000	4.300	2.500	< 150	< 100
2003	4.700	2.700	380	250
2005	5.500	3.200	500 - 600	330 - 400
2007	7.900	4.500	?	?

Raps gehört aus Sicht des Verarbeiters zu den preiswerteren Ölsaaten, wohingegen Soja teuer in der Verarbeitung ist. Der niedrige Ölgehalt von Soja spielt dabei eine nicht unwesentliche Rolle und hat größeres Gewicht als die Kapazität des Verarbeiters (ERICKSON AND BASSIN 1997).

2.5 Saatmorphologie

2.5.1 Zellstruktur

Der Saatkern von Raps (Abb. 2.3) besteht aus ca. 30 x 20 x 20 µm großen Zellen, die aus zahlreichen Oleosomen und wesentlich größeren Aleuronkörnern mit eingelagerten Phytinkörnern bestehen (HOFSTEN 1974). Makrofibrillen aus Cellulose bilden die Zellwände. Die Zellen sind durch Pektine untereinander verklebt und bilden einen festen, quellbaren Zellverbund. Das Öl wird in den Oleosomen gespeichert, deren Membran von speziellen Membranprotein-Phospholipid-Komplexen gebildet wird (YATSU AND JACKS 1972).

Hauptbestandteile des entölten Rapsmehles sind Proteine (35 % – 49 %), Kohlenhydrate (15 % – 17 %) und Fasern (11 % – 13 %) (HOUGEN AND STEFANSSON 1983). Die für eine Nutzung interessanten Speicherproteine (Globuline und Albumine) befinden sich in den Aleuronkörnern und stellen mengenmäßig auch

den Hauptanteil in den Beiprodukten der Ölsaatenverarbeitung dar.

Anhand mikroskopischer Schnittbilder (Abb. 2.4) beschreiben SCHNEIDER (1979), SCHNEIDER UND RÜTTE (1984), SCHNEIDER UND RÜTTE (1989) die Anatomie und Struktur genauer und entwickelten daraus ein Modell. Die Zellwandgrundsubstanzen, vorrangig der primären Zellwand, bestehen hauptsächlich aus Zellulose, Pektinen, Hemicellulosen und Glycoproteinen. Es lässt sich als amorph-isotropes, quellbares Gel charakterisieren mit stark hydrophilen Eigenschaften aufgrund polarer und saurer Gruppen. Die Mittellamelle als gemeinsames Verbindungselement benachbarter Zellen besteht überwiegend aus Protopektinmolekülen (verzweigtes Polymerisat aus Galakturonsäure und verschiedenen Zuckern), die durch Vernetzung mit Hemizellulosemolekülen ebenfalls Gelstrukturen bilden.

Das hohe Wasserbindungsvermögen dieser Strukturen spielt bei der Verarbeitung eine wichtige Rolle. Wasser kann adsorptiv (Sorptionsfilme an äußeren und inneren Oberflächen), mikrokapillar (Kapillarkondensation), hydrokolloidal und osmotisch gebunden werden. Die wichtigste Gerüstsubstanz der primären und sekundären Zellwände ist die mikrofibrilläre Zellulose (Fibrillen-Breite bis über 30 nm, -Längen bis zu mehreren μm). Die Mikrofibrillen erlauben die Aufnahme der aus einem intrazellularen Druckaufbau resultierenden Tangentialspannung und verschaffen den Zellen die erforderliche mechanische Festigkeit. Unter dem Aspekt der Lipidfreisetzung aus intakten Zellen wurde von SCHNEIDER (1989) ein Strukturbild entwickelt (Abb. 2.5). Dem dreischichtigen Wand/Membran-System Q kommt besondere Bedeutung zu:

- Membran als osmotische Barriere, zwischen Protoplast und Umgebung,
- sekundäre Zellwand als 'druckstabiles' Containment und
- primäre Zellwand als hydrokolloidaler Wasserspeicher

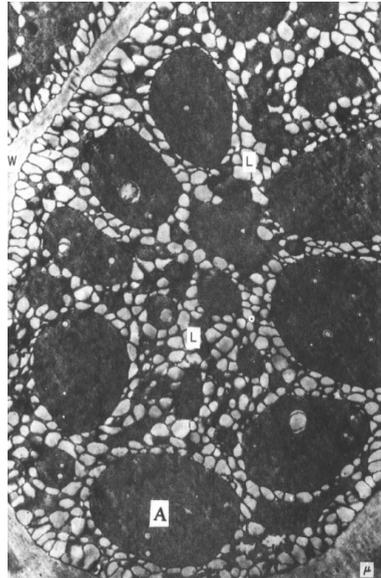


Abb. 2.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Rapskernzelle
A... Aleuronkörner
L... Oleosmen
W... Zellwand
(aus: WÄSCHE 2003)

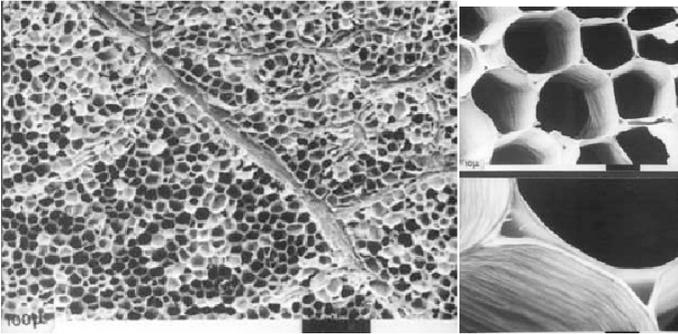


Abb. 2.4 Raps-Speichergewebe: Parenchymzellen und Leitgefäßsystem (aus RASS 2001)

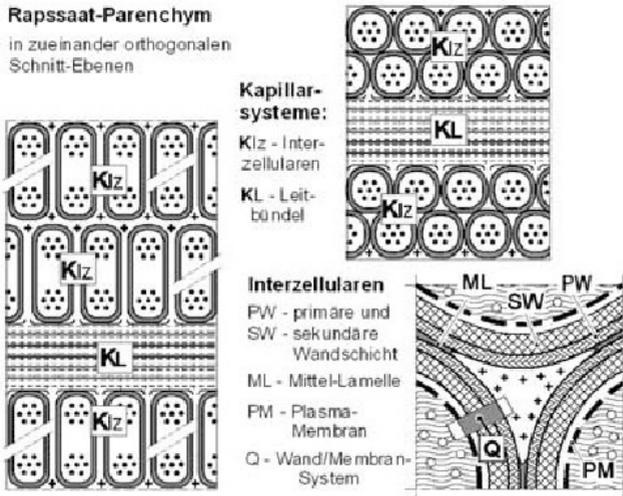


Abb. 2.5 Raps-Speichergewebe: Orientierung der Parenchymzellen und der Interzellularen; Wand/Membran-System Q als Ersatzwand (aus RASS 2001)

Diese drei Eigenschaften des Systems Q beeinflussen wesentlich die Freisetzung des intrazellulär eingelagerten Öles, sowohl beim Aufschließen und Konditionieren als auch beim Abpressen bzw. beim Extrahieren.

2.5.2 Speicherstruktur - Oleosomen und Aleuronen

TZEN, CAO ET AL. (1993) untersuchten isolierte Oleosomen aus Rapssamen. Demnach sind Oleosomen kugelförmige Triacylglycerol (TAG)-Teilchen (Durchmesser 0,65 μm) mit einer 2,5 nm dicken Monoschicht aus 80 % Phospholipiden (PL) und 20 % eingebettetem Protein (Oleosin, Abb. 2.6).

Etwa 20 % der Aminosäurereste sind in der Monoschicht verankert, 30 % ragen in die TAG Matrix und 50 % sind auf der Oberfläche exponiert. Dieses allgemein gültige Modell wurde auch von RATNAYAKE AND HUANG (1996) bestätigt. Brassica Samen besitzen aufgrund des hohen Ölgehaltes (40 – 45 %) und der kleinsten bekannten Oleosomen eine sehr große Oberfläche pro Triacylglycerol –Einheit (HUANG 1996).

Die Oleosomen weisen ungewöhnlich negativ geladene PL Komponenten auf, die mit den positiv geladenen Aminosäureresten des Oleosins wechselwirken. Der durch isoelektrische Fokussierung ermittelte IP liegt bei pH 6,5. Die sterische Hinderung durch das Oleosin und die negativ geladene Oberfläche erzeugen die hohe Stabilität der Oleosomen. Angaben zum Anteil des Oleosins am Gesamtproteingehalt schwanken in der Literatur zwischen 7 –8 % (TZEN, LAI ET AL. 1990) und 20 – 25 % (MURPHY ET AL. 1989).

Die Aleuronkörner haben einen Durchmesser von 1 μm bis 10 μm (YIU, POON ET AL. 1982) und bestehen im Wesentlichen aus Speicherproteinen und eingelagerten Phytinsäure-Kristalloiden sowie hydrolytischen Enzymen wie Proteasen und Phytasen (PERNOLLET 1978).

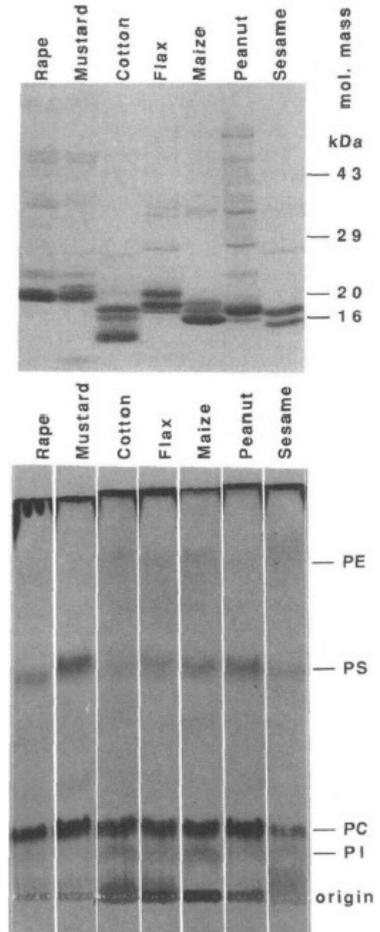


Abb. 2.6 SDS-PAGE von Membranproteinen (oben) und TLC der PL (unten) aus Oleosomen (aus TZEN, CAO ET AL. 1993)

2.6 Wertgebende Inhaltsstoffe

Der Raps stellt für die Tier- und Humanernährung und darüber hinaus auch für den technischen Sektor eine wertvolle und sehr interessante Pflanze dar. Die beiden wertgebenden Inhaltsstoffe der Rapssamen sind:

- Lipide (Öl, Phosphatide, öllösliche Inhaltsstoffe wie die Tocopherole) und
- Proteine.

Die Menge wie auch die Zusammensetzung dieser Hauptinhaltsstoffe ist sorten- und standortabhängig und schwankt demzufolge stark. So werden Proteingehalte zwischen 21 – 24 % im Samen und 33 – 39 % in entfetteten Mehlen angegeben (MIETH, SCHWENKE ET AL. 1983). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass in der Vergangenheit im Schrifttum zur Umrechnung des Proteingehaltes auf der Basis des analytisch ermittelten Stickstoffgehaltes (Kjeldahl-Verfahren) ein Wert von 6,25 angewendet wurde und partiell auch noch verwendet wird. Dieser Wert hat sich jedoch als zu hoch herausgestellt (SCHWENKE 1994). Auf der Basis der Aminosäurezusammensetzung der Proteinhauptfraktionen ist ein Umrechnungsfaktor von 5,7 ermittelt worden. Dieser Wert wird nunmehr als Umrechnungsbasis vom Stickstoffgehalt auf den Proteingehalt beim Rapsprotein herangezogen (SCHWENKE 1994). Entsprechend niedriger sind die oben angegebenen Proteingehalte in den Ansatz zu bringen.

Das Rapsöl zählt wegen seiner Fettsäurezusammensetzung zu den ernährungsphysiologisch hochwertigsten pflanzlichen Ölen und wird als solches schon seit Generationen von den Verbrauchern geschätzt. Auch die bei der Raffination anfallenden Phosphatide stellen interessante Verbindungen mit oberflächenaktiven Eigenschaften dar, die potentiell als Emulgatoren geeignet sind. Allerdings ist eine Reinigung dieser Verbindungen notwendig, wenn diese Produkte als Lebensmittelzusatzstoffe Anwendung finden sollen. Für den technischen Sektor steht der Raps-Biodiesel aktuell im Fokus von wirtschaftlichen und politischen Interessen. Neben den genannten Hauptkomponenten enthält der Rapssamen weitere charakteristische Inhaltsstoffe, die zu den sekundären Pflanzenstoffen zählen.

3. Speicherproteine und native, sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe in Rapssamen

3.1 Pflanzliche Speicherproteine

3.1.1 Aufbau und Struktur

Die Rapssamenproteine bestehen wie alle pflanzlichen Speicherproteine aus verschiedenen Fraktionen. Dabei sind sowohl Parallelen in Aufbau und Struktur als auch charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen Pflanzenarten zu erkennen. Unterteilt man die Proteine nach ihrer Löslichkeit in wässrigen Medien, eine der verschiedenen Möglichkeiten einer Klassifizierung dieser Biopolymere, dann hat nach wie vor die klassische Einteilung nach OSBORNE (1924) ihre Gültigkeit, vor allem auch im Hinblick auf eine mögliche technologische Gewinnung der Samenproteine.

Danach werden vier Hauptfraktionen unterschieden:

- die wasserlöslichen Albumine,
- die bei einer bestimmten Ionenstärke (Salzlösungen) löslichen Globuline,
- die alkohollöslichen Prolamine und
- die alkalilöslichen Gluteline.

Die beiden letztgenannten Fraktionen sind Bestandteile von Getreideproteinen und kommen in Rapssamen nicht vor. Bei den Ölsamenproteinen handelt es sich vor allem um Albumine und Globuline. Diese Speicherproteine bestehen aus Untereinheiten, die in wässrigen Lösungen mittels der Ultrazentrifugation auf Grund ihres verschiedenen Sedimentationsverhaltens (ein Maß dafür ist der Sedimentationskoeffizient, den man nach dem Altmeister der Ultrazentrifugationstechnik SVEDBERG als S bezeichnet) getrennt werden können. Danach wird bei den pflanzlichen Speicherproteinen zwischen 2-S-, 7-S-, 11- bzw. 12-S- und 15-S-Proteinen unterschieden, eine Einteilung, die letztlich mit der Molmasse korreliert (PRAKASH UND RAO 1986). Bei den Rapssamenproteinen handelt es sich um Albumine und Globuline (BHATTY, MCKENZIE ET AL. 1968; SCHWENKE, RAAB ET AL. 1973; GURURAJ RAO AND NARASINGA RAO 1981; DALGALARRONDO, ROBIN ET AL. 1986). Auf der Basis der Klassifikation mittels Ultrazentrifugation sind es 2-S- und 11- bzw. 12-S-Proteine (GODING, BHATTY ET AL. 1970; GILL AND TUNG 1978; SCHWENKE, SCHULTZ ET AL. 1980; SCHWENKE, RAAB ET AL. 1981; ERICSON, RODIN ET AL. 1986; RAAB AND SCHWENKE 1986; JOSEFSSON, LENMAN ET AL. 1987; RODIN,

ERICSON ET AL. 1990; MONSALVE, LOPEZ-OTIN ET AL. 1991; INQUELLO, RAYMOND ET AL. 1993; GERBANOWSKI, MALABAT ET AL. 1999; SCHMIDT, RENARD ET AL. 2004). Das 12-S-Rapssamen-Protein (auch als Cruciferin bezeichnet) ist erstmals von BHATTY, MCKENZIE ET AL. (1968) aus entölmtem Rapsmehl isoliert worden. In einer Übersichtsarbeit hat SCHWENKE (1990) auf der Basis von eigenen Untersuchungen und Literaturbefunden charakteristische Eigenschaften dieses Proteins im Vergleich zum 12-S-Globulin der Sonnenblumensamen zusammengestellt, die partiell in der Tab. 3.1 dokumentiert sind.

Aus den Spektren von Versuchen mit Röntgen-Kleinwinkelstreuung, quasielastischer Lichtstreuung und Circular dichroismus sind wichtige molekulare Größen (s. Tab. 3.1) sowie die in Abb. 3.1 dargestellte Quartärstruktur dieses Globulins abgeleitet worden (PLIETZ, DAMASCHUN ET AL. 1983). Demzufolge bildet das 12-S-Rapssamen-Globulin ein trigonales Antiprisma, das aus 6 Untereinheiten zusammengesetzt ist, wobei jede dieser Untereinheiten wiederum aus 2 Domänen besteht. Diese 2-Domänenstruktur der Untereinheiten ist auch in 11-S-Proteinfractionen anderer Pflanzensamen nachgewiesen worden (PLIETZ UND DAMASCHUN 1986). Die Domänen sind Polypeptidketten: ein saures Polypeptid (α -Kette) mit einer Molmasse von 30.000 – 40.000 g/mol und ein basisches Polypeptid (β -Kette) mit einer Molmasse von etwa 20.000 g/mol (DERBYSHIRE, WRIGHT ET AL. 1976). Die beiden Ketten sind über Disulfidbrücken verbunden; zitiert bei (SCHWENKE 1990).

Tab. 3.1 Physikochemische Eigenschaften und Molmasse von 12-S-Proteinen aus Raps und Sonnenblume (aus SCHWENKE 1990)

Eigenschaft	Raps	Sonnenblume
Sedimentationskoeffizient	12,7	12,8
Diffusionskoeffizient	3,8	3,8
Stokscher Radius (nm) (gelchromatografisch)	5,5	5,7
Partielles spezifisches Volumen (ml/g)	0,729	0,730
Intrinsische Viskosität (dl/g)	0,040	0,042
Molmasse		
- aus Sedimentation und Diffusion	300.000 +/- 10.000	300.000 +/- 10.000
- aus Sedimentation und Chromatografie	294.000 +/- 13.000	305.000 +/- 10.000
Isoelektrischer Punkt (pH)	7,2	4,7

Diese beiden Klassen von Polypeptiden sind auch im Rapssamen-Globulin nachgewiesen worden (SCHWENKE, RAAB ET AL. 1983; DALGALARRONDO, ROBIN ET AL. 1986). Als eine Besonderheit ist festzustellen, dass im Rapsglobulin auch freie α - und β -Ketten (s. Abb. 3.3) nachgewiesen worden sind (SCHWENKE, RAAB ET AL. 1986), die durch Umordnung der Disulfidbrücken während der Dissoziation des Moleküls entstehen (INQUELLO, RAYMOND ET AL 1993).

Bei dem „kleinen“ Rapssamenprotein (2-S-Protein) handelt es sich um ein vergleichsweise niedrigmolekulares (Masse 12.000-14.000g/mol) basisches Albumin mit einem isoelektrischen Punkt von über 10 (SCHWENKE 1990). Dieses Albumin, nach seiner Herkunftspflanze Brassica napus als Napin bezeichnet, besteht aus einer größeren und einer kleineren Peptidkette, die über eine Disulfidbrücke verbunden sind (SCHWENKE 1990; MONSALVE ET AL. 1991). Die Struktur des Napins ist, wie in Abb. 3.2 skizziert, durch eine hohe Ordnung mit einem vergleichsweise hohen Anteil an α -Helix charakterisiert (SCHWENKE 1990; SCHMIDT ET AL. 2004). Diese 2-S-Proteine sind auch in anderen Pflanzenspezies, z.B. Leinsamen, Sonnenblumensamen, als Speicherproteine enthalten. Charakteristisch ist deren hoher Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren und an helikaler Struktur, zit. nach (SCHWENKE 1990). Die Primärstruktur der beiden Polypeptidketten des Napins haben ERICSON ET AL. (1986) untersucht. In der Abb. 3.3 sind Elektropherogramme beider Hauptfraktionen sowie eines Isolates dargestellt.

Neben Cruciferin und Napin sind weitere Proteine, allerdings in vergleichbar geringen Mengen, in Rapssamen nachgewiesen worden. So isolierten FALK ET AL. 1995 verschiedene Myrosinase bindende Proteine. Diese Proteine wurden hinsichtlich ihrer Aminosäurezusammensetzung, ihrer Peptidsequenz und der isoelektrischen Punkte charakterisiert. Die Molmassen dieser Präparate wurden mit 30 - 110 kDa ermittelt. Alcalase-Inhibitoren sind ebenfalls in Rapssamen gefunden worden (VIOQUE ET AL. 2001). Auf den Myrosinase-Komplex, dem Enzymsystem, das die Glucosinolate spaltet, soll hier nicht näher eingegangen werden. Diese spezielle Rapsproblematik ist in einer Reihe von Übersichtsarbeiten abgehandelt worden (FENWICK ET AL. 1983; MIETH ET AL. 1983; BELL 1984; LANGE ET AL. 1992). Die Aminosäuresequenz einzelner Proteinfractionen ist aufgeklärt (BHUSHAN ET AL. 1990; LOPEZ-OTIN ET AL. 1991; MONSALVE, GONZALEZ DE LA PENNA ET AL. 1997; BHUSHAN AND TYAGI 1998).

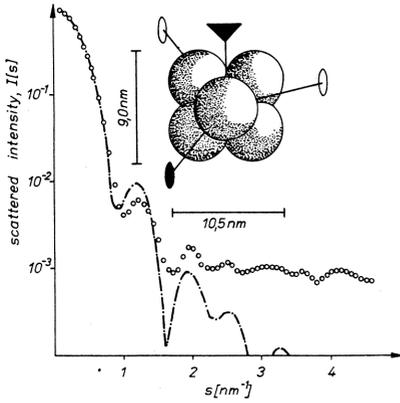
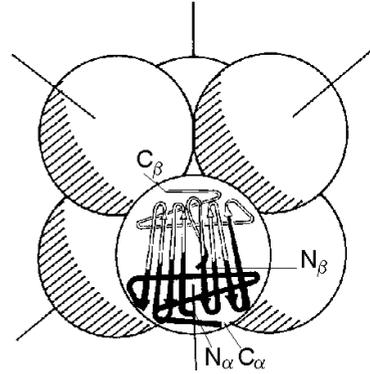


Abb. 3.1 Röntgenkleinwinkel-Streukurve und



Modell des Cruciferins (aus: PLIETZ AND DAMASCHUN 1986)

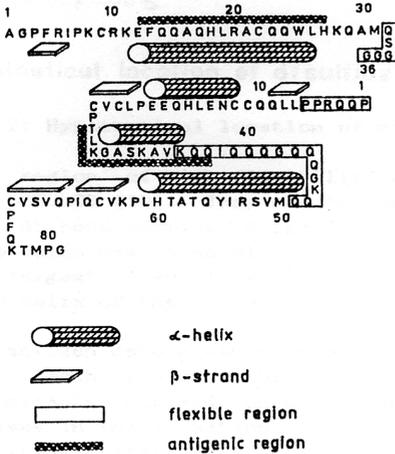


Abb. 3.2 Modell des Napins (aus SCHWENKE, RAAB ET AL 1989)

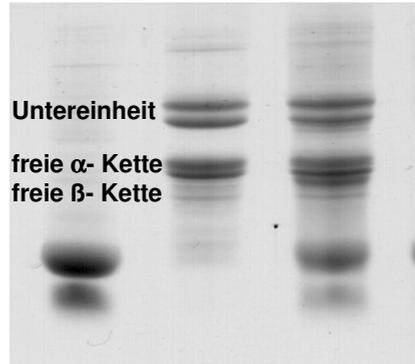


Abb. 3.3 Elektropherogramm (SDS-PAGE) des Napins (links), Cruciferins (Mitte) und eines Isolates (rechts) (aus SCHWENKE, DAHME ET AL. 1998)

3.1.2 Physikochemische Eigenschaften

Im Zusammenhang mit der Charakterisierung von Rapssamenproteinen sind einige ausgewählte physikochemische Proteineigenschaften von besonderer Bedeutung. Das betrifft u.a. die Löslichkeit, die von inneren (Aminosäurezusammensetzung und -sequenz, Verhältnis polare/unpolare Aminosäureseitenreste, Molmasse, Konformation) und von äußeren Faktoren (Temperatur; Lösungsmittel, pH-Wert, Ionenstärke, Polarität) abhängig ist. Weiterhin sei auf die oben angesprochene Klassifizierung der Proteine nach ihrer Löslichkeit (OSBORNE-Schema) hingewiesen.

SCHMIDT, RENARD ET AL. (2004) isolierten aus Rapssamen-Mehl (Var. Express) mittels Extraktion und nachfolgender chromatographischer Reinigung Napin und bestimmten ausgewählte physikochemische Eigenschaften dieses Proteins. Sie ermittelten einen isoelektrischen Punkt von etwa pH 10,7 (Tab. 3.2), eine Molmasse von 13.919 g/mol und einen hydrodynamischen Radius von 1,98 nm. Das Napin zeigte unabhängig vom pH-Wert (pH-Werte 3 - 11) eine gute Löslichkeit (94 %) in wässrigen Lösungen. Die Autoren bestätigten die an anderer Stelle beschriebene hohe Stabilität des Napins (SCHWENKE ET AL. 1988; FOLAWIYO ET AL. 1997; KRZYANIAK ET AL. 1998 zit bei SCHMIDT 2004). So wurden unabhängig vom pH-Wert (eingestellte pH-Werte 3; 4,6; 7 und 12) und von verschiedenen Puffersystemen keine Konformationsveränderungen beobachtet. Als Ursache wird u.a. der hohe Anteil an helicaler Struktur (48,6 - 57,9 %) im Vergleich zu 7 - 15,3 % β -Faltblatt-Struktur diskutiert (SCHMIDT, RENARD ET AL. 2004).

Das 11- bzw. 12-S-Rapssamenprotein ist als Globulin in Salzlösungen bestimmter Ionenstärke löslich, außerdem in Säuren und Laugen entsprechender pH-Werte. Der isoelektrische Punkt wurde bei einem pH-Wert von 7,2 ermittelt (SCHWENKE 1990). Dieses Protein ist im Vergleich zu anderen Ölsamenglobulinen (z.B. Sonnenblumen, Sojabohnen, Erdnuss), deren isoelektrischer Punkt im Sauren liegt (PRAKASH AND RAO 1986), ein neutrales Globulin (Tab. 3.2).

Tab. 3.2 Isoelektrische Punkte von Rapssamenproteinen

Protein	I.P.	Literatur
Globulin	7,2	SCHWENKE, RAAB ET AL. (1981)
Albumin	10,7	SCHMIDT, RENARD ET AL. (2004)
Isolate	5 - 6	GILBERG (1978); MAHAJAN AND DUA (1995)

MOHAMED SALLEH, MARUYAMA ET AL. (2002) haben ausgewählte physikochemische Eigenschaften von Cruciferin und Soja-Glycinin miteinander verglichen. Das Rapssamenprotein zeigte dabei eine höhere Oberflächenhydrophobizität, eine geringere Hitzestabilität und in Bezug auf unterschiedliche Ionenstärken ein differentes Löslichkeitsverhalten im Vergleich zum Sojaprotein.

3.2 Technofunktionelle Eigenschaften / Funktionelles Potenzial

Der Begriff funktionelle Eigenschaften von Lebensmittelbestandteilen ist in den 60ziger Jahren des 20. Jahrhunderts geprägt worden. Unter funktionell werden Eigenschaften von Lebensmittelbestandteilen verstanden, die Rückschlüsse auf das verfahrens- und anwendungstechnische Verhalten der entsprechenden Stoffe erlauben. Begriffsbestimmung und -umfang sind allerdings nicht einheitlich. Um eine klare Abgrenzung gegenüber der biologischen Bedeutung des Begriffes funktionell zu dokumentieren, hat sich partiell der Begriff technofunktionelle Eigenschaften von Lebensmittelbestandteilen eingebürgert. Dieser Praxis schließen sich die Verfasser dieser Übersichtsarbeit an, obwohl im Sinne der zitierten Original-Literatur diese Begriffsbestimmung nicht immer korrekt eingehalten werden kann. KINSELLA (1976) hat einen Zusammenhang zwischen allgemeinen und (techno)funktionellen Eigenschaften von Proteinen hergestellt. Die technofunktionellen Eigenschaften von Lebensmittelbestandteilen stellen demzufolge eine zweite Ebene von Stoffkennwerten dar. Die Basis bilden jene Kenngrößen (Tab. 3.3), die sich unmittelbar aus dem molekularen Aufbau der Bestandteile herleiten lassen, z.B. für Proteine die Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur. Neben dem Begriff funktionelle (technofunktionelle) Eigenschaften ist im Zusammenhang mit der Charakterisierung von Pflanzenproteinen als potentielle Lebensmittel-Bestandteile der Begriff funktionelles Potenzial definiert worden (SCHWENKE 2001). Das funktionelle Potenzial wird als strukturbedingte potentielle Funktionalität der Pflanzenproteine verstanden. Es ist die Gesamtheit an technofunktionellen Eigenschaften, die ein Protein auf Grund seiner nativen Struktur besitzt und somit eine fundamentale Größe für den Vergleich der Funktionalität von Proteinen unterschiedlicher Herkunft.

Da die Proteinstruktur die Fähigkeit der Proteine zu Wechselwirkungen bedingt, umfasst der Begriff des funktionellen Potenzials auch die durch Wechselwirkungen unterschiedlichster Art verursachten funktionellen Eigenschaften. Dies betrifft

sowohl Wechselwirkungen von Proteinen untereinander als auch Wechselwirkungen von Proteinen mit anderen Sameninhaltsstoffen.

Tab. 3.3 Allgemeine und funktionelle Eigenschaften von Proteinen (KINSELLA 1976)

Allgemeine Eigenschaften	Funktionelle Eigenschaften
Sensorik	Farbe, Aroma, Textur, Mundgefühl
Kinästhetik	Weichheit, Sandigkeit, Trübung
Hydratation	Löslichkeit, Dispergierbarkeit, Benetzbarkeit, Wasserabsorption, Quellung, Eindickung, Gelierung, Fließverhalten, Wasserbindungsvermögen, Synerese, Viskosität, Teigbildung
Grenzflächenwirkung	Emulgiereigenschaften, Schaumbildungsvermögen, Schaumstabilisierung, Protein/Lipid-Filmbildung, Lipid-Bindung, Aromabindung, Stabilisierung
Struktur	Elastizität, Sandigkeit, Kohäsion, Kaubarkeit
Textur	Viskosität, Adhäsion, Netzwirkbildung
Rheologie	Aggregation, Klebrigkeit, Gelierung, Teigbildung, Texturierbarkeit, Faserbildung, Extrudierbarkeit, Elastizität

Zu diesen im weitesten Sinne intrinsischen Faktoren kommen technologiebedingte äußere Faktoren als relevante, die Funktionalität beeinflussende Größen wie Temperatur- und pH-Einflüsse. Gezielte chemische Modifizierung kann darüber hinaus zu drastischen Veränderungen von Proteinstruktur und Funktionalität führen (siehe 4.2). Die chemische Modifizierbarkeit ist somit ebenso wie die Wechselwirkungsfähigkeit ein integraler Bestandteil des funktionellen Potenzials eines Proteins.

Die Berücksichtigung der Komplexität der Systeme und Einflussgrößen - Proteinstruktur, Proteinwechselwirkungen, Proteinmodifizierung, technologiebedingte Proteinveränderung - ist deshalb eine Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen über die Funktionalität von Pflanzenproteinen unterschiedlicher Herkunft. Proteinfunktionalität wird nicht nur durch die physikochemischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials, sondern auch durch die Prozessbedingungen während der Proteinisolierung sowie durch die Wechselwirkungen mit Nichtprotein Komponenten bestimmt (SCHWENKE 1982, BILADERIS 1983). Zur Bestimmung technofunktioneller Eigenschaften von Proteinpräparaten werden teilweise sehr unterschiedliche Methoden und Geräte

angewendet. Das erschwert den Vergleich von Literaturdaten; obwohl die qualitative Aussage zur jeweiligen technofunktionellen Eigenschaft dadurch nicht beeinträchtigt wird. Hinsichtlich der technofunktionellen Eigenschaften von Rapsamenproteinen existiert eine Vielzahl von Publikationen, die das hohe techno-funktionelle Potenzial proteinhaltiger Präparate belegen. Die Übersicht in Tab. 3.4 vergleicht ausgewählte Parameter von Raps- und Sonnenblumen mit Sojaproteinisolaten (SCHWENKE, KRAUSE ET AL. 2002).

Tab. 3.4 Funktionelle Eigenschaften von Raps- (RI) und Sonnenblumen- (SI) Proteinisolaten bezogen auf Sojaproteinisolat (= 1 gesetzt)

Isolat	Absorptionsvermögen			Emulgiervermögen		Schaumbildung		Literatur
	NSI	Wasser	Fett	Kapazität	Stabilität	Volumen	Stabilität	
SI-M	1,1	0,37	2,15	1,15		1,00	0,92	Lin, Humbert et al. 1974
SI-IP	0,8	0,29	2,79	1,38		0,88	0,85	Inklaar and Fortain 1969, Kabirullah and Wills 1983, Sosulski 1979
SI-W		0,65	1,34	1,57	0,93			Canella, Castriotta et al. 1977
RI						1,14	1,1	Sosulski, Humbert et al. 1976
RI-HPA	0,1	1,57	1,26	0,57	1,23	1,14	1,09	Dev and Mukherjee 1986, Kodagoda, Nakai et al. 1973
RI-LPA	0,9	1,32	0,61	0,60	1,40	1,02	1,14	Dev and Mukherjee 1986, Kodagoda, Nakai et al. 1973

NSI Stickstofflöslichkeit
M membranextrahiert
IP IP-säureextrahiert
W wasserextrahiert
HPA hoher Anteil Phytinsäure (4,6 %)
LPA geringer Anteil Phytinsäure (0,9%)

Rapsisolate besitzen im Vergleich zu Sojaisolaten (SI) die gleiche Emulgieraktivität, jedoch eine höhere Schaumkapazität und -stabilität. SOSULSKI, HUMBERT ET AL (1976) fanden, dass die Extraktion von Glucosinolaten und anderer niedermolekularer Bestandteilen zu einer erhöhten Wasser- und Fettbindungskapazität sowie verbesserten Schaum- und Emulgiereigenschaften von Rapsisolaten führt. Ein durch Salzextraktion und nachfolgende Dialyse (Ausfällung der Globuline durch Herabsetzung der Ionenstärke - „Mizell-Verfahren“) gewonnenes Rapsproteinisolat zeigte die höchste Emulgierkapazität während

säuregefälltes Rapsisolat die stabilsten Emulsionen bildete. OHLSON AND ANJOU (1979) konnten funktionelle Eigenschaften eines unter technischen Bedingungen hergestellten Rapsproteinisolates durch nachfolgende Modifizierung deutlich verbessern. DEV UND MUKHERJEE (1986) fanden, dass ein hoher Phytinsäuregehalt die Emulgiereigenschaften verschlechtert, jedoch kaum das Schaumbildungsverhalten beeinflusst. In Mizellform gewonnene Proteinisolate besitzen besondere viskoelastische Eigenschaften und ein spezielles Faserbildungsvermögen, wie am Beispiel von Ackerbohnenproteinen festgestellt wurde (MURRAY AND MYERS 1981). Ähnliche Eigenschaften sollen Mizell-Proteinisolate aus Saflor und anderen Ölsamen besitzen (PAREDES-LOPEZ, GUZMAN-MALDONADO ET AL. 1984). Aus der Literatur lässt sich folgern, dass mizellare Proteinisolate infolge ihres nativen Zustandes und geringen Gehaltes an anderen Sameninhaltsstoffen i.a. eine höhere Funktionalität aufweisen als alkaliextrahierte, isoelektrisch gefällte Proteinisolate.

In der Literatur wird immer wieder auf den engen Zusammenhang zwischen Qualität des Mehles und den erreichbaren funktionellen Eigenschaften der Proteine hingewiesen (BOURDON AND AUMAÎTRE 1990, MURRAY, ARNTFIELD ET AL. 1985). Cruciferin besitzt herausragende Schaumbildungseigenschaften, die beim Napin sogar mit Hühnereiweiß vergleichbar sind (MURRAY, ARNTFIELD ET AL. 1986, NITECKA, SCHWENKE ET AL. 1986). Die Gelbildung beider Proteine unterscheidet sich deutlich (SCHWENKE, DAHME ET AL. 1998). Das Cruciferin und ein Isolat mit einem Cruciferingehalt von 70 % zeigen sehr ähnliche Abhängigkeiten der Geliertemperatur vom pH-Wert. Die Temperaturen liegen zwischen 70 und 75 °C mit einem leichten Maximum um den I.P. Wert. Das Napin geliert in diesem Bereich erst bei 95 °C. Durch eine Acetylierung des Isolates lassen sich sogar „kaltgelierende“ Systeme erzeugen (Abb. 3.4).

Adsorptionsmessungen zeigten für das Napin deutlich höhere Diffusionsraten und geringere kritische Konzentration für eine vollständige Belegung der Wasser-Luft-Grenzflächen mit Molekülen (CMC) als für das Cruciferin und das Isolat. Die erreichbare Senkung der Grenzflächenspannung beträgt dagegen nur etwa die Hälfte (Abb. 3.5). Napin könnte bevorzugt z.B. als Co-Emulgator eingesetzt werden.

Ebenso interessant ist die Filmbildung auf festen Oberflächen, die zur Veränderung der Benetzungseigenschaften führen (Abb. 3.6). Die amphiphilen Eigenschaften der Proteine gestatten es, hydrophile und hydrophobe Oberflächen gleichermaßen mit Filmen zu belegen und ihre Benetzungseigenschaften z.B. gegen Wasser zu verändern (Abb. 3.6: Differenz im Kontaktwinkel). Rapsproteine hydrophobieren

hydrophile Oberflächen und umgekehrt. Das Ausmaß hängt wiederum von der verwendeten Proteinfraction ab.

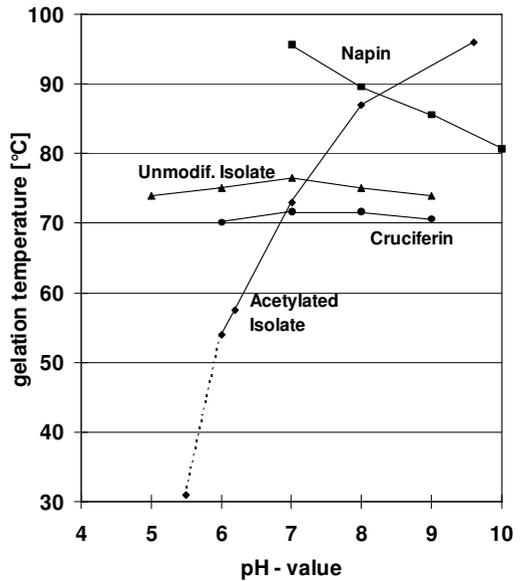


Abb. 3.4 pH-Abhängigkeit der Gelbildungstemperatur von Rapsproteinen (SCHWENKE, DAHME ET AL. 1998)

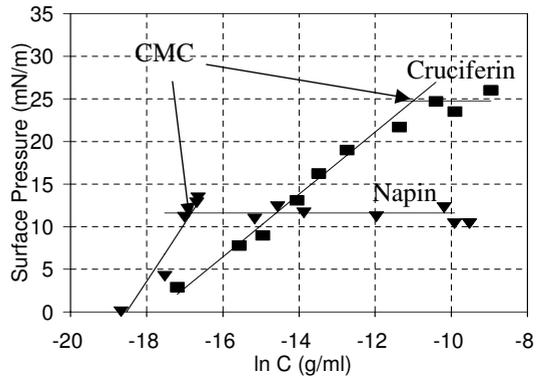


Abb. 3.5 Grenzflächenadsorptionsisothermen von Rapsproteinen (KRAUSE AND SCHWENKE 2001)

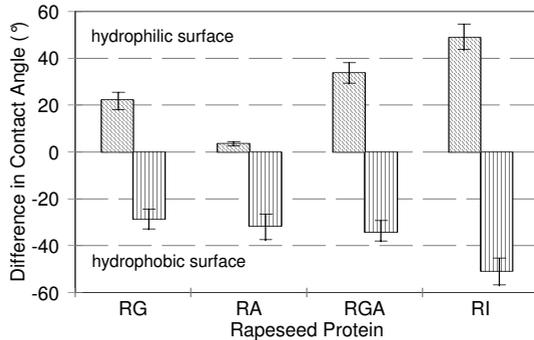


Abb. 3.6 Veränderung des Kontaktwinkels hydrophober und hydrophiler Oberflächen durch Rapsproteine (RG..Cruciferin, RA...Napin, RGA...Mischung, RI...Isolat) (KRAUSE AND SCHWENKE 2001)

Prinzipiell wird bei Ölsamenproteinprodukten zwischen vollfetten Samen, entfetteten Samenmehlen (durch Lösungsmittlextraktion), Proteinkonzentraten und Proteinisolaten unterschieden (nähere Ausführungen dazu unter 4.1). Die Löslichkeit unterscheidet sich aufgrund der Inhaltsstoffe erheblich. Außerdem wird das Löslichkeitsverhalten von Proteinpräparaten im entscheidenden Maße von deren technologischer Vorgeschichte beeinflusst. Hinsichtlich der Löslichkeit von Rapssamenproteinprodukten sei auf die vorangegangenen Ausführungen hingewiesen. Demzufolge sind die Rapssamenalbumine in Wasser löslich. Daher besitzen Rapssamenpräparate mit einem vergleichsweise hohen Albumingehalt eine hohe Wasserlöslichkeit. Präparate mit einem hohen Globulinanteil bzw. solche, die ausschließlich aus Globulinen bestehen, sind nicht bzw. nur zu einem geringen Anteil in Wasser löslich. Wie bei allen Globulinen ist die Löslichkeit der Rapsglobuline vom pH-Wert und von der Ionenstärke (Salzkonzentration) abhängig. Der isoelektrische Punkt (u.a. charakterisiert durch die geringste Löslichkeit des Proteins) des Rapsglobulins ist bei einem pH-Wert von 7,2 ermittelt worden (Tab. 3.2). Oberhalb und unterhalb des I.P. sowie auch in Gegenwart von einer nicht zu hohen Konzentration an Kationen (Einsalzeffekt) steigt die Löslichkeit an.

Aus den zahlreichen Publikationen (siehe unten), die sich mit den technofunktionellen Eigenschaften von Rapssamenproteinen befassen, kann folgendes geschlossen werden. Diese Eigenschaften sind von der Art des Rapsproteinproduktes (Mehl, Konzentrat, Isolat) und damit von deren

Zusammensetzung, von der Technologie der Produktherstellung und von Wechselwirkungen zwischen einzelnen Inhaltsstoffen abhängig. Generell ist gezeigt worden, dass Rapsproteinkonzentrate eine hohe Wasserbindung und Isolate mit einem hohen Albumin-Anteil hervorragende Schaumeigenschaften besitzen. (SCHWENKE 1990; KROLL 1991A).

Die Löslichkeit der Rapsproteinisolate, soweit sie vorrangig aus Globulinen (Cruciferin) bestehen, ist naturgemäß von der Ionenkonzentration und dem pH-Wert der Lösung abhängig und mit der anderer Ölsamenproteinisolate vergleichbar. Weitere wichtige Arbeiten im Zusammenhang mit technofunktionellen Eigenschaften von Rapssamen-Proteinprodukten sind: (KODAGODA, NAKAI ET AL. 1973; SCHMANDKE, HARTMANN ET AL. 1981; THOMPSON, LIU ET AL. 1982; KHALIL, RAGAB ET AL. 1985; MCCURDY 1987; MCCURDY 1990; KROLL 1991A; MANSOUR, PEREDI ET AL. 1992; LEGER AND ARNTFIELD 1993; MAHAJAN AND DUA 1994; MAHAJAN AND DUA 1995; SCHWENKE, DAHME ET AL. 1998; MAHAJAN, BHARDWAJ ET AL. 1999; VIOQUE, SANCHEZ-VIOQUE ET AL. 2000; ALUKO AND MCINTOSH 2001; KRAUSE AND SCHWENKE 2001; KRAUSE 2002; MAHAJAN, DUA ET AL. 2002; SANCHEZ-VIOQUE, BAGGER ET AL. 2004; GHODSVALI, KHODAPARAST ET AL. 2005; TANDANG, ATSUTA ET AL. 2005).

3.3 Native, sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe

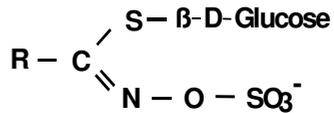
Die sekundären Pflanzeninhaltsstoffe werden:

- im Sekundärstoffwechsel der Pflanze gebildet,
- liefern keine Energie,
- zählen nicht zu den Hauptnährstoffen,
- sind aber biologisch aktiv.

Von diesen Inhaltsstoffen sind einige Tausend Vertreter bekannt, die zu unterschiedlichen chemischen Klassen gehören. Diese Verbindungen als Inhaltsstoffe pflanzlicher Lebensmittel sind in den letzten Jahren zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Von einer Reihe dieser Verbindungen sind interessante biologische Wirkungen bekannt, die Ansätze für das Verständnis positiver Effekte bei einer entsprechenden Ernährungsweise bieten. Andere sekundäre Inhaltsstoffe entfalten negative biologische (sogar toxikologische) Wirkungen; und wiederum eine dritte Gruppe dieser Verbindungen besitzt sowohl positive als auch negative

Auswirkungen als Lebensmittelinhaltsstoff. Im Rapssamen sind verschiedene sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe enthalten. Die bekannteste Verbindungsklasse, die typische Inhaltsstoffe aller Kreuziferen (Familie der Kreuzblütler) darstellen, sind die Glucosinolate (Thioglucoside). Über Glucosinolate als sekundäre Inhaltsstoffe von Rapssamen bzw. Kreuziferen sind eine Reihe von Übersichtsarbeiten erschienen (FENWICK AND HEANEY 1983; FENWICK, HEANEY ET AL. 1983; LANGE, BAUMGRASS ET AL. 1992; ANONYM 1999).

Die Glucosinolate bestehen aus einer Glucoseeinheit, einer schwefelhaltigen Gruppierung mit dem Agluconrest R und einer Sulfatgruppe (Abb. 3.7). Die einzelnen Verbindungen dieser Klasse unterscheiden sich nur im Aglucon. Dieses kann eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Indolylstruktur aufweisen. Es sind etwa 20 verschiedene Glucosinolate in den einzelnen Kreuziferenarten nachgewiesen worden.



R = Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Indolylstruktur

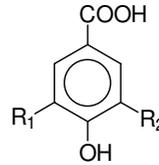
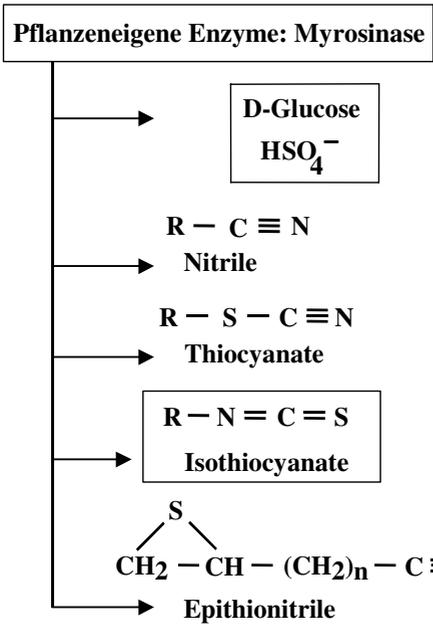
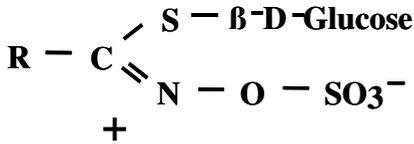
Abb. 3.7 Struktur der Glucosinolate

Das kruziferene Enzymsystem Myrosinase (β -Thioglucosidasen) liegt in den intakten Pflanzenzelle vergesellschaftet mit den Glucosinolaten vor. Bei einer Verletzung der Zelle, z.B. bei der technologischen Be- und Verarbeitung von Rapssamen, kommt die Myrosinase mit den Glucosinolaten in Kontakt und spaltet diese Inhaltsstoffe (BONES AND ROSSITER 2006) (Abb. 3.8). Den Spaltprodukten werden unterschiedliche physiologische Wirkungen zugeschrieben (Tab. 3.5). Als Hauptspaltprodukte entstehen Isothiocyanate (ANONYM 1999), die aufgrund ihrer starken Elektrophilie sehr reaktiv sind (s. Abschnitt 3.4). Auf die mögliche Bedeutung solcher Reaktionen im Zusammenhang mit der Gewinnung von Proteinprodukten aus Rapssamen wird im Abschnitt 4.1 eingegangen.

Als weitere sekundäre Inhaltsstoffe sind verschiedene phenolische Verbindungen in Rapssamen enthalten (KRYGIER, SOSULSKI ET AL. 1982; NACZK, AMAROWICZ ET AL. 1998; WANG, OOMAH ET AL. 1998; AMAROWICZ, NACZK ET AL. 2000; NACZK, AMAROWICZ ET AL. 2000; LI AND EL RASSI 2002; VUORELA, MEYER ET AL. 2004; VUORELA, KREANDER ET AL. 2005; ROMANI, VIGNOLINI ET AL. 2006), deren Gesamtgehalt wesentlich höher als in anderen Ölsamen (Sojabohne, Baumwollsamensamen, Erdnuss) ist (NACZK, AMAROWICZ ET AL. 1998).

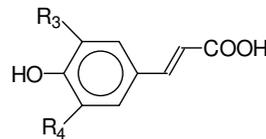
Das dominierende Raps-Phenol ist die trans-Sinapinsäure, ein Derivat der

Hydroxyzimtsäure. Die phenolischen Verbindungen liegen in freier und veresterter Form sowie als kondensierte Tannine vor und werden für die dunkle Farbe, für den Bittergeschmack und die adstringierende Wirkung von Rapsproteinprodukten verantwortlich gemacht (Abb. 3.9) (NACZK, AMAROWICZ ET AL. 1998).



Derivate der *p*-Hydroxybenzoesäure

Säure	R ₁	R ₂
Protocatechusäure	H	OH
Vanillinsäure	OCH ₃	H
Syringasäure	OCH ₃	OCH ₃
Gallussäure	OH	OH
<i>p</i> -Hydroxybenzoesäure	H	H



Derivate der *p*-Hydroxyzimtsäure

Säure	R ₃	R ₄
<i>p</i> -Cumarsäure	H	H
Caffeesäure	H	OH
Ferulasäure	H	OCH ₃
Sinapsäure	OCH ₃	OCH ₃

Abb. 3.8 Spaltprodukte von Glucosinolaten

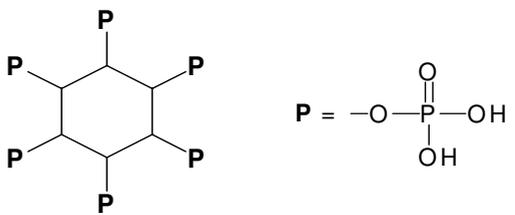
Abb. 3.9 Struktur von Phenolsäuren in Raps und Canola (NACZK ET AL. 1998)

Tab. 3.5 Physiologische Wirkungen von Glucosinolat-Spaltprodukten

Intensive Aroma- und Geschmackseigenschaften
Anticarcinogene Wirkungen
Antimikrobielle (fungistatische und bakteriostatische) Effekte
Goitrogene Wirkung
Mutagene Wirkungen
Cytotoxische Wirkungen
Hepatotoxische Effekte
Phytotoxische Effekte

In Abhängigkeit von ihrer Struktur können phenolische Verbindungen schon unter vergleichsweise milden Bedingungen mit Proteinen reagieren und deren physikochemische sowie ernährungs-physiologische Eigenschaften verändern (weitere Ausführungen dazu im Abschnitt 4.4).

Auch die Phytinsäure (Abb. 3.10), der Hexaphosphorsäureester des myo-Inositols, ist ein sekundärer Inhaltsstoff, der in Rapsamen in Konzentrationen von 2 – 4 % enthalten ist (REDDY, SATHE ET AL. 1982). Diese Verbindung besitzt die Fähigkeit, vor allem zweiwertige Kationen so stark zu binden, dass deren Bioverfügbarkeit herabgesetzt bzw. verhindert wird. Daraus resultieren die bekannten negativen ernährungsphysiologischen Wirkungen. Allerdings werden auch protektive Effekte der Phytinsäure diskutiert (INGELMANN, RIMBACH ET AL. 1993). Dieser Komplexbildner reagiert in Abhängigkeit von den Milieubedingungen auch mit Proteinen (KROLL 1991A; INGELMANN, RIMBACH ET AL. 1993). Auf die Bedeutung dieser Reaktionen im Zusammenhang mit der Gewinnung von Rapsproteinprodukten wird weiter unten eingegangen.



Hexaphosphorsäureester des Myoinositols

- 12 OH – Gruppen
- pK-Werte von 1,92 bis 9,53
- vollständige Protonierung bei pH < 2

Abb. 3.10 Phytinsäure – Struktur und pK-Werte

Die nachfolgende Übersicht (Tab. 3.6) fasst begünstigende Einflussfaktoren auf die Bildung von Agluconen aus Glucosinolaten zusammen (nach KUJAWA 1989).

Tab. 3.6 Einflussfaktoren auf die Bildung von Agluconen aus Glucosinolaten

Nitrile, Thioamide, Säuren	Isothiocyanate, Oxazoidinthione
- begünstigt durch Vorbehandlung des Substrates -	
frisch	längere Lagerung
Lagerung bei niedrigen Temperaturen	Lagerung bei hohen Temperaturen
luftgetrocknet	hitzegetrocknet
Autolyse bei frischen Material mit substrateigener endogener Myrosinase	Hydrolyse mit exogener zugesetzter Myrosinase
pH-Werte < und > 7,0	PH-Wert um 7,0
Niedrige Temperaturen (0 – 25) °C	Hohe Temperaturen (> 55 °C)
- begünstigt durch Reaktionsbedingungen -	
Geringe Feuchtigkeit	Hohe Verdünnung mit Wasser
Anwesenheit von Metallionen, Thiolverbindungen	Myrosinase aktivierende Verbindungen
- begünstigt durch Prozessführung bei der Rapssaatverarbeitung -	
Konditionierung, Dämpfung, trockenes Erhitzen bei hohen Temperaturen und Zusatz von Additiven	Konditionierung, Dämpfung, trockenes Erhitzen bei niedrigen Temperaturen
Pressung bei hohen Temperaturen	Schonende Pressung bei Raumtemperatur
Desolventisierung / Toastung bei hohen Temperaturen	Desolventisierung bei Raumtemperatur

3.4 Wechselwirkungen sekundärer Inhaltsstoffe mit Proteinen

Die im Kapitel 3.3 abgehandelten Rapssameninhaltsstoffe sind chemisch reaktive Verbindungen, die in der Lage sind, mit Proteinen zu reagieren. Die Reaktivität der einzelnen Verbindungsklassen ist unterschiedlich und letztlich strukturabhängig.

Die größte Reaktivität weisen die bei der genannten Spaltung der Glucosinolate bevorzugt entstehenden Isothiocyanate auf. Auf Grund ihrer Struktur handelt es sich bei den Isothiocyanaten um stark elektrophile, sehr reaktive Verbindungen, die schon unter vergleichsweise milden Bedingungen (Zimmertemperatur, pH-Werte 5 - 9) mit Proteinen reagieren, wobei deren physikochemische, strukturelle und biologische (z.B. biologische Proteinwertigkeit, Enzymaktivität) Eigenschaften verändert werden.

Untersuchungen an verschiedenen Proteinen (Eiklar, Ovalbumin, Ovomuroid, Conalbumin, Lysozym, Rinderserum-Proteine, Myoglobin, Legumin aus Ackerbohnen), Enzymen (Proteasen: Bromelain, Papain, Trypsin, Chymotrypsin) und Isothiocyanaten (Allyl-, Benzyl-, Butyl- und Phenylisothiocyanat) wiesen die hohe Reaktivität nach. Die Reaktionen erfolgen vor allem an freien Aminogruppen (ϵ -Aminogruppe des Lysins), an den SH-Gruppen und an den Tryptophan-Seitengruppen. Es bilden sich Thioharnstoff-Derivate (nach Reaktion mit freien Aminogruppen) und Dithiocarbamat-Ester (nach Reaktion mit den SH-Gruppen). Damit verbunden ist eine Proteinderivatisierung. In Folge dieser Reaktionen kommt es zu Veränderungen von Proteineigenschaften. Das Löslichkeitsprofil dieser Biopolymere verändert sich ebenso wie der isoelektrische Punkt und die Hydrophobizität. Weiterhin kommt es zu einer Zunahme der Molmassen. Die Derivatisierung der Proteine verändert deren enzymatisches Abbauverhalten, wie andererseits die Derivatisierung der Enzyme deren Aktivität verändert (KROLL, RAWEL ET AL. 1993; KROLL AND JANCKE 1994; KROLL, NOACK ET AL. 1994; KROLL, RAWEL ET AL. 1994; RAWEL AND KROLL 1995; KROLL AND RAWEL 1996; RAWEL, KROLL ET AL. 1998A; RAWEL, KROLL ET AL. 1998B; RAWEL, KROLL ET AL. 1998C; RAWEL, KROLL ET AL. 1998D; RAWEL, ROHN ET AL. 2000). In einem Tierversuch konnte nachgewiesen werden, dass die biologische Wertigkeit von einem Eiklarproteingemisch nach Reaktion mit Benzy-ITC vermindert wird (HERNANDEZ-TRIANA, KROLL ET AL. 1996).

Auch bei den Pflanzenphenolen handelt es sich um reaktive Verbindungen, die in Abhängigkeit von ihrer Struktur mit Proteinen reagieren können. Unter Verwendung verschiedener Pflanzenphenole und verwandter Verbindungen (China-, Ferula-, Kaffee-, Chlorogen-, Gallus-Säure; Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon; Flavon, Apigenin, Kämpferol, Quercetin, Myricetin) sowie einer Reihe von Proteinen (Eiklar, Ovalbumin, Ovomuroid, Conalbumin, Lysozym, Rinderserum-Proteine, Myoglobin, Legumin aus Ackerbohnen) und Enzymen (Proteasen: Bromelain, Papain, Trypsin, Chymotrypsin) konnte gezeigt werden, dass schon unter milden Bedingungen (Zimmertemperatur, pH-Werte 3 - 9) - ähnlich wie bei den Isothiocyanaten - die Phenole in Abhängigkeit von ihrer Struktur mit den Proteinen/Enzymen reagieren. Auch hier finden die Reaktionen vor allem an freien Aminogruppen (ϵ -Aminogruppe des Lysins), an den SH-Gruppen und an den Tryptophan-Seitengruppen statt. Vergleichbar wie nach Reaktion mit den Isothiocyanaten werden die Proteine derivatisiert. In Folge dieser Reaktionen kommt es zu den schon genannten Veränderungen von Proteineigenschaften (Löslichkeitsprofil, isoelektrischer Punkt, Hydrophobizität, Zunahme der Molmassen, enzymatisches Abbauverhalten,

Enzymaktivität (KROLL, RAWEL ET AL. 2000; RAWEL, KROLL ET AL. 2000; RAWEL, ROHN ET AL. 2000; KROLL AND RAWEL 2001; KROLL, RAWEL ET AL. 2001; RAWEL, KROLL ET AL. 2001A; RAWEL, KROLL ET AL. 2001B; ROHN, RAWEL ET AL. 2001; KROLL, RAWEL ET AL. 2002; RAWEL, CZAJKA ET AL. 2002; RAWEL, ROHN ET AL. 2002; ROHN, RAWEL ET AL. 2002A; ROHN, RAWEL ET AL. 2002B; KROLL, RAWEL ET AL. 2003; RAWEL, ROHN ET AL. 2003; ROHN, RAWEL ET AL. 2003; RAWEL, RANTERS ET AL. 2004; ROHN, RAWEL ET AL. 2004; SEIFERT, RAWEL ET AL. 2004; RAWEL, MEIDTNER ET AL. 2005; ROHN, RAWEL ET AL. 2005).

In zwei Tierversuchen konnte nachgewiesen werden, dass die biologische Wertigkeit von einem Eiklarproteingemisch bzw. von einem Sojaprotein nach Reaktion mit Chlorogensäure bzw. Quercetin vermindert wird (PETZKE, SCHUPPE ET AL. 2005; ROHN, PETZKE ET AL. 2006). Solche Reaktionen sind auch zwischen den Rapsphenolen und -proteinen nicht auszuschließen.

Auch die Phytinsäure als weiterer sekundärer Inhaltsstoff von Rapssamen hat die Fähigkeit, mit Rapsproteinen zu interagieren. Dabei handelt es sich offensichtlich um nicht-kovalente Wechselwirkungen. Diese Reaktionen führen dazu, dass der isoelektrische Punkt der Rapsglobuline in den sauren Bereich verschoben wird. Eine Abtrennung der Phytinsäure gelingt durch Ultrafiltration. Dadurch werden der isoelektrische Punkt wie auch funktionelle Eigenschaften (Löslichkeit, Schaumeigenschaften) der resultierenden Proteinprodukte verändert (KROLL 1991A).

(A.d.R.: Das Kapitel 3 ist auszugsweise in der Deutschen Lebensmittelrundschau 103 (3 und 4) 2007 publiziert worden).

4. Proteintechnologie

4.1 Proteinisolierung und -gewinnung

Zur Isolierung von Proteinen aus pflanzlichen Materialien stehen sowohl im Labor als auch im technologischen Maßstab Standardverfahren zur Verfügung. Ganz allgemein werden aus den Rückständen der Ölsamenverarbeitung, vor allem bei der Sojabohnenverarbeitung, drei Grundprodukte gewonnen: Samenmehle (entfettet), Proteinkonzentrate und Proteinisolate. Die entfetteten Samenmehle (mit einem technologisch festgelegten Restfettgehalt) fallen nach der üblichen Ölabtrennung aus den entsprechenden, vorbehandelten (u.a. partielle oder vollständige Schälung)

Saaten an. Samenmehle eignen sich auf Grund der typischen arteigenen sensorischen Eigenschaften nur bedingt für den direkten Einsatz in Produkte für die Humanernährung. Proteinkonzentrate werden in der Weise gewonnen, dass durch eine Behandlung (Waschung) von entfetteten Samenmehlen mit Wasser oder wässrigen Lösungen, in denen der Hauptteil der Proteine (Globuline) nicht löslich ist, die entsprechenden löslichen Komponenten (lösliche, niedermolekulare Kohlenhydrate; typische Geschmacksstoffe, die beim Einsatz entsprechender Produkte stören würden; aber auch in dem eingesetzten Lösungsmittel gelöste Proteine, wie die Albumine) entfernt werden. Nach weitgehender Abtrennung der wässrigen Lösung durch Zentrifugation oder Siebtechnik und nachfolgender Trocknung resultiert ein Proteinkonzentrat mit einem Proteingehalt von etwa 60 %, wobei dieser Wert von dem Proteinspektrum der jeweiligen Saat und von der Saatbehandlung (u.a. Grad der Schälung) abhängig ist. Das Prinzip der Gewinnung von Proteinisolaten besteht darin, dass die in dem entfetteten Samenmehl enthaltenen Proteine durch Einsatz eines geeigneten wässrigen Lösungsmittels (Laugen, Salzlösungen einer bestimmten Ionenstärke) weitgehend (in Abhängigkeit von der Samenvorbehandlung z.B. Konditionierung) gelöst werden. Nach Abtrennung des verbleibenden Rückstandes (Siebtechnik oder Zentrifugation) werden die im Filtrat/Zentrifugat gelösten Globuline isoelektrisch gefällt. Der Niederschlag wird nach Waschung getrocknet. Es resultiert ein Proteinisolat mit einem Proteingehalt von ca. 90 %.

Neben diesen Standardverfahren der Herstellung von Proteinprodukten aus Rückständen der Ölsamenverarbeitung sind in der Literatur weitere Möglichkeiten der Gewinnung entsprechender Produkte beschrieben. Dazu zählen die Fällung der Proteine durch Komplexbildner (polyanionische Verbindungen) wie Alginat, Pektinate, Carboxymethylcellulose, Dextransulfat und Polyphosphate (MIETH, SCHWENKE ET AL. 1983). Der eingesetzte Komplexbildner verbleibt dabei im ausgefallten Protein und kann dessen Eigenschaften verändern. Weitere Labor-Varianten zur Gewinnung proteinhaltiger Produkte aus Rapssamen bzw. –mehl oder –schrot beschreiben SCHWENKE, KROLL ET AL. (1990) und Diosady (TZENG, DIOSADY ET AL. 1987; TZENG, DIOSADY ET AL. 1988A; TZENG, DIOSADY ET AL. 1988).

Eine interessante Technologie zur Gewinnung von Proteinen aus unterschiedlichen Quellen stellt die Ultrafiltration dar, die vor allem in der Milchwirtschaft im technischen Maßstab zur Gewinnung von Molkenproteinen ihren festen Platz hat. Das Prinzip dieser Filtrationstechnik besteht darin, dass gelöste Makromoleküle in Abhängigkeit von der Porengröße der verwendeten Membranen während der

Filtration im Retenat zurückgehalten werden. Die gelösten niedermolekularen Verbindungen (niedermolekulare Kohlenhydrate, Peptide, Aminosäuren, sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe im Falle der Gewinnung pflanzlicher Proteinpräparate, Mineralstoffe u.a.) passieren die Membran und reichern sich im Permeat an. Auf diese Weise wird während der Ultrafiltration eine Konzentrierung der gelösten Makromoleküle erreicht.

Eine weitere Reinigung der im Retenat enthaltenen Moleküle kann durch eine nachfolgende Diafiltration erzielt werden. Ab einer gewissen, wählbaren Konzentration wird dem Retenat kontinuierlich oder periodisch eine Waschlösung zugegeben, die wiederum als Permeat weitere niedermolekulare Verbindungen aus dem Prozess entfernt. Dadurch werden z.B. hochreine Proteinlösungen erhalten. Die Gewinnung der Proteine aus dem Retenat kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Zum einen kann das Retenat direkt getrocknet werden (z.B. Sprühtrocknung). Im Falle der Trocknung des Retenates nach Diafiltration fallen Proteinisolate mit Proteingehalten von über 90 % in 100 %iger Ausbeute an. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass aus dem Retenat die Proteine am isoelektrischen Punkt der Globuline isoelektrisch ausgefällt werden. Bedingt durch die hohe Konzentration an Gesamtproteinen wird in diesem Falle beim gleichzeitigen Vorliegen von Albuminen ein Teil dieser Fraktion quasi mitgerissen und findet sich so im Präzipitat wieder. Der Einsatz der Ultrafiltration zur Gewinnung von reinen Rapssamenproteinen ist von uns an anderer Stelle beschrieben worden (KROLL, KRÖCK ET AL. 1982; KROLL, MIETH ET AL. 1987; KROLL, KUJAWA ET AL. 1989; KROLL, KUJAWA ET AL. 1988; KROLL, KUJAWA ET AL. 1991; KROLL 1991A).

4.2 Proteinmodifizierung

Die technofunktionellen Eigenschaften von Proteinen lassen sich gezielt beeinflussen, indem Struktur- und physikochemische Eigenschaften dieser Biopolymere bewusst verändern werden. Prinzipiell sind dazu mehrere Wege möglich (Tab. 4.1).

Die physikalische Modifizierung, vom Grundsatz her der einfachste und in den meisten Fällen auch der ökonomischste Weg für eine Proteinfunktionalisierung, beruht in ihrer Wirkung eher auf unspezifischen Veränderungen der Proteineigenschaften, die sich aber letztlich positiv auf die gewünschte Technofunktionalität der Präparate auswirken können. So lassen sich schlecht oder in wässrigen Lösungen sogar unlösliche Proteine (im gewählten Beispiel aus der

Literatur Fischproteine) durch Schwingmahlung in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen (Füllverhältnisse in den Mahlgefäßen, Zeitdauer der Mahlung) in gut lösliche Produkte mit guten Schaumeigenschaften verwandeln (KROLL, SCHWEITZER ET AL. 1987; KROLL 1991B). Die Wirkung der Schwingmahlung beruht auf einer unspezifischen Spaltung (tribochemische Reaktion) der Proteine zu niedermolekularen Produkten (elektrophoretisch nachweisbar). Es lassen sich damit die Löslichkeit und damit auch andere technofunktionelle Eigenschaften, die von der Löslichkeit abhängig sind, gezielt einstellen (KROLL, GABMANN ET AL. 1983; KROLL 1991B).

Die chemische Modifizierung beruht zum einen auf selektiven Reaktionen an bestimmten funktionellen, reaktiven Proteingruppen. Eine solche Gruppe ist die ϵ -Aminogruppe des Lysins, deren Beteiligung an der Maillard-Reaktion (nichtenzymatische Bräunung) lange bekannt ist. Diese ϵ -Aminogruppe kann alkyliert oder acyliert (z.B. acetyliert oder succinyliert) werden. Die Sulfhydryl (Thiolgruppe) des Cysteins lässt sich ebenfalls alkylieren; besonders leicht aber verläuft die Oxidation der SH-Gruppen zu Disulfidgruppen. Umgekehrt lassen sich exponierte Disulfidgruppen leicht zu Thiolgruppen spalten. Saure Proteinseitengruppen (Carboxylgruppen der Glutamin- und Asparaginsäure) lassen sich mit Alkoholen verestern. Umgekehrt kann die OH-Gruppe des Serins, des Threonins bzw. des Tyrosins phosphoryliert werden. Eine weitere Möglichkeit der chemischen Proteinmodifizierung stellt die gezielte Hydrolyse dar. Dabei werden Peptidbindungen gespalten. In Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen kann jeder gewünschte Hydrolysegrad und damit eine gewünschte Löslichkeit erzielt werden. Proteine lassen sich chemisch auch vernetzen, z.B. mit Formaldehyd. Dadurch entstehen höhermolekulare Produkte mit veränderten Eigenschaften. In jedem Fall kann durch die chemische Modifizierung - ob durch selektive Reaktionen an funktionellen Gruppen (Proteinderivatisierung), oder hydrolytische Spaltung (Molekülabbau), oder Vernetzung (Molekülvergrößerung) - eine gezielte Veränderung von Proteineigenschaften und damit auch technofunktioneller Eigenschaften erreicht werden. Die ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Proteine werden allerdings in vielen Fällen durch solche Maßnahmen herabgesetzt, vor allem dann, wenn essentielle Aminosäuren (z.B. Lysin) an der Reaktion beteiligt sind.

Der dritte Weg einer Proteinmodifizierung beruht auf enzymatischen Verfahren. Hier ist vor allem die gezielte Hydrolyse von Peptidbindungen, aber auch von Esterbindungen bei Phosphoproteinen, durch proteolytische Enzyme zu nennen.

Weiterhin lassen sich durch Enzyme Transferreaktionen (Einführung von Phosphorsäuregruppen, von Acylresten, von Zuckerresten, von Methylgruppen) realisieren. Eine Vernetzung von Proteinen gelingt mittels Transglutaminasen (MENENDEZ, SCHWARZENBOLZ ET AL. 2004). Darüber hinaus lassen sich Proteine natürlich auch über den Weg des genetischen Engineering modifizieren (TANDANG, ADACHI ET AL. 2004; PRAK, NAKATANI ET AL. 2005; TANDANG, ATSUTA ET AL. 2005).

Tab. 4.1 Möglichkeiten der Proteinmodifizierung

physikalisch	chemisch	enzymatisch	genetisch
Mahlen	Acylierung	Spaltung / Abbau	
Hochdruck	Alkylierung	Vernetzung	
Erhitzen	Hydrolyse	Transferreaktion	
Einfrieren	Veresterung		
Trocknen	Glykolisierung		
	Vernetzung		
	Oxidation / Reduktion		

Jede Modifizierung wirkt sich auf Struktur und Eigenschaften der Proteine aus. Damit sind dem Proteintechnologen verschiedene Möglichkeiten gegeben, gezielt die technofunktionellen Eigenschaften dieser Biopolymere zu verändern. Bei der technischen Realisierung dieser Verfahren steht die Ökonomie der einzelnen Maßnahmen im Vordergrund. Dabei ist zu konstatieren, dass nur ansatzweise die genannten Verfahren im technischen Maßstab erprobt sind. Was die Modifizierungen von Rapsproteinen anbetreffen, so sind vor allem Untersuchungen zur Acylierung (Acetylierung und Succinylierung) dokumentiert (THOMPSON AND CHO 1984; NITECKA AND SCHWENKE 1986). Im Arbeitskreis von Schwenke sind eine Reihe von Untersuchungen zur chemischen Modifizierung (Acetylierung und Succinylierung) sowohl von 11 S- als auch von 2 S-Rapsproteinen durchgeführt worden, die zeigen, wie sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Acylierungsgrad physikochemische und technofunktionelle Proteineigenschaften verändern und dass es sowohl zu N- als auch zu O-Acylierungen (an freien Amino- und freien OH-Gruppen der Proteine) kommt (NITECKA, RAAB ET AL. 1986; NITECKA AND SCHWENKE 1986; SCHWENKE, RAAB ET AL. 1989; GUEGUEN, BOLLECKER ET AL. 1990; SCHWENKE 1990). Schmandke u.a. haben gefunden, dass sich das Löslichkeitsprofil eines Rapsproteinisolates nach Acetylierung (Acetylierungsgrad 95%) verändert (SCHMANDKE, HARTMANN ET AL. 1981).

5. Proteinapplikation

5.1 Marktpotenzial

Pflanzliche Öle und Proteine sind sowohl aus ernährungsphysiologischer Sicht als auch zur Bildung von Mikro- und Makrostrukturen (Schäume, Emulsionen, Gele) wichtige Rohstoffe in der Lebensmittelindustrie und nicht erst seit der BSE-Krise auch im Futtermittelmarkt etabliert. Die Marktdominanz von Sojaproteinen und Sojaschrot lag bisher an den deutlichen Nachteilen der Rapsschrote:

- geringerer verwertbarer Energiegehalt aufgrund erhöhten Rohfaseranteils,
- niedrigerer Rohproteingehalt und
- erhöhte Gehalte an nicht-nutritiven Begleitstoffen.

Die Vorteile eines höheren Anteils essentieller Aminosäuren (Methionin) und weiterer schwefelhaltiger Aminosäuren (Cystein) können die Nachteile des Schrotes nicht aufwiegen. Mit der Gewinnung von Rapsproteinisolaten und -konzentraten können die genannten Defizite des Rapsschrotes gegenüber Soja reduziert und die Konkurrenzfähigkeit wesentlich verbessert werden. Rapsschrot als Proteinquelle wird aus verschiedenen Gründen zunehmend interessanter:

- Überangebot und Preisverfall von Rapsschrot als preiswerte Proteinquelle, aufgrund rasant steigender Verarbeitungsmengen,
- steigende Nachfrage nach Substituten für GMO-Soja,
- gleichwertige oder bessere Grenzflächeneigenschaften des Proteins im Vergleich zu Sojaproteinen (Emulsion, Schaum, Gel etc.),
- Rapszüchtungserfolge hinsichtlich:
 - Reduzierung nicht-nutritiver Inhaltsstoffe,
 - Erhöhung des Öl- und Proteingehaltes (gelbsamiger Raps).

Es gibt weitere Argumente für den verstärkten Einsatz von Pflanzenproteinen in/als Lebensmittel:

- kritische Haltung der Verbraucher gegenüber Fleischprodukten (BSE, Hormone, Antibiotika),
- keine Kontamination mit BSE-Erregern oder Hormonen möglich,
- keine gichtfördernde Harnsäure und
- kein Risiko der Cholesterinaufnahme durch die häufig mit tierischen Proteinen vergesellschafteten Fette.

Einsatzbereiche sind u.a.:

- Fleisch- und Wursterzeugnisse,
- Backwaren,
- Speiseeiserzeugnisse,
- Desserts, Dressings,
- Getränke,
- Futtermittel für: Fisch-, Jungtier- und Geflügelzucht.

Der Verwertung von Schrot und Kuchen außerhalb des Tierfuttermarktes sind enge Grenzen gesetzt. Als Sättigungsgrenze von Rapsextraktionsschrot (RES) in der Futtermittelindustrie wird ein Bereich von 1,8 – 2,5 Mio. t pro Jahr angesehen (LUCK UND BORCHERDING 1995). Damit ist bereits im Jahr 2007 mit Überschüssen von bis zu 2 Mio. t zu rechnen (Tab. 2.2). Eine originäre Verwertung von RES und Kuchen als Dünger, Brennstoff oder Koferment in Biogasanlagen hält SCHUMANN (2005) unter den gegebenen zulassungsrechtlichen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen für problematisch. Die Verwendung z.B. als Brennstoff erhöht die Investitionskosten um das 2,5fache gegenüber Heizöl und Erdgas (GRAF 2006). Die erzielbaren Preise (Brennstoff 3 – 8 €/dt, Koferment 4 – 6 €/dt) liegen noch deutlich unter dem Tierfutterpreis von 10 – 12 €/dt. Bereits im BMFT Verbundprojekt „Kraftstoff aus Raps“ von 1995 wird die stoffliche Nutzung aufbereiteter Inhaltsstoffe wie das Rapsprotein als zentrale Forderung für eine zukünftige Entwicklung der Rapsindustrie angesehen. Die gleichen Autoren schätzten den Markt für technische Proteine in Deutschland zwischen 25.000 – 60.000 t pro Jahr (Tab. 5.1). Die Breite der Schätzung macht deutlich, wie schwierig eine Marktbewertung nach wie vor ist.

Tab. 5.1 Rapsproteinapplikation, Menge und Preisschätzung aus LUCK (1995)

Applikation	Menge t/a	Preis €/kg
Offsetbinder	5.500	2 – 4
Gussstrichmittel	500	5 – 11
Etikettierkleber	1.750	5 – 11
Lederdeckfarben	500	5 – 11
Leime	1.140	k.A.
Kosmetika	2.500	3 – 4
Biopolymere	bis 45.000	2 - 11

Einige der wichtigsten technischen Einsatzmöglichkeiten von Proteinen sind nachfolgend zusammengefasst:

- Füllstoff/Binder für Spanplatten,
- Matrixbinder für Papier und Kartonagen,
- Biobinder und Co-Binder für Streichfarben für Papier und Kartonagen,
- Etikettierkleber und Leime,
- Lösungsvermittler und Dispergierhilfsstoffe sowie Emulgatoren,
- Oberflächenbeschichtungsmittel für Papier und Pappe,
- Folien für Verpackung,
- Verkapselung (und kontrollierte Freisetzung) von Pharmaka, Aromastoffen und Vitaminen,
- Detergentien für Waschmittel und Kosmetika (modifizierte Hydrolysate),
- Xerogele für Sorptionszwecke (Umweltschutz),
- Thermoplastisch verarbeitbare Werkstoffe.

5.2 Technische Anwendungen

Ein großer Vorteil proteinhaltiger Formulierungen liegt in der gleichzeitigen Anwendbarkeit im non-food, feed und food Bereich. Im Nahrungsmittelsektor werden die höchsten Anforderungen an die Inhaltsstoffe gestellt.

Die Realisierung technischer Anwendungen wird immer ein Verdrängungswettbewerb sein. Der Erfolg hängt deshalb ab von:

- der Preisentwicklung und Verfügbarkeit des Konkurrenzproduktes,
- der Qualität und Mengengerüst der Proteine,
- dem Proteinpreis.

Der Einsatz von Pflanzenproteinen als nachwachsende Rohstoffe im Non-Food-Bereich ist insbesondere dann ökonomisch sinnvoll, wenn diese als Nebenprodukt der Öl- oder Stärkegewinnung anfallen. Allein bei der Gewinnung von Pflanzenölen und -fetten fallen große Mengen proteinreichen Extraktionsschrotens und -expellers als Koppelprodukte an. Die meisten Applikationen von Proteinen beruhen auf Adsorptions- und Filmbildungseffekten an Grenzflächen (Abb. 5.1). Dafür spielen zunächst die Oberflächeneigenschaften des Proteins wie Ladung, Hydrophobizität etc. eine Rolle (KINSELLA UND PHILLIPS 1989). Die amphiphilen Eigenschaften der

Proteine befähigen sie zur Adsorption an sehr unterschiedlichen Grenzflächen (MACRITCHIE 1993). Energetisch induzierte Dissoziations- und Entfaltungsvorgänge an der Grenzfläche bringen zusätzliche Bindungsstellen aus dem Molekülinneren an die Grenzfläche und wirken stabilisierend. Durch gezielte Modifizierung können derartige Strukturen bereits im Protein erzeugt werden (KINSELLA UND SHETTY 1979, KRAUSE ET AL. 1997). In mehreren Übersichtsarbeiten sind die z.T. überragenden Eigenschaften von Rapsproteinen insbesondere nach Modifizierung (BOLLECKER ET AL. 1989; DUA ET AL. 1996) als Rheologiehilfsmittel, Kleber (SCHWENKE . ET AL. 1998) und Strukturbildner (Emulsion, Schaum) beschrieben (SCHWENKE. 1994, MAHAJAN AND DUA 1995). Die Bildung dreidimensionaler Netzwerke durch thermisch induzierte Entfaltung der Ketten (BARBUT 1994) ist ein weiteres grundlegendes Phänomen, das für Applikationen ausgenutzt wird (ACTON AND DICK 1989).

Technofunktionalität durch Strukturveränderung

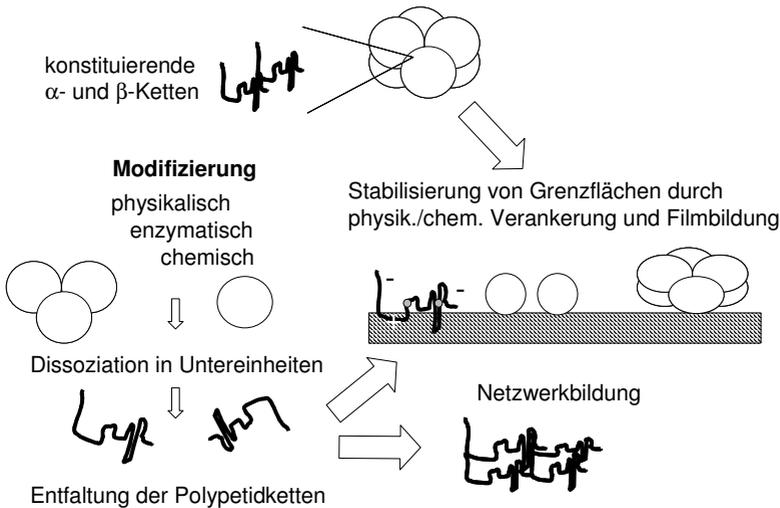


Abb. 5.1 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Strukturveränderung und (Grenzflächen)-Funktionalität

Ohne auf die besonderen Anforderungen an die Funktionalität der Proteine für jede der genannten Anwendungen eingehen zu können, seien in folgender Darstellung einige der für verschiedene Einsatzgebiete relevanten funktionellen Eigenschaften genannt:

- hohe Wasserlöslichkeit in vorgegebenen pH-Bereichen,
- gute Dispergierbarkeit,
- kontrollierte Wasserbindung / Wasserretention,
- kontrollierte Viskosität / Geliervermögen / Filmbildungsvermögen,
- Grenzflächenaktivität und Emulgiervermögen.

5.3 Futteranwendungen

Mehle aus Rapsschrot und Presskuchen werden seit Jahrzehnten in der Fütterung von Rindern und Schafen als Einzelkomponente und im Mischfutter eingesetzt. Züchterische (00-Sorten) und technologische Fortschritte (Toastung) sowie Erkenntnisse zum Protein- und Energiewert erweitern die Einsatzmöglichkeiten (SCHÖNE UND WEIB 2004). Auf Grund der enthaltenen Glucosinolate und daraus resultierender Spaltprodukte ist es jedoch nur limitiert einsetzbar (SCHLOFFEL ET AL. 1993; JAHREIS AND RICHTER 1994; MAWSON, HEANEY ET AL. 1994; JAHREIS, STEINHART ET AL. 1996; MATTHÄUS 1997; JANJECIC, GRBESA ET AL. 2002; PASTUSZEWSKAI ET AL. 2003; GORDON ET AL. 2004). Die partielle oder vollständige Entfernung dieser z.T. toxisch wirkenden Verbindungen (s.a. Abschnitt 3.3) liegt demzufolge auch im Interesse der Futtermittelindustrie. Das ist eine schon seit Jahren stehende Aufgabe, die trotz vieler Anstrengungen (auch auf dem Gebiet der Züchtung) noch nicht befriedigend gelöst ist. Aufwendige technologische Verfahren scheiden aus Kostengründen aus.

In der Literatur sind umfangreiche Arbeiten zur Verbesserung der Futterqualität von Rapsmehlen durch eine gezielte hydro-thermische Behandlung beschrieben (Übersichtsarbeit: TRIPATH UND MISHRA 2007). MIKOWSKI (2002) untersucht den Einfluss der Schälung von Rapssaat auf die nutritiven Eigenschaften dreier Winterrapsorten. Es wurden keine sortenabhängigen Unterschiede im Protein- und Fasergehalt der Saat sowie der Zusammensetzung der Schalen- und Kernfraktion gemessen. Die Arbeit bestätigt frühere Ergebnisse zum Einfluss der Schälung auf die Mehqualität. Schälung erhöht den Gehalt an Protein, Glucosinolaten, Tanninsäure, Phytat sowie Zink und verringert den Gehalt von Fasern, kondensierten Tanninen, Eisen und Kupfer. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen KRACHT AND DANICKE (2004) sowie JEROCH, KRACHT ET AL. (2001), die zusätzlich Fütterungsversuche mit Schweinen bzw. Broilern und Legehennen durchführten. Aus Untersuchungen des Einflusses kommerzieller Rapsverarbeitung bestehend aus Vorpressen und

Lösungsmittelextraktion auf den Futterwert von Rapsschrotmehl bestätigten NEWKIRK AND CLASSEN (2003), dass nur die Desolventisierung/Toastung den Gehalt an Lysin sowie die Verdaubarkeit von Rohprotein und weiterer Aminosäuren vermindert.

Umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss von Toasttemperatur und -zeit sowie des Dampfdruckes auf die Proteinzusammensetzung, -löslichkeit und die physiologische Proteinwertigkeit im Mehl und Presskuchen führten PASTUSZEWSKA AND JABECKI (2003) durch. Als entscheidender Parameter stellte sich die Temperatur heraus, gefolgt von der Verweilzeit im Desolventiser-Toaster (DT). Aus der guten Korrelation zwischen in vitro und in vivo Messungen empfehlen die Autoren zur Bewertung des Futterwertes von Extraktionsschrot die Bestimmung der Proteinlöslichkeit in 0.5 % KOH. Löslichkeiten von 55–60 % weisen auf qualitative hochwertige Futtermehle hin, < 45 % auf übertoastetes Mehl mit geringem Nährwert für Monogastriden.

Die Bedeutung von Proteinlöslichkeit und Zugänglichkeit für Enzyme als entscheidende Kriterien für die Verdaubarkeit von Futterproteinen wiesen HEDQVIST AND UDÉN (2006) anhand des Vergleiches von in vitro- und in vivo- (Kuhfütterung) Abbau unterschiedlicher pflanzenproteinbasierter Futtermittel nach. Rapsprodukte fielen in der Studie durch niedrigere Proteinlöslichkeiten und sehr geringe Abbauraten auf, was die Autoren auf Hemmungen durch Wechselwirkungen mit Minorbestandteilen oder Fasern zurückführen (Tab. 5.2).

Die wässrige oder wässrig/alkoholische Extraktion antinutritiver Bestandteilen aus Extraktionsschrot (Thioglucoside, Phenole etc.) ist eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Futterwertes und wurde verstärkt untersucht als es noch keine 0-Rapssorten gab. Trotz der erfolgreichen 00-Züchtungen ist das Problem der Unverträglichkeit des RES in der Tierernährung nicht hinreichend geklärt. SEN UND BHATTACHARYYA (2000) konnten nach Extraktion von Senfsamen mit 80%igem Isopropanol die Gehalte an Antinutritiva soweit senken, dass im Rattenversuch die Wertigkeit dieser Proteinpräparate (Wachstum, „food efficiency ratio“, Lipid und Proteingehalt im Serum und Organgewicht von Ratten) vergleichbar denen von Casein waren. TYAGI (2002) erreichte durch eine 8 h Wässerung von Presskuchen eine Reduzierung des Glucosinolatgehaltes um 76 %. Die Behandlung von Presskuchen mit feuchter Wärme (SCHÖNE UND KIRCHHEIM 1996) führte zum Glucosinolatabbau bei teilweiser Anreicherung von toxischen Spaltprodukten.

Tab. 5.2 Stickstoffgehalt, pufferlösliches Protein (PL) und Abbaurate (nach HEDQVIST AND UDÉN 2006)

Substrat	N-Gehalt (g/kg TM)	PL-Protein (g/kg)	Protein - Abbaurate
kaltgepresster Rapskuchen	39	651	0,19
Rapsschrot	59	513	0,19
DT-Rapsschrot	60	253	k.A.
Sojaschrot	81	743	0,46
Lupine	54	815	0,34
Kasein (Kontrollprobe)			1,00

Raps zeigt aufgrund der Aminosäurezusammensetzung (höherer Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren sowie Histidin und Tryptophan) Vorteile gegenüber Soja bei der Fütterung von Monogastriden und Hochleistungsmilchkühen. Die glucosinolatarmen Sorten (nach EU-Norm: < 25 µmol/g im luftgetrockneten Samen bzw. < 40 µmol/g in entfetteten Substanzen bei 9 % Feuchte) sowie die Toastung des Schrotes machen keine Limitierung des Schroteinsatzes bei der Fütterung von Wiederkäuern erforderlich (SPIEKERS AND SÜDEKUM 2004). Während bei Rapsschrot hauptsächlich der Protein- und Energiegehalt die Einsatzmenge bei der Schweinefütterung bestimmen, wird diese bei Rapskuchen durch den Fettgehalt begrenzt, der in der Gesamtration 800 – 1000 g nicht überschreiten sollte (SCHÖNE UND WEIB 2004). Für die Einsatzwürdigkeit von Rapsextraktionsschrot ist vorrangig der Preis entscheidend. Eine Grobkalkulation für den Einzelbetrieb ermöglicht die Austauschmethode Rapsextraktionsschrot gegen Sojaextraktionsschrot und Weizen auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll (s. dazu ALERT UND SCHÖNE 2005).

Eine deutschlandweite Studie (Juni 2000 – September 2003) zu Glucosinolat (GSL)-Gehalten in deutschen Saaten sowie kommerziellen Rapsprodukten aus Extraktionsanlagen und dezentraler Verarbeitung belegt (SCHUMANN 2004), dass die Mehrzahl der wirtschaftlich bedeutenderen Sorten über ein stabil niedriges GSL-Niveau von etwa 10 bis 15 µmol/g verfügt, Handelsware wies mittlere GSL-Gehalte von 13 bis 14,5 µmol/g auf. Daraus hergestelltes RES schwankte im GSL-Gehalt zwischen 1 und 20 µmol/g TS und erreichte mit durchschnittlich 7 bis 10 µmol/g TS für die Autoren ein unerwartet niedriges Niveau. In Presskuchen werden technologiebedingt wesentlich höhere GSL-Gehalte gefunden. Bei Restfettgehalten von 9 bis 28 % schwankte der GSL-Gehalt zwischen < 10 bis 35 µmol/g (Mittel 20 bis 25 µmol/g).

Um Risiken durch die Verfütterung von RES bzw. Rapskuchen (RK) mit unerkannt hohen GSL-Gehalten sicher auszuschließen, empfiehlt die Studie eine durchgängige analytische Kontrolle des GSL-Gehaltes in der gesamten Verarbeitungskette. Eine offene Deklaration des GSL-Gehaltes kann die Wertschätzung von Rapsfuttermitteln als wertvolle einheimische Eiweißfutterquellen erhöhen und neue Absatzmöglichkeiten auf dem Futtermittelmarkt erschließen.

Tab. 5.3 Einsatzempfehlungen für Rapsprodukte in der Tierfütterung (aus ALERT UND SCHÖNE 2005)

	Rapsextraktionsschrot		Rapskuchen	
	Höchstanteil* %	Höchstmenge g/Tag	Höchstanteil* %	Höchstmenge g/Tag
Schwein				
Mastschwein	10	50 – 250	7	100 – 200
Zuchtsau	5	50 – 200	5	50 – 200
Ferkel	0		0	
Geflügel				
Broiler	5	< 1 – 5	5	< 1 – 5
Wiederkäuer				
Kalb	5	50 – 100	5	50 – 100
Milchkuh	15	2000 – 3500	10	1500 – 2500
Mastrind	15	900 – 1800	10	600 – 1200
Mutterschaf	10	100 – 200	10	100 – 200

5.4 Lebensmittelanwendungen

Für den potentiellen Einsatz von Rapsproteinpräparaten als Lebensmittelzusatzstoffe sind prinzipiell die gleichen Einsatzgebiete wie bei entsprechenden Sojaproteinprodukten denkbar (Fleischerzeugnisse, Backwaren, Milchprodukte, Fertigelebensmittel wie Trockensuppen, Instanterzeugnisse).

Die Kombination aus exzellent strukturbildenden Eigenschaften (Emulsion, Schaum, Gel) und der ausgewogenen Aminosäurezusammensetzung mit der Besonderheit eines hohen Anteils schwefelhaltiger Aminosäuren (Tab. 5.4) machen detoxifizierte Rapsproteinisolate natürlich auch für die Ernährungs- und Lebensmittelindustrie interessant. Derzeit fällt Rapsprotein jedoch unter die „Novel Food“ Verordnung und ist für die menschliche Ernährung noch nicht zugelassen.

**Tab. 5.4 Aminosäurezusammensetzung verschiedener Eiweißquellen
(nach SCHWENKE 1982)**

Aminosäure	Rindfleisch	Kuhmilch	Weizenmehl	Ackerbohne	Sojamehl	Rapsmehl
Lys	8,9	7,6	2,3	7,1	6,3	5,7
His	4,4	2,8	1,9	2,9	2,6	2,9
Arg	6,0	3,6	3,6	8,8	7,2	5,7
Asp	9,2	7,1	4,5	11,3	10,2	7,5
Thr	4,7	4,3	2,8	4,0	4,0	4,8
Ser	4,1	5,0	4,9	4,4	5,3	4,6
Glu	14,3	20,4	33,9	39,4	16,5	19,4
Pro	4,3	9,4	11,3	4,7	6,1	7,3
Gly	4,4	1,7	3,6	4,4	3,8	5,2
Ala	6,0	3,1	2,9	3,9	4,1	4,5
Cys+Met	4,2	3,2	3,2	2,7	3,6	4,8
Val	5,3	6,1	4,1	5,2	4,8	6,1
Ile	5,0	5,6	3,7	4,5	4,2	4,6
Leu	8,2	10,1	6,6	7,5	7,9	8,5
Tyr	3,8	4,9	2,5	3,5	4,6	3,0
Phe	4,3	5,1	4,7	4,8	6,1	4,4
% Protein		3,5	9,5	27	50	37

6. Rapssaatverarbeitung

6.1 Konventionelle Verarbeitung

Die Raps-Wertschöpfungskette von der Züchtung bis zu den Endprodukten beinhaltet eine Vielzahl qualitätsbestimmender Zwischenstufen. Beginnend bei der züchterischen Beeinflussung von Quantität und Qualität bestimmter Inhaltsstoffe, über Ernte, Lagerung und Verarbeitung in der Ölmühle wird letztlich die Öl- und Beiproduktqualität definiert. Es wird allgemein akzeptiert, dass sortenspezifische Unterschiede in Proteinzusammensetzung und –gehalt durch technologische Einflüsse überdeckt werden. Aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung der Ölsaatenverarbeitung existiert eine Vielzahl aktueller Übersichtsarbeiten zur Thematik (GUNSTONE 2004, NIEWIADOMSKI 1990, WAN AND WAKELYN 1997). Deshalb soll nur kurz und ausschließlich auf die Ölsaatenverarbeitung und die daraus resultierenden technologischen Anforderungen an den Verarbeitungsprozess für eine Proteingewinnung eingegangen werden. Eine zusammenfassende Darstellung möglicher Verarbeitungsverfahren gibt Abb. 6.1.

In der modernen Verarbeitung von Weichölsaaten sind 4 gängige Technologielinien vorzufinden (WEBER 1996):

- Vorpresse und Lösungsmittelextraktion,
- einstufiges Fertigpressen,
- zweistufiges Fertigpressen mit Vor- und Nachkonditionierung,
- Kaltvorpresse anschließender Konditionierung und Fertigpressen.

Vor der eigentlichen Konditionierung wird die Saat gereinigt, eventuell geschält, vorgewärmt (30 – 40 °C, 30 – 45 min) und zerkleinert. Für kleinkörnige Saat wie Raps werden rau geschliffene Walzen für die Vorzerkleinerung und glatte Walzen für die Nachzerkleinerung verwendet. Mittelkörnige Saat (Soja, Erdnuss) wird auf Mehrfachriffelwalzwerken konditioniert. Wichtig für den Entölungsprozess ist der Erhalt der strukturierten Form der Saat.

Die eigentliche Konditionierung (sortenspezifische Dämpfung der Saat) in der Wärmepfanne (Feuchte-Wärme-Behandlung 77 – 100 °C, 15 – 20 min (OHLSON 1992) dient dem weiteren Zellaufschluss und der Inaktivierung von Enzymen hauptsächlich Lipase, Lipoxygenase, Phospholipase und Myrosinase. Eine partielle Proteindenaturierung soll die Entölbarkeit ebenfalls verbessern. Häufig werden zur Flockierung sogenannte Expander oder Extruder verwendet (BRUESKE 1993). Durch

hohen Druck und die Einwirkung von Dampf auf die Saat entstehen nach Entspannung hochverdichtete Pellets mit einer für die Extraktion gut geeigneten porösen Struktur (engl. collets). Hochöhlhaltige Saaten wie Raps werden während des Extrusionsprozesses bereits von 40 % Öl auf bis zu 25 % teilentölt (WILLIAMS 1997). Nach erfolgter Vorbehandlung kann die Saat im Pressverfahren entölt werden. Die zur Pressung eingesetzten Schneckenpressen arbeiten üblicherweise kontinuierlich. Moderne Hochleistungspressen vereinigen den Vor- und Fertigpressprozess. Die Fertigpressen sind vom Aufbau her mit den Vorpressen vergleichbar, haben aber neben einer besonderen Schneckengeometrie ein größeres Kompressionsverhältnis (ca. 1 : 25 statt 1 : 15 – 1 : 18) und laufen langsamer (9 - 12 U/min statt 25 - 35 U/min). In den Vorpressen werden Drücke von 250 - 300 bar erreicht.

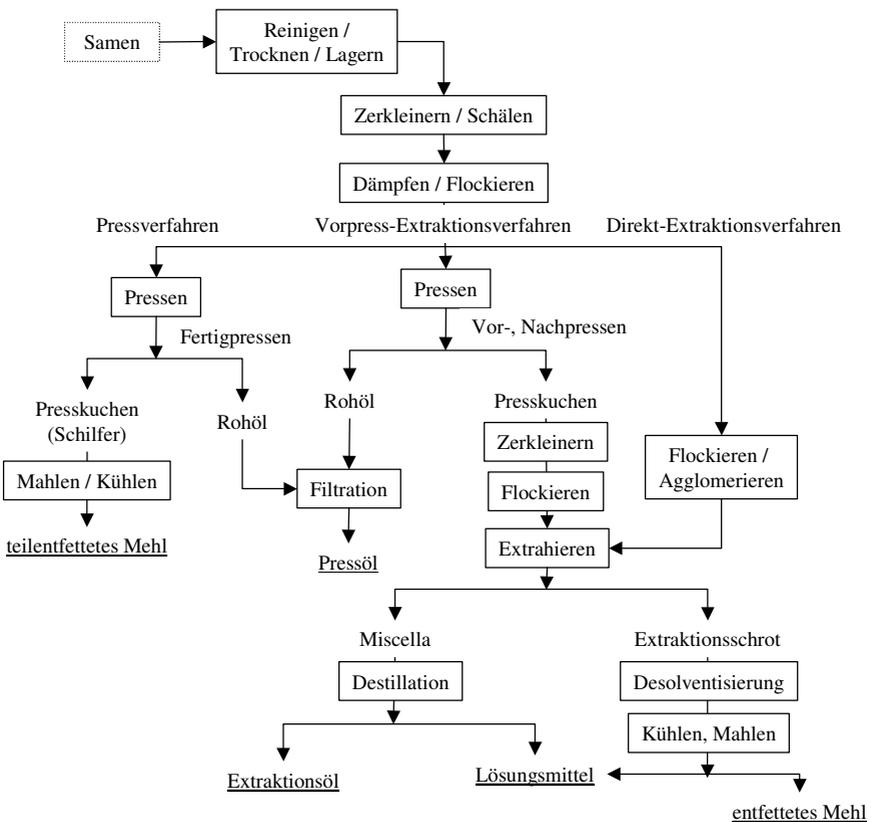


Abb. 6.1 Schema der Rapssaat-Verarbeitung zur Ölgewinnung mittels Pressen, Vorpressen/Extraktion und Direktextraktion

Beim Fertigpressen stellen sich Drücke von 400 - 1000 bar ein (max. 3000 bar), allerdings sind die Durchsätze geringer als bei den Vorpressen, die bis zu 500 t/d verarbeiten können. Die Verweilzeiten des Pressgutes in der Presse hängen von den Fördergeschwindigkeiten der Pressen ab. Obwohl die Temperaturen beim Fertigpressen denen des Kochprozesses ähneln, sind die Temperatur-Zeit-Belastungen geringer als bei der Erntegutvorbehandlung. Um dennoch eine ausreichende Enzymaktivierung zu gewährleisten, wird beim Fertigpressen ebenfalls thermisch vorbehandelt. Beim Vorpressen werden Restölgehalte von 15 - 20 %, beim Fertigpressen zwischen 4 - 7 % erreicht.

6.2 Lösungsmittelextraktion und Desolventisierung

Die Extraktion des Öles aus der Saat mit einem Lösungsmittel ist vor allem für Ölsaaten mit niedrigem Ölgehalt (z.B. Sojabohne mit Ölgehalten von 20 - 25 %) die effizienteste Methode der Entölung (ANJOU 1972). Bei Raps beträgt ausgehend vom Presskuchen mit 18 - 20% Öl der Restölgehalt im Extraktionsschrot unter 1%. (ANJOU 1972; BEACH 1983; GRANT ET AL. 1983), d.h. die Ölausbeute liegt bei über 99 %. bei einem Energiebedarf von etwa 10 kWh/t (NIEWIADOMSKI 1990).

Die Lösungsmittelextraktion erfolgt bei 55 - 60 °C in kontinuierlich arbeitenden Extraktoren. Die Saat wird im Gegenstrom mit dem Lösungsmittel, gewöhnlich Hexan, in Kontakt gebracht. Die Entölbarkeit hängt nicht unwesentlich von der Geometrie der flockierten Saat ab (Abb. 6.2)

Die Miscellakonzentration (Anteil gelösten Öls im Hexan) liegt beim Verlassen des Extraktors zwischen 25 - 30 %. Das Extraktionsschrot weist Resthexangehalte von 30 - 35 % nach der

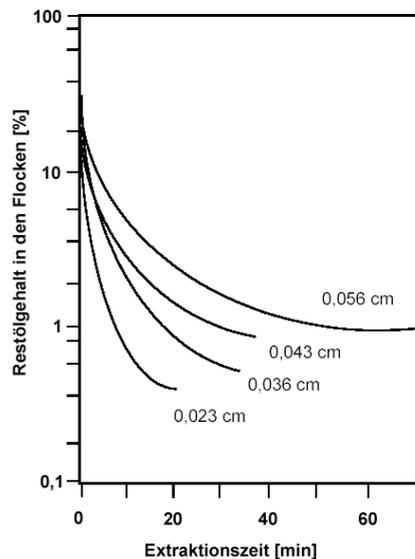


Abb. 6.2 Abhängigkeit des Restölgehaltes von der Extraktionszeit und Dicke der Flakes (aus: SNYDER 1987)

Entölung auf (ANJOU 1972). Folgende Bedingungen sind für eine optimale Lösungsmittelextraktion notwendig:

- hoher Zellaufschlussgrad,
- selektives Lösungsvermögen des Lösungsmittels,
- hohe Miscellakonzentration,
- leichte Entfernbarkeit des Lösungsmittels,
- grundsätzlich Gegenstromprinzip.

In einer Extraktionsanlage stellt die Nachbehandlung des Schrottes oder Mehles einen Großteil der Gesamtinvestition dar und hat entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Endproduktes. Die Rückgewinnung des Hexans aus den entfetteten Flakes erfolgt mit verschiedenen Verfahren. Dabei haben die Verfahrensparameter einen entscheidenden Einfluss auf den Denaturierungsgrad der Proteine in den Flocken (BECKER 1971, KINGSBAKER 1970), so dass damit die Weiterverarbeitbarkeit der Extraktionsrückstände zu Proteinprodukten sowie deren Applikationsspektrum in Lebensmitteln bestimmt wird.

Die Schrotkonditionierung im Desolventiser / Toaster (DT) ist die häufigste Methode, um das Lösungsmittel aus dem Schrot zu entfernen und hat über die Jahre die wohl stärksten technischen Veränderungen erfahren (VAN DAMME 1996, DE KOCK 2007, Abb. 6.3). Das Schrot wird im oberen Teil des DT über dampfbeheizte Böden geführt, wobei der Großteil des Hexans verdampft. Im mittleren Teil des DT erfolgt eine Direktheizung der Saat mit überhitztem Wasserdampf. Bei diesem „stripping“ Schritt wird das restliche Hexan entfernt. Über eine indirekte Beheizung des Schrottes

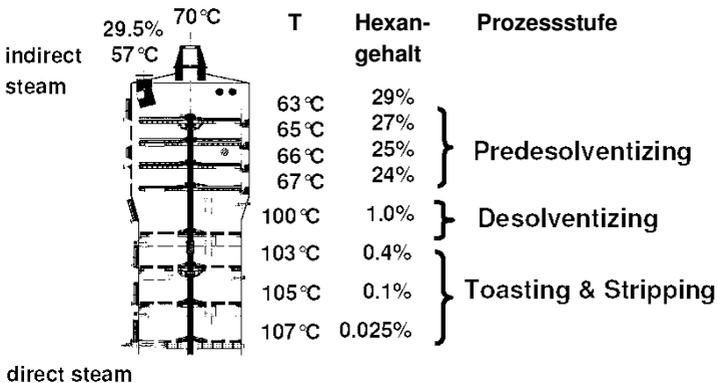


Abb. 6.3 Betriebsparameter (Temperatur und Resthexangehalt) eines modernen Desolventiser / Toasters (aus: DE KOCK 2007)

im anschließenden Toastprozess (100 - 110 °C, 1h) soll der Futterwert des Schrotes erhöht werden (ANJOU 1972). Je nach Prozessführung nimmt das Schrot eine dunkle Färbung an, hat einen Wassergehalt von 6 - 11 % und einen Resthexangehalt zwischen 300 – 500 ppm (BEACH 1983; DAHLEN AND LINDH 1983). Das desolventisierte Mehl stellt die Hauptquelle für die auftretenden Hexanverluste in Extraktionsanlagen dar (DAHLEN AND LINDH, 1983). Man rechnet zwischen 1 - 9 l Hexanverlust pro Tonne verarbeiteter Saat (ANONYM 1995).

Die Flash-Desolventisierung (FD) ist eine Spezialanwendung der Flash-Trocknung bei der an Stelle der erwärmten Luft oder eines Gases überhitztes Lösungsmittel (bei Hexan $T = 85\text{ °C}$) als Wärmeträger verwendet wird. Die FD wurde für lösungsmittelfeuchte Soja-Flakes entwickelt, um qualitativ hochwertige Mehle mit Protein Dispersibility Index (PDI) -Werten über 80% herstellen zu können (BREKKE ET AL. 1959). Kernstück der Anlage ist ein Rohr, in das die Flakes mit definierter Geschwindigkeit eingebracht und im Gegenstrom von überhitztem Lösungsmitteldampf durchströmt werden. Durch die geeignete Wahl von Rohrgeometrie und Geschwindigkeit ergibt sich eine optimale Wärmeübertragung zwischen Dampf und Teilchen (turbulente Strömung) bei geringster Belastung der Saat, um die Lösungsmittelreste auszutreiben (VAVLITIS UND MILLIGAN 1993). Die Saat wird ausgeschleust und im Schrot-Stripper unter Vakuum mit überhitztem Wasserdampf kontrolliert nachbehandelt u.a. zur Einstellung gewünschter PDI. Dieses System wurde auch erfolgreich zur Entfernung von Ethanol und Isopropanol nach der Entbitterung von Sojamehl eingesetzt (MUSTAKAS ET AL. 1961).

6.3 Alternative Verarbeitung

6.3.1 Konditionierung

Mikrowellenbehandlung der Saat zur Lipaseinaktivierung zeigte keine Vorteile gegenüber Dampfbehandlung (PONNE ET AL. 1996). Der Anteil freier Fettsäuren im Öl war sogar erhöht. Grund dafür war die deutlich höhere Zahl zerstörter Oleosomen nach sehr kurzer Einwirkzeit (< 10s). Das austretende Öl reagiert mit noch aktiver Lipase.

SCHNEIDER ET AL. (1985) untersuchte den Einfluss von Ultraschall auf die Entölbbarkeit von Rapssaat mit dem Ergebnis erheblich beschleunigter Ölfreisetzung aus intakten Zellen. Bei Hüllen wurde die Halbwertszeit von 60 h auf 3 h, bei

Kernfleisch auf 20 h gegenüber der Extraktivfreisetzung in Hexan ohne Energieeintrag verringert. Ultraschall regt die Kapillarströmung an und führt zu kavitativer Zerstörung des zellularen Gewebeverbandes und Zellwänden.

6.3.2 Extraktionsmittel

Hexan ist das Standardlösungsmittel der Ölindustrie. Trotz steigender Preise, der Sicherheits- und Gesundheitsrisiken bei der Verwendung von Hexan hat bisher keines der über 70 untersuchten alternativen Lösungsmittel nennenswerte Verbreitung gefunden. Seit 1990 steht n-Hexane, die Hauptkomponente von Hexan, auf der Clean Air Act der USA und die Emission ist auf 10 t/Jahr begrenzt.

An ein ideales Lösungsmittel werden folgende Anforderungen gestellt:

- hohe Löslichkeit bei hohen Temperaturen,
- geringe Löslichkeit bei Raumtemperatur, um den Trennprozess zu erleichtern,
- nicht toxisch,
- hohe Selektivität.

Ethanol als Lösungsmittel zeigte bei Soja und Baumwollsaamen bezüglich Ausbeute, Öl- und Mehlqualität hervorragende Ergebnisse. Dazu ist es notwendig, das Azeotrop (95% Ethanol, 5% Wasser) auf 90 °C zu erhitzen und unter Druck zu arbeiten, da selbst am Siedepunkt (BP in Abb. 6.4) nur max. 45 % Öllöslichkeit erreicht werden. Die Flakes müssen auf Restfeuchten von 3 – 5 % getrocknet werden, um eine Wasseraufnahme durch den

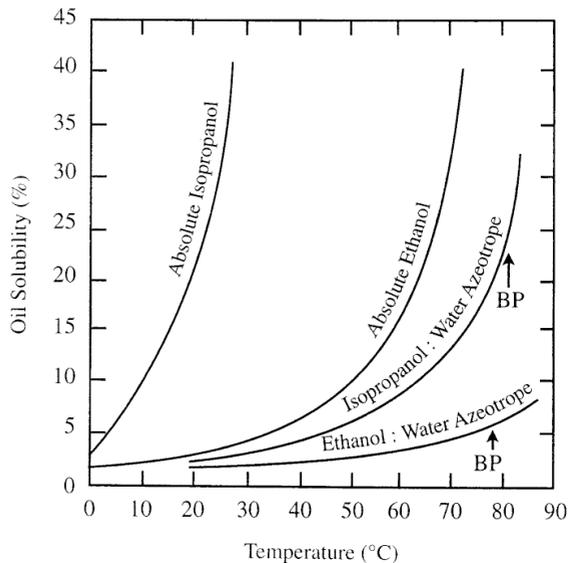


Abb. 6.4 Löslichkeit von Sojaöl (JOHNSON 1997)

Alkohol und damit eine Abnahme der Öllöslichkeit zu vermeiden. Die bisherigen Nachteile des Ethanol (hoher Preis, geringere Löslichkeit etc.) könnten unter den gegenwärtig sich verschärfenden wirtschaftlichen und umweltpolitischen Bedingungen und der steigenden Bioethanolkapazität Ethanol wieder interessant machen.

6.3.3 Direktextraktion

Trotz der gängigen Kombination aus Vorpressen und Extraktion zur Rapsentölung hat es zahlreiche Versuche zur Direktextraktion gegeben. Unterschiedliche Aussagen zur Kostenstruktur der Verfahren und des erreichbaren Entölungsgrades sind wohl hauptsächlich auf die geringe Zahl von Praxiserprobungen zurückzuführen. NIEWIADOMSKI (1990) kalkuliert ein Erlösverhältnis pro Tonne Öl für Pressen : Direktextraktion : Vorpressen/Extraktion von 1 : 2 : 3.

Direktverfahren unterscheiden sich aus technischer Sicht von herkömmlichen Verfahren durch:

- optimale Flake-Geometrie durch spezielle Flockierwerke notwendig,
- 5 - 6 faches Extraktorvolumen,
- 3 fach höhere Miscellakonzentration erfordert aufwendigere Destillation,
- Wegfall der Presstechnik.

Das DIREX-Verfahren basiert auf einer zweistufigen Ölextraktion. Dazu wird die Saat auf einer Doppelwalzenmühle grob flockiert (1 - 2 mm Dicke) und im Perkolationsextrakteur bei 40 – 50 °C für 15 – 30 min extrahiert (Restölgehalt 14 – 16 %). Nach einer anschließenden Desolventisierung und auf einer Quetschwalzenmühle bei 90°C feinflockiert (0,2-0,3 mm). Die Flakes werden im Immersionsextrakteur (120 min) auf ca. 1 % Restölgehalt gebracht und in einem zweiten Desolventiser vom Lösungsmittel befreit. Ein verbessertes DIREX-Verfahren verzichtet auf die Zwischendesolventisierung und flockiert die feuchte Saat direkt auf einer lösungsmitteldichten Quetschwalzenmühle.

Das FILTRES-Verfahren geht von feinflockierter (0,1 mm Dicke, Quetschwalzenmühle) und bei 100 °C agglomerierter Saat aus und entölt mittels Immersionsextrakteur.

Im VPEX Verfahren wird auf eine separate Saatkonditionierung verzichtet. Nach dem Vorpressen enthält der Kuchen noch etwa 15-20% Öl bei einer Öltemperatur

von 50°C und wird anschließend extrahiert.

Beim EX Verfahren erfolgt eine aufwendige Saatkonditionierung über Riffel- und Glattwalzenmühle sowie Feuchtagglomeration mit anschließender Perkolationsextraktion.

6.3.4 Enzymatisch gestützte Entölungsverfahren

Die wichtigste Voraussetzung für eine erfolgreiche Extraktion des Öls ist das Aufbrechen des Zellverbandes und der Zellwände. Für eine schnelle Extraktion wird sogar eine vollständige Zerstörung der Zellwand gefordert (Diosady 1983). Einige Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einsatz von Enzymen zum Zellaufschluss (DEN BRABER 1995, DOMÍNGUEZ 1994). Bei der Verarbeitung von Oliven, Kokosfruchtfleisch und Avocado werden Enzyme im industriellen Maßstab eingesetzt. Die Erfolge bei Raps oder Sonnenblume sind dagegen eher bescheiden. Das liegt an deren abweichenden Saadmorphologie. OWUSU-ANSAH (1997) unterteilt die Technologien zur enzymatischen Ölsaatenbehandlung in enzyme-enhanced solvent extraction, enzyme-assisted expelling und enzyme-assisted aqueous extraction. Ziel des Enzymeinsatzes ist stets der Zellaufschluss für eine verbesserte Entölung. Die Komplexität der Strukturen und Bestandteile der Zelle (s. Kap. 2.5) bestimmen den erreichbaren Abbaugrad durch bestimmte Enzyme. Vorrangig werden Carbohydrasen eingesetzt. Die vorliegende Saatstruktur bestimmt die Wahl des Enzyms. Beim Raps wurden Proteasen und Gemische aus Proteasen und Pektinasen, Hemicellulase und Enzymcocktails verwendet (Tab. 6.1). Die Temperaturen lagen zwischen 40 – 65 °C, pH-Werte zwischen 3 – 8 in Abhängigkeit vom Enzymoptimum. SOSULSKI (1990) berichtete von einer Halbierung des Restölgehaltes im Rapspresskuchen (von 16,8 % auf 6,5 %) nach enzymatischer Vorbehandlung mit einem Enzymgemisch. Ein Pilotversuch für das Simultanverfahren ergab eine deutlich verbesserte Mehlqualität (Verringerung des Glucosinolat- und aromatischen Cholinestergehaltes sowie eine höhere Lysinverfügbarkeit (OLSEN 1986). Die Ölausbeute lag nur bei 80 - 90% (DOMÍNGUEZ ET AL. 1994).

SOSULSKI (1993) untersuchte den Einfluss einer Enzymbehandlung (30 % Feuchte) auf das Pressverhalten von Rapsflakes (0,8 mm). Der Materialdurchsatz erhöhte sich um 30 – 50 %, die Ölausbeute von 72 % auf über 90 %. Ebenso konnte die Hexanextrahierbarkeit durch Enzymvorbehandlung verbessert werden (SOSULSKI ET AL. 1988).

Der Energieverbrauch eines Prozesses bestehend aus Enzymbehandlung und Pressung im Vergleich zum kommerziellen Vorpressen und Lösungsmittelextraktion kalkulierten SOSULSKI ET AL. (1988) aus Literaturdaten und kamen zu einer Verringerung von etwa 50 kWh/t Saat.

Der Einsatz von Enzymen zur Unterstützung der konventionellen Technik oder im Rahmen von wässrigen Simultanverfahren bietet Entwicklungspotenzial. Die wirtschaftliche Umsetzung scheitert bisher an den hohen Kosten und der zu geringen Effektivität. Tab. 6.1 gibt einen Überblick Eine Studie aus 1995 (OLSEN UND DEN BRABER 1995) kommt zu dem Schluss, dass für eine enzymatisch-gestützte Rapsentölung im Vergleich zur Lösungsmittelextraktion bezogen auf eine Jahreskapazität von 100.000 t Saat bei nahezu gleichem Investitionsvolumen (113 Mio DKK zu 106 Mio DKK) die 5 – 6 fachen Produktionskosten (63 Mio DKK zu 12 Mio. DKK) entstehen.

**Tab. 6.1 Übersicht verwendeter Enzymsysteme zum Rapssaataufschluß
(aus: OWUSU-ANSAH 1997)**

Trade or code name	Main activity	Manufacturer	Usual levels used ^a
Alcalase	Protease	Novo	0.05–0.5% w/w
Celluclast	Cellulase	Novo	0.1–2% w/w
Celluform	Cellulase	Enmex	0.04–1.0% w/v
Clarex	Polygalacturanase	Enmex	0.04–1.0% w/v
Cytolase	Cellulase	Genencor	0.5–1.0% w/w
Enzeco	Hemicellulose	EDC ^b	0.01–0.5% w/w
Gammanase	Galactomanase	Novo	0.5–1.0% w/w
Hi-Proteolytic	Protease	Enmex	0.03–0.1% w/v
Novozyme	Protease	Novo	0.05–0.5% w/w
Olease	Mixed	Biocon	0.05–1.0% w/w
Pectinex 3 × L	Pectinase	Novo	0.5–1% w/w
Pectinex Ultra SP	Pectinase and hemicellulase	Novo	0.5–1% w/w
SP 249	Mixed	Novo	0.5–2% w/w
SP 311	Mixed	Novo	0.5–2% w/w
Sumizyme-L	Amylase	Enmex	0.025–0.1% w/w
Sumizyme-AP	Mixed	Novo	0.5–1.0% w/w
Sumizyme C	α-Amylase	SNCC ^c	0.2–0.5% w/w
Tanase	Protease	SNCC ^c	0.02–0.1% w/w
Viscozyme	Cellulase and hemicellulase	SNCC ^c	0.5–2% w/w

^aw/w are based on weight of enzyme to dry solids of material; w/v are based on weight of enzyme to volume of reacting mixture.

^bEnzyme Development Co.

^cSNCC Shiin Nihon Chemicals Co.

6.3.5 Wässrige Extraktionsverfahren

Die wässrige Ölsaatenverarbeitung hat eine lange Geschichte und wurde Ende der 70er bis Mitte der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts intensiv im Schwermaschinenbaukombinat SKET, Magdeburg gemeinsam mit dem Zentralinstitut für Ernährung, Rehbrücke bearbeitet (MIETH, KROLL ET AL. 1975, LINOW, MIETH ET AL. 1970). Hauptanwendungsgebiet heute ist die Herstellung hochöhlhaltiger Produkte wie Sojamilch, Tofu etc. (HAGENMAIER 1997). Der Prozess beinhaltet den Zellaufschluss durch Wärmebehandlung oder mechanische Scherung der Saat, die Verdrängung des Öls durch Wasser sowie die Separation der wässrigen von der ölhaltigen Phase.

Aktuelle Arbeiten greifen die Thematik hinsichtlich der simultanen Gewinnung von Öl und Protein wieder auf. Simultanverfahren beruhen auf der Verdrängung des Öls aus offenen Zellverbänden durch Wasser bei gleichzeitiger Extraktion der Proteine im wässrigen oder wässrig-alkoholischem Medium. Der Zellaufschluss kann durch enzymatische, thermische oder mechanische Behandlung der Saat oder bereits gemahlenem Schrot erreicht werden. MEUSER ET AL. (2002) entwickelten ein Verfahren zur Gewinnung von Sojaproteinen mittels wässrig-alkoholischer Hochdruckhomogenisierung. WÄSCHE (2002) und NATSCH (2006) untersuchten die simultane Gewinnung von Öl und Protein aus Rapssaat. Während der Homogenisierung entstehen große Öl-Wasser-Oberflächen. In Lösung befindliche Speicherproteine adsorbieren an den Grenzflächen und bilden irreversible Protein-Öl-Agglomerate / Emulsionen, die bedingt durch geringe Dichteunterschiede zu Problemen bei der Separation und zu 10 % - 15 % Verlust an Öl und Protein führen. CAVIEDES (1996) kombinierte Vorpressen, wässrige Extraktion und Proteinreinigung im Labormaßstab. Im Ergebnis wird ein Proteinisolat (90 % Protein), Öl und ein Protein-Lipid-Komplex (30 – 60 % Protein) erhalten. Die Ausbeuten lagen bei mehr als 90 % Öl und 80 % Protein. Dazu wurde bei pH 11,0 und einem Flottenverhältnis Feststoff : Wasser von 1 : 8 gearbeitet. Die Endprodukte repräsentieren etwa 70 % des Rohprotein- und 90 – 96 % des Rohölgehaltes der Saat. Wird Raps-Preßkuchen als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Proteinpräparaten verwendet, stellt sich auf Grund des Fettgehaltes des Presskuchens ein weiteres Problem. Bei der Proteinextraktion ist mit einer Emulsionsbildung zu rechnen, wobei ein Teil der Proteine in diesen Systemen gebunden ist. Aus den Emulsionen lässt sich das gebundene Öl nur schwer freisetzen. Auch bei der kombinierten Öl/Proteingewinnung aus Sonnenblumensamen konnte keine ökonomische Freisetzung des Öles aus den Emulsionen erreicht werden, die sich bei Anwendung

wässriger Extraktions- bzw. Verdrängungsmedien bilden (MIETH, KROLL ET AL. 1975, LINOW, MIETH ET AL. 1970). Als Alternative wurde der direkte Einsatz der Emulsionen als Lebensmittelbestandteile diskutiert.

6.4 Der Desolventisierungsprozess

Die Desolventisierung ist einer der kritischsten Schritte bei der Saatverarbeitung bzgl. der Schädigung der Proteine. SCHNEIDER UND RÜTTE (1991) entwickelten ein Modell für die Entstehung einer intrazellularen Miszella im Extraktionsschrot, die das Abdampfen von Lösungsmittel erschwert. Nach Ablauf der Bettmiszella unterscheiden die Autoren zwischen Zellen-, Kapillar- und Leitbündel-Holdup. Damit wird die bereits mehrfach hervorgehobene Bedeutung des Zellaufschlusses für die Extrahierbarkeit und die Desolventisierbarkeit deutlich. CARDARELLI ET AL. (2002) beschreiben den für jedes Partikel gültigen Desolventisierungsvorgang wie folgt:

- *Temperaturerhöhung* von der Extraktionstemperatur T_{EX} zum Verdampfungspunkt des Lösungsmittels T_L .
- *Spontane Lösungsmittelverdampfung*: nach Erreichen von T_L durch kondensierten Wasserdampf an der Partikeloberfläche verdampft das Lösungsmittel im Inneren, Druck erhöht sich abrupt, noch intakte Zellstrukturen werden zerstört, die Temperatur bleibt bei T_L solange freies Lösungsmittel vorhanden ist. Die Feuchtigkeit steigt und führt zum Verschluss von Poren.
- *Interne Druckabsenkung*: konvektiver Lösungsmittelabfluss führt zur Druckminderung im Partikel, Temperatur und Druck nähern sich dem der externen Phase an.
- *Interne Senkung des Partialdruckes des Lösungsmittels*: Konzentrationsgradient zwischen Lösungsmittel im Partikelinneren und umgebendem Wasserdampf erzeugt Lösungsmitteldiffusion bis zur Restkonzentration bei $T = T_L$.

Lösungsmittelextraktion ist ein Stofftransport, bei dem Material von einer Phase in eine andere Phase mit Ziel der Trennung eines Stoffgemisches transportiert wird. Bei der Ölsaattverarbeitung wird das Öl in einem Lösungsmittel gelöst, um es vom unlöslichen Schrot zu trennen. Verschiedene Theorien wurden auf die Ölextraktion angewandt, jedoch führt die Konditionierung der Saat zur Zerstörung der Saatstruktur

und damit zu veränderten Bedingungen. Der dominierende Transportmechanismus in Flakes und Presskuchen ist das Kapillarfließen (SCHNEIDER UND RÜTTE 1991). Die Transportrate hängt vorrangig von der Lösungsmittel- und Miscella-Viskosität ab (JOHNSON 1997). In intakten Zellen kann der Transport nur durch Osmose stattfinden und ist dementsprechend deutlich langsamer (OTHMER AND AGARWAL 1955). Bei der Verwendung von Expandern entsteht eine derart poröse Struktur, so dass der Stofftransport eher durch Auswaschen oder Durchsickern durch die Struktur bestimmt wird. Die diffusionsbestimmte Phase im DT kann als die Hauptphase für die Schädigung der Proteine angesehen werden.

7. Qualitätsmanagement

Das Qualitätsmanagement bei der Ölsaatenverarbeitung kann wie in anderen Industriezweigen wesentlich zur Effizienz und Wirtschaftlichkeit beitragen. Die folgenden Komplexe bedürfen dabei besonderer Kontrollmaßnahmen (KEMPER UND FRENCH 1996):

Saatannahme

- Entfernung von Fremdbestandteilen aus der Saat (< 0,7 %),
- Reduzierung der Feuchte und Mischung mit trockener Saat (10 - 10,5 %),
- saatspezifische Temperaturlagerung im Silo 24 – 72 h,
- unabhängig von der Weiterverarbeitung, um korrigieren zu können.

Saatvorbereitung

- Entfernung von unerwünschten Saatbestandteilen,
- Wärmekonditionierung / Flockierung,
- Vorpressen.

Extraktion

Aus Sicht des Managements wird der Einfluss der Prozesse auf die Qualität oft in umgekehrter Reihenfolge bewertet, weil die Extraktion der technisch aufwendigste Schritt ist. Die Anwendung der statistischen Prozesskontrolle für Schlüsselverfahren ist ein probates Mittel, um Ölmühlen wirtschaftlich zu betreiben. Für die Flockierung wird z.B. empfohlen, stündlich Proben zu ziehen. Die Auswertung der

Dickenmessungen erfolgt hinsichtlich:

- Abweichung der mittleren Dicke vom Vorgabewert,
- Prüfung der Streubreite mit Klärung von Überschreitungen,
- Abweichung des Messwertes vom Mittelwert in Folge (> 8) mit Klärung der Ursachen,
- kontinuierlicher Anstieg von Messwerten in Folge (>7),
- Auftreten von systematischen Abweichungen.

Ähnliche Kontrollen haben für die Extraktion etc. zu erfolgen.

Umweltschutzanforderungen an den Betrieb einer Ölmühle und den Beitrag einzelner Verarbeitungsstufen beleuchtete VENNE (1993). Neben der Reduzierung von Lösungsmittelverlusten spielt die Abwasser- und Lärmreduzierung zunehmend eine Rolle.

8. Einfluss der Saatverarbeitung auf Proteingewinnung und -qualität

Je nach Sorte und Zieleigenschaft(en) des Endproduktes sind die in der Literatur beschriebenen Verfahrensvarianten überaus vielfältig (DERBYSHIRE 1976, WRIGHT AND BUMSTEAD 1984). Dabei sind proteinspezifische Extraktionsbedingungen und deren Einfluss auf physiko-chemische und funktionelle Eigenschaften (MCCURDY 1990 LAWTON ET AL. 1982, KAZAZIS AND KALAISSAKIS 1979, MANSOUR ET AL. 1992) von Pflanzenproteinen bekannt (MUSCHIOLIK UND SCHMANDKE 2000, OWUSU-ANSAH AND MCCURDY 1991) zu berücksichtigen. Gewinnbarkeit und Eigenschaften der Proteine hängen wesentlich von der Temperaturbelastung während des gesamten Entölungsprozesses ab.

OOMAH AND MAZZA (1998) untersuchten Veränderungen der Leinsaat-zusammensetzung nach den Stufen Reinigung (1), Flockierung (2), Pressen (3) und Extraktion (4) eines kommerziellen Verarbeitungsprozesses. Die Wärmeeinwirkung während der Verarbeitung, insbesondere während der Extraktion, bewirkte:

- einen reduzierten Gehalt an phenolischen Säuren (Stufe (3): 2,5 g/kg, Stufe (4): 3,4 g/kg),
- eine verringerte Proteinlöslichkeit / Aggregation,
- eine erhöhte Proteinverdaulichkeit.

PASTUSZEWSKA ET AL. (2003) bestimmten Veränderungen in Rapsproteinen in kommerziellen DT behandelten Mehlen (Zeit: 45 oder 55 min, Dampfdrücken von 0.20 - 0.33 MPa) und wärmebehandelten Presskuchen (45 min, T= 90 - 140 °C). Auch hier die klare Aussage, dass mit steigender Temperaturbelastung sowohl im Mehl als auch Kuchen Proteinlöslichkeit und biologische Wertigkeit des Proteins bei gleichbleibender Verdaulichkeit sinken. Die Autoren bewerten den Verarbeitungsprozess mittels der Proteinlöslichkeiten in 0,5 % KOH und setzen diese in Relation zur biologischen Wertigkeit:

- 55 – 60 % Löslichkeit entspricht einer hohen biologischen Wertigkeit,
- 45 – 55 % Löslichkeit entspricht einem leicht geschädigten Mehl,
- < 45 % Löslichkeit entspricht einem geringen Nährwert für Monogastriden.

RUSSEK (1994) untersuchte den Einfluss der verschiedenen Rapsverarbeitungsstufen (Tab. 8.1) auf die Proteinlöslichkeit im Rapsmehl (Abb. 8.1).

Tab. 8.1 Verarbeitungsstufen und Prozessparameter (nach RUSSEK 1994)

Verfahrensschritt	Dauer (min)	Temperatur (°C)
Vorkonditionierung	30 – 45	30 – 45
Kochen	15 – 30	85
Vorpressen	0,3 - 1	85 – 100
Hexanextraktion		50 – 60
DT	30 - 40	103 – 107

Es wird sichtbar, dass jede Saatbehandlung das Protein in seiner Löslichkeit beeinflusst. Wie zu erwarten, hat Vorpressen und Hexanextraktion incl. DT-Behandlung die stärkste Schädigung zur Folge.

Es wurde weiterhin ein mittels Direktextraktion und Vakuum-Desolventisierung gewonnenes RES (DRES in Abb. 8.1) aus geschälter Saat untersucht (Fa. GERDOC, Frankreich). Die Proteinlöslichkeit lag weit über den anderen Fraktionen. Leider fehlte die Löslichkeit des Ausgangsmaterials, so dass eine direkte Beurteilung des Verfahrenseinflusses nur bedingt möglich ist. Gerade die hohe Löslichkeit im isoelektrischen Bereich (s. im Vergleich dazu ein natives Rapsproteinisolat aus einer Laborpräparation (KRAUSE unveröffentlicht)) lässt gewisse methodische Mängel bei der Probenpräparation und Messwertermittlung vermuten.

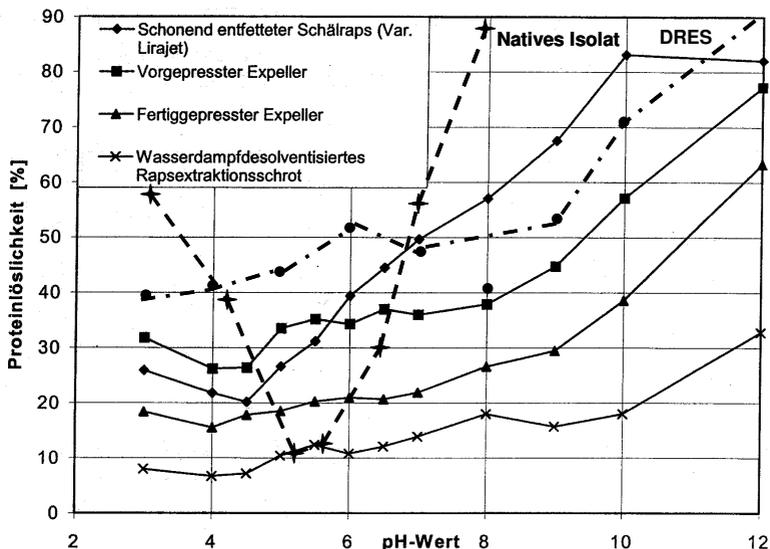


Abb. 8.1 Proteinlöslichkeit als Maß für die Schädigung während der Ölsaatenverarbeitung (modifiziert nach BORCHERDING, KIPPENHAHN ET AL. 1996)

9. Proteingewinnung aus Rapssamen – zusammenfassende Bewertung und Verfahrensvorschlag

Bei den Rapsproteinen handelt es sich aus der Sicht der Ernährungsphysiologie verglichen mit anderen Pflanzenproteinen um hochwertige Proteine, deren Wertigkeit allerdings nicht die Werte von tierischen Proteinen (Ei, Milch, Fleisch) erreicht.

Abweichend von anderen Pflanzensamenproteinen (Sojabohne, Sonnenblume) enthält Rapssamen einen hohen Anteil an wasserlöslichen und isoelektrisch nicht ohne weiters fällbaren Albuminen (40 – 50 % aller stickstoffhaltigen Substanzen (MIETH, SCHWENKE ET AL. 1983)). Diese Proteine, die neben einem hohen ernährungsphysiologischen Wert über ausgezeichnete Schaumeigenschaften verfügen, müssen bei einer ökonomisch gestalteten Technologie neben oder mit den Globulinen gewonnen werden. Das macht die Gewinnung von Rapsproteinen z.B. im Vergleich zur Gewinnung von Sojaproteinen aufwendiger. In der Sojabohne liegt der Anteil der Albumine unter 10 %. Daher wird diese Proteinfraction bei der

Gewinnung von Sojaprodukten nicht berücksichtigt.

Neben den genannten Hauptkomponenten enthält der Rapssamen weitere charakteristische Inhaltsstoffe, die zu den sekundären Pflanzenstoffen zählen. Diese Verbindungen stellen auf Grund der beschriebenen Eigenschaften das Hauptproblem bei der Gewinnung von Rapsproteinprodukten für die Humanernährung dar. Um im weitesten Sinne neutrale (hellgefärbte, geschmacksneutrale, physiologisch unbedenkliche) Produkte mit einem hohen Potenzial an technofunktionellen Eigenschaften zu erreichen, müssen diese Substanzen abgetrennt werden. Die Abtrennung ist vor allem auch deshalb wichtig, weil diese Verbindungen, wie beschrieben, mit Proteinen reagieren und deren Eigenschaften verändern. Daher ist bei einer Technologie der Gewinnung von Raps-Proteinen für die Humanernährung dafür Sorge zu tragen, dass während der Be- und Verarbeitung der Rapssamen eine Reaktion zwischen den sekundären Pflanzeninhaltsstoffen und den Proteinen nach Möglichkeit ausgeschlossen wird. Zur Abtrennung dieser Verbindungen bieten sich verschiedene Möglichkeiten an, auf die weiter unten eingegangen wird.

Bei der technischen Gewinnung von Proteinen muss im Gegensatz zu anderen Ölsamen berücksichtigt werden, dass die beiden Hauptproteinfraktionen, die Globuline und die Albumine, zu etwa gleichen Anteilen vorliegen (jeweils 40-50% der Gesamtproteine) und unterschiedliches Löslichkeitsverhalten besitzen. Gemäß dem Verfahrensschema (Abb. 9.1) bieten sich dafür mehrere Möglichkeiten an, die natürlich einen unterschiedlichen technischen Aufwand implizieren.

Nach Variante 1 werden die Albumine mittels wässriger Extraktion des Schrottes extrahiert. Es resultieren nach fest/flüssig-Trennung neben dem Extrakt 1 ein Rückstand, der auf Grund der Hydrophilie der intakten Glucosinolate nur noch geringe Mengen dieser Verbindungen enthalten dürfte. Durch einen zusätzlichen Wasch-Schritt könnten die Restmengen dieser Verbindungen abgetrennt werden, was sich gleichzeitig positiv auf den Geschmack des nach Trocknung anfallenden Globulin-Konzentrates auswirken würde. Ein entsprechendes Globulin-Konzentrat aus Rapssamen ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Seine Qualität (Farbe, Proteingehalt, Geschmack) wird im entscheidenden Maße davon abhängig sein, inwieweit geschälte Rapssamen verfügbar sind. Der Proteingehalt dieses Konzentrates wird wegen der entfernten Albumine niedriger im Vergleich zu Soja-Protein-Konzentraten liegen. Der Extrakt 1 enthält die Albumine und daneben die Hauptmenge der wasserlöslichen Glucosinolate, daher scheidet die direkte Trocknung des Extraktes und die Gewinnung eines Rohalbumins aus. Der Extrakt 1

muss gereinigt werden. Das kann mittels der auch technisch schon lange erprobten Ultrafiltration (UF) geschehen. Durch nachgeschaltete Diafiltration (ab einem bestimmten Konzentrierungsgrad bei der UF wird dem albuminhaltigen Retenat kontinuierlich oder periodisch Wasser hinzugegeben) und anschließender Trocknung fällt in hoher Reinheit und Ausbeute ein Albumin 1 mit einem Proteingehalt von >90% an, das exzellente Schaumeigenschaften besitzt. Die Glucosinolate sind mit den Permeaten (Filtraten) entfernt worden (KROLL 1991a).

Beide Haupt-Proteinfraktionen der Rapssamen können nach Variante 2 durch Extraktion mittels einer Salzlösungen einer bestimmten Konzentration (definierter Ionenstärke) gemeinsam extrahiert werden. Aus dem nach fest/flüssig-Trennung resultierenden Extrakt 2 lassen sich die Globuline durch isoelektrische Fällung, fest/flüssig-Trennung, Waschung und Trocknung in hoher Reinheit gewinnen. Neben dem Extrakt 2 fällt ein Rückstand an, der nach Waschung und Trocknung als Tierfutter geeignet ist. Durch den Waschprozess werden die Glucosinolate entfernt. Der nach Fällung der Globuline aus dem Extrakt 2 resultierende, die Albumine enthaltende Überstand kann wie vorangehend erläutert mittels UF/DF behandelt werden. Nach Trocknung des entsprechenden Retenates fällt das Albumin 2 mit den gleichen guten Eigenschaften wie das Albumin 1 an. Die Gewinnung der Albumine aus dem Überstand der isoelektrischen Fällung der Globuline kann auch durch Zugabe von Komplexbildnern erfolgen. Der resultierende ausgefällte Komplex enthält dann beide Komponenten, nämlich die Albumine und den Komplexbildner. Das bedeutet natürlich einen vergleichsweise geringeren Proteingehalt und eine beschränkte Einsatzmöglichkeit; es sei denn, der Komplex hat spezielle Eigenschaften, die seine Gewinnung rechtfertigen. Aus dem Extrakt 2 lassen sich die darin gelösten Globuline und Albumine quantitativ und in hoher Reinheit mittels UF/DF und nachfolgender Trocknung gewinnen. Das resultierende Proteingemisch hat einen hohen Proteingehalt (> 90 %), Glucosinolate und entsprechende Spaltprodukte sowie auch Phytinsäure sind nicht mehr nachweisbar, die Farbe ist hell und der Geschmack neutral. Ein nach diesem Verfahren hergestelltes Präparat zeichnete sich durch exzellente Schaumeigenschaften (besser als Sojaproteinpräparate), eine gute Löslichkeit und gute Emulgiereigenschaften aus (KROLL 1991a). Ein so gewonnenes gereinigtes Proteingemisch ist seinerzeit auf der Basis eines Schilddrüse-Stimulations-Tests (Ratten) auf eine thyreotoxische Wirkung untersucht worden. Dabei wurde eine mögliche, ganz geringe Beeinträchtigung des Stoffwechsels der Schilddrüsenhormone festgestellt (Umsatzprodukte zwischen Proteinen und ITC (siehe Abschnitt 3.4). Demgegenüber zeigte der Rückstand nach Proteinextraktion keine negative Beeinflussung der Schilddrüsen-Funktion (KROLL

AND PRZYBILSKI 1991). In einem 4-wöchigen Fütterungsversuch (Ratten) sind bei einer Standard-Diät, der bis zu 10 % eines gereinigten Proteingemisches zugemischt worden sind, keine antithyroiden Effekte nachgewiesen worden. Allerdings zeigten sich bei einem Zusatz von 10 % dieses Proteingemisches zur Standard-Diät am Ende des Versuches mikroskopisch nachweisbare Veränderungen an Lebern und Nieren (PLASS, BLEYL ET AL. 1992). Die Ursachen für diese negativen Effekte könnten in gebildeten Reaktionsprodukten zwischen Proteinen und Isothiocyanaten und deren physiologische Wirkungen zu suchen sein. Dennoch wird die Variante 2 der Herstellung von Proteinpräparaten aus Raps-Schrot wegen der gleichzeitigen Gewinnung von Albuminen und Globulinen, verbunden mit einer Abtrennung störender sekundärer Pflanzeninhaltsstoffe und auf Grund der Möglichkeit der technischen/technologischen Umsetzung von den Verfassern dieses Berichtes präferiert.

Die Ausbeute an Proteinpräparaten aus Raps-Schrot ist im entscheidenden Maße von der Saat-/Schrotvorbehandlung abhängig. Diese Vorbehandlung beginnt schon bei einer möglichen Saat-Trocknung und setzt sich über die technologischen Schritte der Zerkleinerung, Konditionierung, Pressung, Desolventisierung / Toastung fort. Diese Prozesse sind in Abhängigkeit von den angewendeten Temperatur-/Zeitregimen immer mit einer partiellen Proteindenaturierung verbunden. Diese führt zwangsweise zu einer verminderten Proteinextraktion aus dem Schrot. Auch sind die oben angesprochenen Wechselwirkungen zwischen den genannten sekundären nativen Inhaltsstoffen und den Proteinen nicht auszuschließen, deren Reaktionen natürlich auch durch die genannten technologischen Schritte beeinflusst werden. Im Schrifttum sind keine diesbezüglichen Angaben gefunden worden. Daraus resultiert erheblicher Forschungsbedarf.

Wird Raps-Presskuchen als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Proteinpräparaten verwendet, stellt sich auf Grund des Fettgehaltes ein weiteres Problem. Bei der Proteinextraktion ist mit einer Emulsionsbildung zu rechnen, wobei ein Teil der Proteine in diesen Systemen gebunden ist. Aus den Emulsionen lässt sich das gebundene Öl nur schwer freisetzen. Als Alternative wird der direkte Einsatz der Emulsionen als Lebensmittelbestandteile angesehen.

Sowohl die Struktur (nativer oder denaturierter Zustand) und die Zusammensetzung als auch das Ausmaß und die Natur der Wechselwirkungen von Proteinen in Isolaten können drastisch durch die technologische Vorbehandlung des Schrotes (z. B. hohe Temperaturen beim Entölen/Desolventisieren) oder die Bedingungen der

Proteinisolierung beeinflusst werden.

In vielen Fällen besitzen Proteinisolate aus thermisch belastetem Schrot, für deren Extraktion hohe pH-Werte aufgewendet werden müssen, extrem reduzierte funktionelle Eigenschaften. Ein Beispiel dafür sind thermisch geschädigte Rapsproteinisolate mit hohem Anteil irreversibel gebundener Phytinsäure, sehr geringer Funktionalität und extrem reduzierter chemischer Modifizierbarkeit.

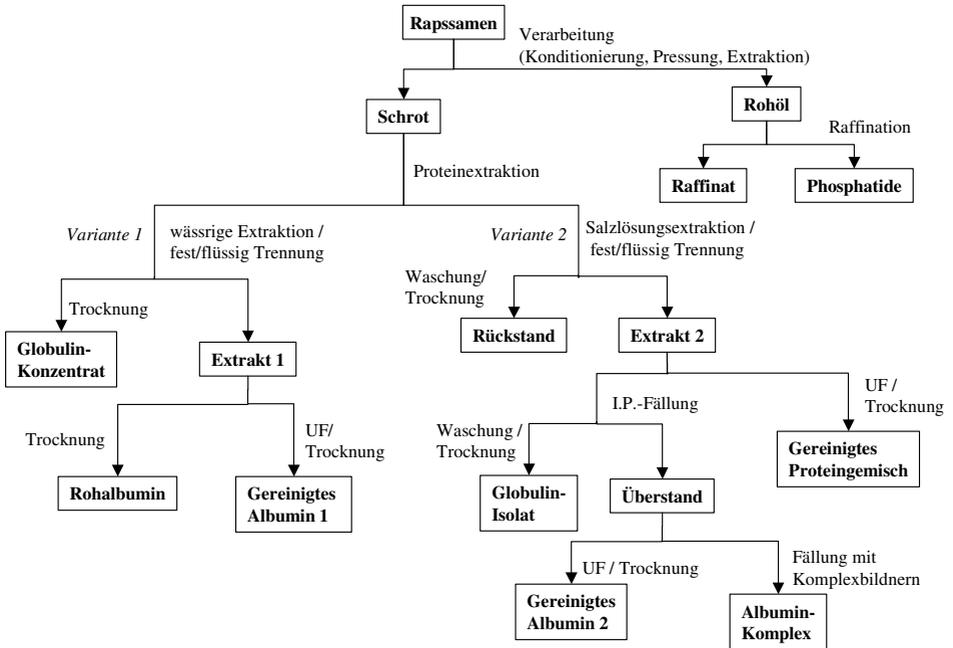


Abb. 9.1 Verfahrensschema zur Proteingewinnung aus Rapsmehl

10. Literatur

ACTON, J.C., R.L. DICK, 1989: Functional Roles of Heat Induced Protein Gelation in Processed Meat. in: J.E. Kinsella and W.G. Soucie (Eds.). Food Proteins American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, pp. 195-209

ALUKO, R. E., T. MCINTOSH, 2001: Polypeptide profile and functional properties of defatted meals and protein isolates of canola seeds. Journal Science Food and Agriculture 81(4) 391-396

- AMAROWICZ, R., M. NACZK, F. SHAHIDI, 2000: Antioxidant activity of various fractions of non-tannin phenolics of canola hulls. *Journal Agricultural Food Chemistry* 48(7) 2755-2759
- ANONYM, 1995: Vegetable oil processing, US environmental Agency www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch09/final/c9s11-1.pdf
- ANONYM, 1999: Isothiocyanates. *Critical Review Food Science Nutrition* 39(3) 245-257
- ANONYM, 2006A: Ufop Information 2006, www.ufop.de
- APPEL, L.J., 2003: The effects of protein intake on blood pressure and cardiovascular disease. *Current Opinion Lipidology* 14 55-59
- BARBUT, S., 1994: Protein gel ultrastructure and functionality, In: N.S. Hettiarachchy and G.R. Ziegler (eds.), *Protein Functionality in Food Systems*. IFT basic symposium series 9, Marcel Dekker, New York, pp. 383-433
- BECKER, K.W., 1971: Processing of Oilseed to Meal and Protein Flake. *Journal American Oil Chemists' Society* 48 299-304
- BELL, J. M., 1984: Nutrients and toxicants in rapeseed meal: a review. *Journal Animal Science* 58(4) 996-1010
- BHATTY, R. S., S. L. MCKENZIE, A. J. FINLAYSON, 1968: The proteins of rapeseed (*Brassica napus* L.) soluble in salt solutions. *Canadian Journal Biochemistry* 46(10) 1191-1197
- BHUSHAN, R., A. K. TYAGI, 1998: Complete amino acid sequence of a subunit from rapeseed protein. *Journal Plant Biochemistry Biotechnology* 7(1) 13-21
- BHUSHAN, R., V. K. MAHESH, P. V. MALLIKHARJUN, 1990: Complete amino acid sequence of a subunit from rapeseed high molecular weight protein. *International Journal Peptide Protein Research* 36(5) 445-449
- BILIADERIS, C.G., 1983: Differential scanning calorimetry in food research - a review. *Food Chemistry* 10 239-264
- BOLLECKER, S., J. GUEGUEN, K.D. SCHWENKE, 1989: Effect of succinylation on surface behaviour of 12S rapeseed storage protein, In: K.D. Schwenke and B. Raab [Hrsg.], *Interactions in Protein Systems*, Akademie-Verlag, Berlin , pp. 73-84

- BONES, A.M., J.T. ROSSITER, 2006: The enzymic and chemically induced decomposition of glucosinolates, *Phytochemistry* 67 1033-1067
- BORCHERDING, A., R. KIPPENHAHN, TH. LUCK, TH. NEFF, A. WÄSCHE, 1996, Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Grundstoffen für technische Polymere aus Pflanzenproteinfraktionen, Abschlußbericht, 94 NR 056-F, FhILV, Freising
- BOURDON, D., A. AUMAÎTRE, 1990: Low-glucosinolate rapeseeds and rapeseed meals: effect of technological treatments on chemical composition, digestible energy content and feeding value for growing pigs. *Animal Feed Science Technology* 30 175-191
- BREKKE, O.L., G.C. MUSTAKAS, M.C. RAETHER, E.L.GRIFFIN, 1959: Flash desolventizer operation to produce soybean protein flakes. *Journal American Oil Chemists' Society* 36 256-260
- BRUESKE G.D. ,1993: Oil/meal separation processes, in: Th.H. Applewhite (ed.: Proc. World Conf. Oilseed Technol. Utiliz. AOCS Press, Champaign, Illinois pp. 126-135
- CARDARELLI D.A, G. H. CRAPISTE AND M. A. MATTEA, 2002: Modeling and simulation of an oilseed meal desolventizing process. *Journal Food Engineering* 52 127-133
- CAVIEDES J., 1996: Aqueous processing of rapeseed/Canola. Thesis, University of Toronto
- CLAUGHTON, S.M., R.J. PEARCE ,1989: Preparation and properties of acid-modified sunflower protein isolate. *Journal Food Science* 54 357-361
- DALGALARRONDO, M., J. M. ROBIN AND J. L. AZANZA, 1986: Subunit Composition of the Globulin Fraction of Rapeseed (Brassica-Napus L. *Plant Science* 43(2) 115-124
- DE KOCK J., 2007: Desolventizing and Meal Quality, in: New Trends in Oilseed Crushing and Processing, DGF Symposium, Leipzig 13.-14. March
- DEN BRABER A., 1995: Aqueous enzymatic extraction of oil from rapeseeds. TME, Institute for Applied Environmental Economics
- DERBYSHIRE, E., D. J. WRIGHT , D. BOULTER, 1976: Legumin and Vicilin, Storage Proteins of Legume Seeds. *Phytochemistry* 15 3-24
- DEV D.K., K.D. MUKHERJEE, 1986: Functional properties of rapeseed protein products with varying phytic acid contents. *Journal Agricultural*

- DIOSADY L.L., L.J. RUBIN, N. TING, D. TRASS, 1983: Rapid extraction of canola oil. *Journal American Oil Chemists' Society* 60 1658-1661
- DOMÍNGUEZ H., M.J. NÚÑEZ, J.M. LEMA, 1994: Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: a review. *Food Chemistry* 49 271-286
- DUA S., MAHAJAN A., A. MAHAJAN, 1996: Improvement of functional properties of rapeseed (*Brassica campestris* Var. Toria) preparations by chemical modification. *Journal Agricultural Food Chemistry* 44 706-710
- DUNFORD N.T., 2004: Effect of processing on nutritional and bioactive components of oil and oilseeds, in: Dunford N.T. and Dunford H.B. (eds.), *Nutritionally Enhanced Edible Oil and Oilseed Processing*, AOCS Press Champaign chap. 2, 25-37
- ERICKSON D.B., PH. BASSIN, 1997: Rapeseed and crambe: alternative crops with Potenzial industrial uses. Bulletin 656, Agricultural Experiment Station, Kansas State University, Manhattan
- ERICSON, M. L., J. RODIN, M. LENMAN, K. GLIMELIUS, L. G. JOSEFSSON, L. RASK , 1986: Structure of the rapeseed 1.7 S storage protein, napin, and its precursor. *Journal Biological Chemistry* 261(31) 14576-14581
- ERIKSSON, I., E. WESTERLUND, P. AMAN , 1994: Chemical-Composition in Varieties of Rapeseed and Turnip Rapeseed, Including Several Samples of Hull and Dehulled Seed. *Journal Science Food Agriculture* 66(2) 233-240
- FALK, A., J. TAIPALENSUU, B. EK, M. LENMAN, L. RASK, 1995: Characterization of rapeseed myrosinase-binding protein. *Planta* 195(3) 387-95
- FENWICK, G. R., R. K. HEANEY, 1983: Glucosinolates and their breakdown products in cruciferous crops, foods and feedingstuffs. *Food Chemistry* 11 249-271
- FENWICK, G. R., R. K. HEANEY, W. J. MULLIN, 1983: Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *CRC Critical Review Food Science Nutrition* 18(2) 123-201
- FONT, R., M. DEL RIO, J. M. FERNANDEZ, A. DE HARO, 2003: Acid detergent fiber analysis in oilseed Brassicas by near-infrared spectroscopy.

- FONTAINE, J., J. HERR, B. SCHIRMER, 2001: Near-infrared reflectance spectroscopy enables the fast and accurate prediction of the essential amino acid contents in soy, rapeseed meal, sunflower meal, peas, fishmeal, meat meal products, and poultry meal. *Journal Agricultural Food Chemistry* 49(1) 57-66
- GERBANOWSKI, A., C. MALABAT, C. RABILLER, J. GUEGUEN, 1999: Grafting of aliphatic and aromatic probes on rapeseed 2S and 12S proteins: influence on their structural and physicochemical properties *Journal Agricultural Food Chemistry* 47(12) 5218-5226
- GHODSVALI, A., M. H. H. KHODAPARAST, M. VOSOUGHI, L. L. DIOSADY, 2005: Preparation of canola protein materials using membrane technology and evaluation of meals functional properties. *Food Research International* 38(2) 223-231
- GILL, T. A., M. A. TUNG, 1978: Electrophoretic and Immunochemical Properties of the 12s Rapeseed Protein. *Cereal Chemistry* 55(6) 809-817
- GILLBERG L., 1978: Influence of electrolytes on the solubility of rapeseed protein isolates” *Journal Food Science* 43 1219-1228
- GODING, L. A., R. S. BHATTY, A. J. FINLAYSON, 1970: The characterization of the 12 S globulin from rapeseed and its glycoprotein component. *Canadian Journal Biochemistry* 48(10) 1096-1103
- GOFFMAN, F. D., H. C. BECKER, 2001: Genetic analysis of tocopherol content and composition in winter rapeseed. *Plant Breeding* 120(2) 182-184
- GORDON, S. H., F. SHORT, D. W. WILSON, R. CROXALL, 2004: The effect of dietary concentration of rapeseed meal or whole rapeseed on broiler performance and litter quality. *British Poultry Science* 45(1) 21-22
- GRAF T., 2006: Presskuchen als Brennstoff, Vortrag Workshop: Erzeugung von Rapsölkraftstoff, Jena
- GRAF T., H. GRÖBER, 2006: Wirtschaftlichkeit der Produktion und Einsatzes von Rapsölkraftstoff in pflanzentauglichen Motoren, Vortrag Workshop: Erzeugung von Rapsölkraftstoff, Jena
- GRAF, T, G. REINHOLD, 2003: Anbau und dezentrale Verarbeitung von Ölsaaten, insbesondere von Winterraps. *Biomassetag Gardelegen*

- GUEGUEN, J., S. BOLLECKER, K. D. SCHWENKE, B. RAAB, 1990: Effect of Succinylation on Some Physicochemical and Functional-Properties of the 12s Storage Protein from Rapeseed (*Brassica-Napus* L). *Journal Agricultural Food Chemistry* 38(1) 61-69
- GURURAJ RAO, A., M. S. NARASINGA RAO, 1981: Comparative study of the high molecular weight protein fraction of mustard (*B. juncea*) and rapeseed (*B. campestris*): *International Journal Peptide Protein Research* 18(2) 154-161
- HAGENMAIER R.D., 1997: Aqueous processing, in: P. Wan P. and P.J. Wakelyn (eds.): *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils* AOCS, Champain Chap. 18, pp. 311-322
- HERNANDEZ-TRIANA, M., J. KROLL, J. PROLL, J. NOACK, K. J. PETZKE, 1996: BITC decrease quality of egg white proteins in rats. *Nutritional Biochemistry* 7 322-326
- HOFSTEN, A., 1974: The ultrastructure of seeds of some Brassica species-New sources of seed protein. *Svensk Botanisk Tidskrift* 68 153-163
- HOUGEN, F.W., B.R. STEFANSSON, 1983: Rapeseed. in: *Advances in Cereal Science and Technology*. Vol 5. St. Paul: American Association of Cereal Chemists. pp. 261-289
- HUANG A.H.C., 1996: Oleosins and Oil Bodies in Seeds and Other Organs, *Plant Physiology* 110 1055-1061
- INGELMANN, H.-J., G. RIMBACH, J. PALLAUF, 1993: Phytinsäure - ein antinutritiver Faktor? *Ernährungs-Umschau* 40(10) 400-402
- INKLAAR, R.A., J. FORTAIN, 1969: Determining the emulsifying and emulsion stabilizing capacity of protein meat additives. *Food Technology* 23 103-107
- INQUELLO, V., J. RAYMOND, J. L. AZANZA, 1993: Disulfide interchange reactions in 11S globulin subunits of Cruciferae seeds. Relationships to gene families. *European Journal Biochemistry* 217(3) 891-895
- JAHREIS, G., G. H. RICHTER, 1994: The Effect of Feeding Rapeseed on the Fatty-Acid Composition of Milk Lipids and on the Concentration of Metabolites and Hormones in the Serum of Dairy-Cows. *Journal Animal Physiology Animal Nutrition* -72(2-3) 71-79

- JAHREIS, G., H. STEINHART, A. PFALZGRAF, G. FLACHOWSKY, F. SCHONE , 1996: Effect of rapeseed oil feeding to dairy cows on fatty acid composition of butterfat. *Zeitschrift Ernahrungswissenschaft* 35(2) 185-190
- JANJECIC, Z., D. S. GRBESA, S. MUZIC, V. CURIC, B. RUPIC, M. LIKER, B. DIKIC, B. ANTUNOVIC , D. ZUPANIC, 2002: Influence of rapeseed meal on productivity and health of broiler chicks. *Acta Veterinaria Hungaria* 50(1) 37-50
- JOHNSON L.A., 1997: Theoretical, comparative, and historical analyses of alternative technologies for oilseeds extraction, in: P. Wan P. and P.J. Wakelyn eds.): *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils*. AOCS, Champain Chap. 1, pp. 4-47
- JOSEFSSON, L. G., M. LENMAN, M. L. ERICSON, L. RASK, 1987: Structure of a gene encoding the 1.7 S storage protein, napin, from *Brassica napus*. *Journal Biological Chemistry* 262(25) 12196-12201
- KABIRULLAH, M., R.B.H. WILLS, 1983: Characterization of sunflower protein. *Journal Agricultural Food Chemistry* 31 953-956
- KANYA, T. C. S., T. NAGARAJU, M. K. URS, 1993: Glucosinolate and Lipid-Composition of Newer Indian Varieties of Mustard and Rapeseed. *Journal Food Science Technology-Mysore* 30(2) 137-138
- KAZAZIS I., P. KALAISSAKIS, 1979: Extraction of nitrogenous constituents from Leguminosae spp. comparison of solubility characteristics for different species and the effect of processing conditions on protein concentrate yield. *Journal Science Food Agriculture* 30 1154-1159
- KEMPER T.G., D.P. FRENCH, 1996: Practical application of total quality management concepts in an oilseed crushing plant, in: S.S. Koseoglu, K.C. Rhee, R.F. Wilson (eds.): *Proc. World Conf. Oilseed Edible Oil Processing, Emerging technologies, current practices, quality control, technology transfer, and environmental issues Vol. I* AOCS Press, Champaign, pp. 290-296
- KHALIL, M., M. RAGAB, F. R. HASSANIEN, 1985: Some functional properties of oilseed proteins. *Nahrung* 29(3) 275-282
- KINGSBAKER, C.L., 1970: Solvent Extraction Techniques for Soybeans and Other Seeds: Desolventizing and Toasting. *Journal American Oil Chemists' Society* 47 458-460
- KINNA J., 1989, Cross Flow-Filtration - Ein Verfahren zum Konzentrieren und

Trennen von Proteinen, ZFL 40 644-648

- KINSELLA J.E., L.G. PHILLIPS, 1989: Structure: Function Relationship in Food Proteins, Film and Foaming Behavior , in: J.E. Kinsella, W.G. Soucie (eds.), Food Proteins. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, pp.52-77.
- KINSELLA J.E., K.J. SHETTY, 1979: Chemical modification for improving functional properties of plant and yeast proteins, in: A. Pour-El , ed.)Functionality and Protein Structure. ACS Symposium Series 92American Chemical Society, Washington D.C., chap. 3, pp. 37-62
- KODAGODA, L. P., S. NAKAI, W. D. POWRIE, 1973: Some Functional Properties of Rapeseed Protein Isolates and Concentrates. Canadian Institute Food Science Technology Journal 6 266-269
- KRAUSE, J. P., 2002: Comparison of the effect of acylation and phosphorylation on surface pressure, surface Potenzial and foaming properties of protein isolates from rapeseed, Brassica napus. Industrial Crops Products 15(3) 221-228
- KRAUSE J.-P., J. KRÄGEL, K.D. SCHWENKE, 1997: Properties of interfacial films formed by succinylated legumin from faba beans, Vicia faba L.: Colloids Surfaces B 8 279-286
- KRAUSE J.-P., K.D. SCHWENKE, 1998: Langmuir-Blodgett-films of rapeseed proteins on hydrophobic/hydrophilic glass substrates. Nahrung 42(3-4) 236-237
- KRAUSE J.-P., K.D. SCHWENKE, 2001: Behaviour of a protein isolate from rapeseed , Brassica Napus) and its main protein components - globulin and albumin - at air/solution and solid interfaces, and in emulsions. Colloids Surfaces B 21 29-36
- KROLL, J. , 1991a: Selected Functional-Properties of Detoxified Rapeseed Protein Preparations Effected by Phytic Acid. Nahrung 35(6) 619-624
- KROLL, J. , 1991b: Die Mechanolyse - Ein Weg zur Modifizierung von Proteinen. Zeitschrift Lebensmitteltechnik 42(7-8) 45-47
- KROLL, J., B. GABMANN, S. CIFUENTES, W. KÖNIG, 1983: Mechanolytische Ausstattung von Fischproteinen mit funktionellen Eigenschaften. Lebensmittelindustrie 30(3) 113-117
- KROLL, J., H. J. JANCKE, 1994: Reaktionen von Benzyl-ITC mit Glutathion:

NMR-Spektroskopische Untersuchungen. Nahrung 38(1) 96-98

- KROLL, J., R. KRÖCK, B. GASSMANN, 1982: Verfahren zur Gewinnung gereinigter Proteinisolate. Wirtschaftspatent (WP) 202 800
- KROLL, J., M. KUJAWA, R. KRÖCK, C. SCHNEIDER, 1989: Verfahren zur Gewinnung von Thioglycosiden und Phyrinäure. Patent (AP) 284 470
- KROLL, J., M. KUJAWA, R. MOTHES, R. KRÖCK, W. SCHNAAK, 1988: Verfahren zur Gewinnung gereinigter Proteinpräparate aus pflanzlichen thioglycosinolphaltigen Rohstoffen. Wirtschaftspatent (WP) 275 393
- KROLL, J., M. KUJAWA, W. SCHNAAK, 1991: Preparation of rapeseed proteins by extraction, ultrafiltration and diafiltration. Fat Science Technology 93(2) 61-65
- KROLL J., G. MIETH, R. KRÖCK, E. WEIGELT, 1987: Gewinnung von Proteinkonzentraten aus verschiedenen Rapssamen-Varietäten 1. Mitt. Aufarbeitung von Proteinisolaten durch Extraktion und Ultrafiltration. Nahrung 29 1085-1088
- KROLL, J., J. NOACK, H. RAWEL, R. KRÖCK, J. PROLL, 1994: Chemical reactions of benzyl isothiocyanate with egg white protein fractions. Journal Science Food Agriculture 65 337-345.
- KROLL, J., H. PRZYBILSKI, 1991: Toxicological evaluation of rapeseed protein products by means of a thyroidea stimulating test. Fett - Wissenschaft, Technologie 93(6) 228-231
- KROLL, J., H. RAWEL, 1996: Chemical reactions of BITC with myoglobin. Journal Science Food Agriculture 72 376-384
- KROLL, J., H. RAWEL, 2001: Reaction of plant phenols with myoglobin. Influence of chemical structure of the phenolic compounds. Journal Food Science 66(1) 48-58
- KROLL, J., H. RAWEL, D. CZAJKA, 2002: Changes induced in properties of food proteins by apigenin and quercetin. Food Science Biotechnology 11(1) 1-3
- KROLL, J., H. RAWEL, R. KRÖCK, W. SCHNAAK, 1993: Interaction of benzyl isothiocyanate with egg white proteins. Nahrung 37(2) 179-181
- KROLL, J., H. RAWEL, R. KRÖCK, J. PROLL, W. SCHNAAK, 1994: Interactions of isothiocyanates with egg white proteins. Nahrung 38(1) 53-60

- KROLL, J., H. RAWEL, S. ROHN, 2003: Reactions of plant phenolics with food proteins and enzymes under special considerations of covalent bonds. A Review. *Food Science Technology Research* 9(3) 205-218
- KROLL, J., H. RAWEL, S. ROHN, D. CZAJKA, 2001: Interactions of legumin proteins with plant phenols - Influence on protein properties and proteolytic degradation. *Nahrung* 45 (6) 388-389
- KROLL, J., H. RAWEL, N. SEIDELMANN, 2000: Physicochemical properties and susceptibility to proteolytic digestion of myoglobin-phenol derivatives. *Journal Agricultural Food Chemistry* 48(5) 1580-1587
- KROLL, J., T. SCHWEITZER, A. VOIGT, 1987: Zur verfahrenstechnischen Optimierung der Mechanolyse mittels einer Kugelmühle am Beispiel von Casein. *Lebensmittelindustrie* 34(1) 11-13
- KRYGIER, K., F. SOSULSKI, L. HOGGE, 1982: Free, Esterified, and Insoluble-Bound Phenolic-Acids .2. Composition of Phenolic-Acids in Rapeseed Flour and Hulls. *Journal Agricultural Food Chemistry* 30(2) 334-336
- KUJAWA M., 1989: Analytik, Wirkung und Bewertung von gesundheitsbeeinträchtigenden Pflanzeninhaltsstoffen als Grundlage für deren Beseitigung. Abschlußbericht G4 ZfE, AdW der DDR
- LAJOLO, F. M., U. M. L. MARQUEZ, T. FILISETTICOZZI, D. I. MCGREGOR, 1991: Chemical-Composition and Toxic Compounds in Rapeseed , Brassica-Napus, L) Cultivars Grown in Brazil. *Journal Agricultural Food Chemistry* 39(11) 1933-1937
- LANGE, R., R. BAUMGRASS, M. DIEDRICH, K.-P. HENSCHER, M. KUJAWA, 1992: Glucosinolate in der Ernährung - Pro und Kontra einer Naturstoffklasse. *Ernährungs-Umschau* 39(6) 252-257
- LAWHON J.T., R.W. GLASS, L.J. MANAK, E.W. LUSAS, 1982: White-colored protein isolate from sunflower: Processes and products, *Food Technology* 36 76-87
- LEGER, L. W., S. D. ARNTFIELD, 1993: Thermal Gelation of the 12s Canola Globulin. *Journal American Oil Chemists Society* 70(9) 853-861
- LI, J., Z. EL RASS , 2002: High performance liquid chromatography of phenolic choline ester fragments derived by chemical and enzymatic fragmentation processes: analysis of sinapine in rape seed. *Journal Agricultural Food Chemistry* 50(6) 1368-1373

- LIN, M.J.Y., HUMBERT, E.S., F.W. SOSULSKI, 1974: Certain functional properties of sunflower meal products. *Journal Food Science* 39 368-370
- LINOW F., G. MIETH, L. PRAHL, J. POHL, J. KROLL, D. RAUE, R. ELSPAB. 1970: Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Fett und Proteinen aus pflanzlichen, ölhaltigen Rohstoffen und Zwischenprodukten. Wirtschaftspatent (WP) 84 058
- LUCK T., A. BORCHERDING, 1995: Evaluierung der technischen Verwertungsmöglichkeiten für die Nebenprodukte der Ölerzeugung aus Raps. BMFT-Verbundprojekt Kraftstoffe aus Raps, Fkz 10618 A
- LÜHS W., R. BAETZEL, W. FRIEDT, 2000: Zur Kombinierbarkeit von hoher Saatgutqualität und wertvollen Korninhaltsstoffen bei Raps (*Brassica napus*): Möglichkeiten und Grenzen, 51. Arbeitstagung Vereinigung österreichischer Pflanzenzüchter, BAL Gumpenstein
- MACRITCHIE F., 1993: Adsorption of biopolymers. *Colloids Surfaces A* 76 159-166
- MAHAJAN, A., S. BHARDWAJ, S. DUA, 1999: Traditional processing treatments as a promising approach To enhance the functional properties of rapeseed , *Brassica campestris* var. toria) and sesame seed , *Sesamum indicum*) meals. *Journal Agricultural Food Chemistry* 47(8) 3093-3098
- MAHAJAN, A., S. DUA, 1994: Comparison of processing treatments on the composition and functional properties of rapeseed preparations (*Brassica campestris* L. var. toria). *Nahrung* 38(6) 578-587
- MAHAJAN, A., S. DUA , 1995: Functional-Properties of Rapeseed Protein Isolates. *Journal Food Science Technology-Mysore* 32(2) 162-165
- MAHAJAN, A., S. DUA, S. BHARDWAJ, 2002: Simple physical treatment as an effective tool to improve the functional properties of rapeseed , *Brassica campestris* var. toria) and sesame seed , *Sesamum indicum*) meals. *International Journal Food Science Nutrition* 53(6) 455-463
- MANSOUR, E. H., J. PEREDI AND E. DWORSCHAK, 1992: Preparation and Functional-Properties of Rapeseed Protein Products. *Acta Alimentaria* 21(3-4) 293-305
- MARCONE, M.F., 1999: Biochemical and biophysical properties of plant storage proteins: a current understanding with emphasis on 11S seed globulins, *Food Research International Journal* 2 79-92

- MARQUARD, R., 1980: Changes in Seed Composition of Various Rapeseed Varieties in a Controlled Climate. *Fette Seifen Anstrichmittel* 82(8) 321-322
- MARTILLOTTI, F., F. MALOSSINI, A. CARRETTA AND A. LANZANI , 1979: Chemical-Composition of the Seeds and Oil Meals of Rapeseed Belonging to 2 Varieties and Their Influence on Milk-Yield and Milk-Composition in Dairy-Cows. *Zootecnica Nutrizione Animale* 5(1) 239-246
- MATTHÄUS, B., 1997: Antinutritive compounds in different oilseeds. *Fett/Lipid* 99(5) 170-174
- MAWSON, R., R. K. HEANEY, Z. ZDUNCZYK, H. KOZLOWSKA, 1994: Rapeseed meal-glucosinolates and their antinutritional effects. Part 5: Animal reproduction. *Nahrung* 38(6) 588-598
- MCCURDY, S. M., 1987: Effects of Processing on the Functional-Properties of Canola/Rapeseed Protein. *Journal American Oil Chemists Society* 64(5) 648-648
- MCCURDY, S.M., 1990: Effects of processing on the functional properties of canola/rapeseed protein, *Journal American Oil Chemists' Society* 67 281-292
- MENENDEZ, O., U. SCHWARZENBOLZ, H. ROHM AND T. HENLE , 2004: Casein gelation under simultaneous action of transglutaminase and glucono-delta-lactone. *Nahrung* 48(3) 165-168
- MEUSER, F., H. FUHRMEISTER, D. DAZERT, A. NATSCH, 2002: Hexanfrei zum Protein - Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens für Sojaproteinprodukte, *Lebensmitteltechnik* 12 54-56
- MIETH G., J. KROLL, J. POHL, F. LINOW, L. PRAHL, 1975: Untersuchungen zur gleichzeitigen Gewinnung von Proteinen und Fetten aus Ölsamen 1. Mitt. Verfahrensprinzip. *Nahrung* 19 955-960
- MIETH, G., K. D. SCHWENKE, B. RAAB, J. BRUCKNER, 1983: Rapeseed - Constituents and Protein Products .1. Composition and Properties of Proteins and Glucosinolates. *Nahrung* 27 675-697
- MOHAMED SALLEH, M. R., N. MARUYAMA, M. ADACHI, N. HONTANI, S. SAKA, N. KATO, Y. OHKAWA, S. UTSUMI, 2002: Comparison of protein chemical and physicochemical properties of rapeseed cruciferin with those of soybean glycinin. *Journal Agricultural Food Chemistry* 50 7380-7385

- MONSALVE, R. I., C. LOPEZ-OTIN, M. VILLALBA, R. RODRIGUEZ, 1991: A new distinct group of 2 S albumins from rapeseed. Amino acid sequence of two low molecular weight napins. *FEBS Letters* 295(1-3) 207-210
- MONSALVE, R. I., M. A. GONZALEZ DE LA PENA, C. LOPEZ-OTIN, A. FIANDOR, C. FERNANDEZ, M. VILLALBA, R. RODRIGUEZ, 1997: Detection, isolation and complete amino acid sequence of an aeroallergenic protein from rapeseed flour. *Clinical Experiments Allergy* 27 833-841
- MONSALVE, R. I., M. VILLALBA, C. LOPEZ-OTIN, R. RODRIGUEZ, 1991: Structural analysis of the small chain of the 2S albumin, napin nIII, from rapeseed. Chemical and spectroscopic evidence of an intramolecular bond formation. *Biochimia Biophysica Acta* 1078(2) 265-272
- MURPHY D.J., I. CUMMINS, A.S. KANG, 1989: Synthesis of the major oil-body membrane protein in developing rapeseed (*Brassica napus*) embryos, *Biochemical Journal* 258 285-293
- MURRAY, E.D., C.D. MYERS, L.D. BARKER, T.J. MAURICE, 1981: Functional attributes to proteins - a noncovalent approach to processing and utilization plant proteins in utilization of protein resources" in: Stanley et al. , ed.: *Food & Nutrit. Press. Inc. Westport, CT USA*, pp. 158-176
- MURRAY, E.D., S.D. ARNTFIELD, M.A.H. ISMOND, 1985: The influence of processing parameters on food protein functionality II. Factors affecting thermal properties as analyzed by differential scanning calorimetry. *Canadian Institute Food Science Technology Journal* 18 158-162
- MUSCHOLIK, G., H. SCHMANDKE, 2000: Funktionelle Eigenschaften von Ackerbohnenprodukten (*Vicia faba*) Ernährung, Biochemie und Verarbeitung, Shaker Verlag, Aachen
- MUSTAKAS, G.C., L.D. KIRK, E.L. GRIFFIN, 1961: Bland undedenatured soybean flakes by alcohol washing and flash desolventizing, *Journal American Oil Chemists' Society* 38 473-478
- NACZK, M., R. AMAROWICZ, A. SULLIVAN, F. SHAHIDI, 1998: Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: a review. *Food Chemistry* 62 489-502
- NACZK, M., R. AMAROWICZ, D. PINK AND F. SHAHIDI, 2000: Insoluble condensed tannins of canola/rapeseed. *Journal Agricultural Food*

- NATSCH, A., 2006: Herstellung von Proteinprodukten aus Raps auf der Grundlage eines Verfahrens zur Entölung von Ölsaaten, Dissertation, TU Berlin
- NIEWIADOMSKI, H., 1990: Rapeseed: Chemistry and technology. Elsevier. Amsterdam
- NITECKA, E., K. D. SCHWENKE, 1986: Functional-Properties of Plant-Proteins .8. Effect of Succinylation on Some Functional-Properties of the Main Globulin Fraction from Rapeseed (*Brassica-Napus L.*). *Nahrung* 30 969-974
- NITECKA, E., B. RAAB, K.D. SCHWENKE , 1986: Chemical modification of proteins. Part 12. Effect of succinylation on some functional properties of the albumin fraction from rapeseed (*Brassica napus L.*): *Nahrung* 30 975-985
- OHLSON, R., 1992: Modern processing of rapeseed. *Journal American Oil Chemists' Society* 69 195-198
- OHLSON, R., K. ANJOU, 1979: Rapeseed protein products. *Journal American Oil Chemists' Society* 56 431-437
- OLSEN, H.S., 1986: Enzyme process for extraction of rape seed oil. *Process Development Bulletin* 2, Novo
- OLSEN, H.S., A. DEN BRABER, 1995: Aqueous enzymatic extraction of oil from rapeseeds, TME, Institute Applied Environ. Economics, The Hague
- OOMAH, B.D., G. MAZZA, 1998: Compositional changes during commercial processing of flaxseed, *Industrial Crops Products* 9 29-37
- OSBORNE, TH. B., 1924: The vegetable proteins, in: *Monographs in Biochemistry*, 2 . Aufl., Longmans, London
- OTHMER, D.F., J.C. AGARWAL, 1955: Extraction of soybeans: Theory and Mechanism. *Chemical Engineering Progress* 51 372-378
- OWUSU-ANSAH, Y.J., 1997: Enzyme-assisted extractions, in: P. Wan P. and P.J. Wakelyn (eds.), *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils AOCS*, Champain, Chap. 19, pp. 323-332
- OWUSU-ANSAH, Y.J., MCCURDY S.M., 1991: Pea proteins: A review of chemistry, technology of production, and utilization, *Food Review*

- PAREDES-LOPEZ, O., H. GUZMAN-MALDONADO, C. ORDORICA-FALOMIR, 1994: Food proteins from emerging seed sources. in: B.J.F. Hudson (ed.), New and developing sources of food proteins, Chapman & Hall, London, pp. 241-279
- PASTUSZEWSKA, B. G. JABECKI, L. BURACZEWSKA, P. DAKOWSKI, M. TACIAK, R. MATYJEK; A. OCHTABISKA, 2003: The protein value of differently processed rapeseed solvent meal and cake assessed by in vitro methods and in tests with rats, *Animal Feed Science Technology* 106 175-188
- PERNOLLET, J.-C., 1978: Protein bodies of seeds: Ultrastructure, biochemistry, biosynthesis and degradation. *Phytochemistry* 17 1473-1480
- PETERSEN, V., 2004: Agrarpolitische Neuorientierung der Europäischen Union - Konsequenzen für die Wettbewerbsstellung des Anbaus von Öl- und Eiweißpflanzen, Heft 22, ufop
- PETZKE, K. J., S. SCHUPPE, S. ROHN, H. RAWEL, J. KROLL, 2005: Chlorogenic acid moderately decreases quality of whey proteins in rats. *Journal Agricultural Food Chemistry* 53(9) 3714-3720
- PLASS, R., D. W. BLEYL, H. J. LEWERENZ, J. KROLL, 1992: Toxicological evaluation of rapeseed products in a subacute feeding study in rats. *Nahrung* 36(3) 248-252
- PLIETZ, P., G. DAMASCHUN, J.J. MÜLLER, K.D. SCHWENKE, 1983: The structure of 11-S globulins from sunflower and rape seed - A small-angle X-ray scattering study, *European Journal Biochemistry* 130 315-320
- PLIETZ, P., G. DAMASCHUN, 1986: The Structure of the 11s Seed Globulins from Various Plant-Species - Comparative Investigations by Physical Methods. *Studia Biophysica* 116(3) 153-173
- PONNE, C.T., A.C. MÖLLER, L.M.M. TIJSKENS, P.V. BARTLES, M.M.T. MEIJER, 1996: Influence of microwave and steam heating on lipase activity and microstructure of rapeseed (*Brassica napus*). *Journal Agriculture Food Chemistry* 44 2818-2824
- PRAK, K., K. NAKATANI, T. KATSUBE-TANAKA, M. ADACHI, N. MARUYAMA, S. UTSUMI, 2005: Structure-function relationships of soybean proglycinins at subunit levels. *Journal Agricultural Food Chemistry* 53(9) 3650-3657

- PRAKASH, V., M. S. RAO, 1986: Physicochemical properties of oilseed proteins. *CRC Critical Review Biochemistry* 20(3) 265-363
- PRIOR, E.M. , V.S. VADKE, F.W. SOSUIKI, 1991: Effect of the treatments on canola press oils. II. Oxidative stability ,*Journal American Oil Chemists' Society* 68 407-411
- RAAB, B., K. D. SCHWENKE, 1986: Contribution to the Subunit Composition of the 11s Globulin from Rapeseed (*Brassica-Napus L.*). *Nahrung* 30(3-4) 395-396
- RAB, M., 2001: Zur Rheologie des biogenen Feststoffes unter Kompression am Beispiel geschälter Rapssaat, Dissertation, Universität Essen
- RATNAYKE, CH., A.H.C. HUANG, 1996: Oil-bodies from sunflower , *Helianthus annuus L.*) seeds, *Biochemical Journal* 317 955-958
- RAWEL, H., D. CZAJKA, S. ROHN, J. KROLL, 2002: Interactions of different phenolic acids and flavonoids with soy proteins. *Journal Biological Macromolecules* 30(3-4) 137-150
- RAWEL, H., J. KROLL, 1995: Some aspects of reactions of benzyl-ITC with bovine sarcoplasmic proteins. *Nahrung* 39(5-6) 465-474
- RAWEL, H., J. KROLL, S. HAEBEL, M. G. PETER, 1998a: Reactions of a glucosinolate breakdown product , benzyl isothiocyanate) with myoglobin. *Phytochemistry* 48 1305-1311
- RAWEL, H., J. KROLL, U. C. HOHL, 2001a: Model studies on reactions of plant phenols with whey proteins. *Nahrung* 45(2) 72-81.
- RAWEL, H., J. KROLL, B. RIESE, 2000: Reaction of chlorogenic acid with lysozyme: Physicochemical characterization and proteolytic digestion of derivatives. *Journal Food Science* 65(6) 1091-1098
- RAWEL, H., J. KROLL, B. RIESE-SCHNEIDER, S. HAEBEL, 1998: Physicochemical and enzymatic properties of benzyl isothiocyanate derivatized proteinases. *Journal Agricultural Food Chemistry* 46(12) 5043-5051
- RAWEL, H., J. KROLL, S. ROHN, 2001b: Reactions of phenolic substances with lysozyme - Physicochemical characterization and proteolytic digestion of the derivatives. *Food Chemistry* 72(1) 59-71
- RAWEL, H., J. KROLL, I. SCHRÖDER, 1998c: Reactions of isothiocyanates with food proteins: influence on enzyme activity and tryptical degradation. *Nahrung* 42(3-4) 197-199

- RAWEL, H., J. KROLL, I. SCHRÖDER, 1998d: In vitro enzymatic digestion of benzyl- and phenylisothiocyanate derivatized food proteins. Journal Agricultural Food Chemistry 46(12)_5103-5109
- RAWEL, H., K. MEIDTNER, J. KROLL, 2005: Binding of selected phenolic compounds to proteins. Journal Agricultural Food Chemistry 53 4248-4235
- RAWEL, H., H. RANTERS, S. ROHN, J. KROLL, 2004: Assessment of the reactivity of selected isoflavones against proteins in comparison to quercetin. Journal Agricultural Food Chemistry 52 5263-5271
- RAWEL, H., S. ROHN, J. KROLL, 2000: Reactions of selected secondary plant metabolites (glucosinolates and phenols) with food proteins and enzymes - Influence on physicochemical protein properties, enzyme activity and proteolytic degradation. Recent Research Developments. Phytochemistry 4 115-142
- RAWEL, H., S. ROHN, J. KROLL, 2003: Influence of a sugar moiety (rhamnosylglucoside) at 3-O position on the reactivity of quercetin with whey proteins. International Journal Biological Macromolecules 32(3-5) 109-120
- RAWEL, H., S. ROHN, H.-P. KRUSE, J. KROLL, 2002: Structural changes induced in bovin serum albumin by covalent attachment of chlorogenic acid. Food Chemistry 78(4) 443-455
- REDDY, N., R., S. K. SATHE, D. K. SALUNKHE, 1982: Phytates in legumes and cereals. Advances Food Research 28 1-92
- REINER, H., 2006: Herkunfts-Identität von Raps und Rapsprodukten am Markt in Österreich und Verarbeitung in dezentralen Ölmühlen. Bundesministerium für Gesundheit und Frauen, Sektion IV, Wien, Forschungsberichte der Sektion IV Band 2
- REISEWITZ, A., 2005: Produzieren was der Markt verlangt. AGRAVIS RAIFFEISEN AG
- RODIN, J., M. L. ERICSON, L. G. JOSEFSSON, L. RASK, 1990: Characterization of a cDNA clone encoding a Brassica napus 12 S protein (cruciferin) subunit. Relationship between precursors and mature chains. Journal Biological Chemistry 265(5) 2720-2723
- RÖBBELEN, G., 1999: BioEngineering für Rapsorten nach Maß. Pflanzenzüchtung 45 9-27

- ROHN, S., K. J. PETZKE, H. RAWEL, J. KROLL, 2006: Reactions of chlorogenic acid and quercetin with a soy protein isolate - Influence on the protein quality in rats. *Molecular Nutrition Food Research* 50(12) 696-704
- ROHN, S., H. RAWEL, J. KROLL, 2002a: Influence of plant phenols on the activity of enzymes. *Food Science Biotechnology* 11(1) 4-9
- ROHN, S., H. RAWEL, J. KROLL, 2002b: Inhibitor effects of plant phenols on the activity of selected enzymes. *Journal Agriculture Food Chemistry* 50(12) 3566-3571
- ROHN, S., H. RAWEL, J. KROLL, 2004: Antioxidant activity of protein-bound quercetin. *Journal Agricultural Food Chemistry* 52(15) 4725-4729
- ROHN, S., H. RAWEL, N. PIETRUSCHINSKI, J. KROLL, 2001: In vitro inhibition of chymotryptic activity by phenolic compounds. *Journal Science Food Agriculture* 81(15) 1512-1521
- ROHN, S., H. RAWEL, M. RÖBER, J. KROLL, 2005: Reaction of phenolic substances with bromelain induced changes in selected physicochemical properties and enzyme activity - Consequences for supplementary food products. *International Journal Food Science Technology* 40 771-782
- ROHN, S., H. RAWEL, U. WOLLENBERG, J. KROLL, 2003: Enzymatical behaviour of chymotrypsin after derivatization with phenolic compounds. *Nahrung* 47(5) 325-329
- ROMANI, A., P. VIGNOLINI, L. ISOLANI, F. IERI, D. HEIMLER, 2006: HPLC-DAD/MS characterization of flavonoids and hydroxycinnamic derivatives in turnip tops (*Brassica rapa* L. Subsp. *sylvestris* L.). *Journal Agricultural Food Chemistry* 54(4) 1342-1346
- RUSSEK, O., 1994: Einfluss der Verarbeitungstechnologie zur Ölgewinnung aus Raps auf die Gewinnbarkeit von Proteinpräparate zur stofflichen Verwertung, Diplomarbeit FhIVV, Freising
- SANCHEZ-VIOQUE, R., C. L. BAGGER, C. LARRE, J. GUEGUEN, 2004: Emulsifying properties of acylated rapeseed (*Brassica napus* L.) peptides. *Journal Colloid Interface Science* 271(1) 220-226
- SCHLOFFEL, J., H. JEROCH, W. SEFFNER, G. JAHREIS, 1993: Toasted rapeseed meal in broiler fattening diet. *Archiv Tierernährung* 45(1) 79-87
- SCHMANDKE, H., B. HARTMANN, M. SCHULTZ, 1981: The Modification of

Functional-Properties of Casein and Sunflower Seed and Rapeseed Protein Isolates by Acetylation. *Nahrung* 25(5) 479-484

- SCHMIDT, I., D. RENARD, D. RONDEAU, P. RICHOMME, Y. POPINEAU, M. A. AXELOS, 2004: Detailed physicochemical characterization of the 2S storage protein from rape (*Brassica napus* L.). *Journal Agricultural Food Chemistry* 52(19) 5995-6001
- SCHNEIDER, F. H., 1979: Schälung von Rapssaat durch definierte Verformung Teil I: Untersuchungen zur Saatanatomie. *Fette Seifen Anstrichmittel* 81 11-16
- SCHNEIDER, F. H., U. RÜTTE, 1984: Zur Bindung des Resthexans in Raps-Extraktionsschroten. *Fette Seifen Anstrichmittel* 86 331-339
- SCHNEIDER F.H., U. RÜTTE, 1991: Resthexan in Raps-Schroten I: Zur Entsehung ener intrazellularen Mizella. *Fat Science Technology* 93 319-328
- SCHNEIDER, F. H., U. RÜTTE, 1989: Flüssigkeitsbindung in Ölsaaten I: Bindungsrelevante Strukturelemente. *Fat Science Technology* 91 337-346
- SCHNEIDER, F.H., U. RÜTTE, D. KHOO, 1985: Ultraschall-Extraktion vegetabiler Feststoffe - Untersuchungen zur Lipidfreisetzung aus Rapssaat. *Fette Seifen Anstrichmittel* 87 66-74
- SCHUMANN, W., 2004: Untersuchungen zum Glucosinolatgehalt von in Deutschland erzeugten und verarbeiteten Rapssaaten und Rapsfuttermitteln, *ufop Heft* 27
- SCHUMANN, W., 2006: Rapspresskuchen als Futtermittel, Workshop: Erzeugung von Rapsölkraftstoff, Straubing
- SCHWENKE, K.D., 1982: Funktionelle Eigenschaften von Pflanzenproteinen aus lebensmittelchemischer Sicht. *Ernährungsforschung* 27 50-56
- SCHWENKE , K.D., 1983: Ölsamen und Körnerleguminosen - Eiweißquellen für die menschliche Ernährung. Teil IV: 3. Generationen eiweißreicher Pflanzenprodukte: Samenmehle-Konzentrate-Isolate, *Ernährungsforschung* 28 17-24
- SCHWENKE, K. D., 1990: Structural studies on native and chemically modified storage proteins from rapeseed (*Brassica napus* L.) and related plant proteins. *Nahrung* 34(3) 225-40.

- SCHWENKE K.D., 1994: Rapeseed proteins, in: B.J.F. Hudson [Hrsg.], New and Developing Sources of Food Proteins. Chapman&Hall, London . chap. 9, pp. 281-306
- SCHWENKE, K.D., 2001: Reflections about the functional Potenzial of legume proteins. A review", *Nahrung* 45 377-381
- SCHWENKE, K.D., A. DAHME, TH. WOLTER, 1998: Heat-induced gelation of rapeseed proteins: Effect of protein interaction and acetylation. *Journal American Oil Chemists' Society* 75 83-87
- SCHWENKE K.D., J.-P. KRAUSE, ST. DUDEK, M. SCHULTZ, R. MOTHES, A. WÄSCHE , 2002: Untersuchungen zum funktionellen Potenzial von Proteinisolaten und Konzentraten aus Ölsaaten - Schlussbericht, FKZ: 98NR021
- SCHWENKE, K. D., J. KROLL, R. LANGE, M. KUJAWA, W. SCHNAAK, A. STEINERT, 1990: Preparation of detoxified high functional rapeseed flours. *Journal Science Food Agriculture* 51 391-405
- SCHWENKE, K. D., B. RAAB, J. UHLIG, H. TKOCZ, J. BEHLKE, M. BOTTGER, U. FREIMUTH, 1973: Seed proteins. 3. Isolation and characterization of albumin of sunflowers and rapeseed. *Nahrung* 17(8) 791-809
- SCHWENKE, K. D., B. RAAB, K. J. LINOW, W. PAHTZ, J. UHLIG, 1981: Isolation of the 12 S globulin from rapeseed (*Brassica napus* L.) and characterization as a neutral protein. On seed proteins. Part 13. *Nahrung* 25(3) 271-80
- SCHWENKE, K. D., B. RAAB, W. PAHTZ, B. ZIRWER, 1989: Napin, the 2S protein in rapeseed – Conformational stability and relationship to other 2S plat proteins", in: Schwenke K.D., B. Raab (eds.), Proc. 3rd Symp. Food Proteins, 213-220
- SCHWENKE, K. D., B. RAAB, P. PLIETZ, G. DAMASCHUN, 1983: The Structure of the 12s-Globulin from Rapeseed (*Brassica-Napus* L). *Nahrung* 27 165-175
- SCHWENKE, K. D., B. RAAB, W. PÄHTZ, D. ZIRWER, Y. H. KIM, 1989: Modification of the Low-Molecular Weight Basic Albumin Fraction from Rapeseed (*Brassica-Napus* L) by Acetylation .1. Chemical and Physicochemical Aspects. *Journal Food Biochemistry* 13 321-334
- SCHWENKE, K. D., M. SCHULTZ, K. J. LINOW, K. GAST, D. ZIRWER, 1980: Hydrodynamic and quasi-elastic light scattering studies on the 12S globulin from rapeseed. *International Journal Peptide Protein*

- SEIFERT, A., H. RAWEL, S. HARDING, J. KROLL, 2004: Characterization of bovine serum albumin/chlorogenic acid solution mixtures by analytical ultracentrifugation. *Progress Colloid Polymer Science* 127 83-88
- SIDDIQUI, I. R., P. J. WOOD, 1977: Carbohydrates of rapeseed: a review. *Journal Science Food Agriculture* 28(6) 530-538
- SMITH, C. G., 1979: Oil Seeds. in: J. G. Vaughan (ed.), *Food Microscopy*, chap. 2, pp. 35-74, Academic Press
- SNYDER, H.E., 1987: *Soybean Utilization*. AVI Book, New York
- SOSULSKI, F.W., E.S. HUMBERT, K. BUI, J.D. JONES, 1976: Functional properties of rapeseed flours, concentrates and isolate. *Journal Food Science* 41 1349-1352
- SOSULSKI, K., F.W. SOSULSKI, 1993: Enzyme-aided vs. two-stage processing of canola: Technology, product quality and cost evaluation. *Journal American Oil Chemists' Society* 70 825-829
- SOSULSKI, K., F.W. SOSULSKI, E. COXWORTH, 1988: Carbohydrase hydrolysis of canola to enhance oil extraction with hexane , *Journal American Oil Chemists' Society* 65 357-361
- TANDANG, M. R., M. ADACHI, N. INUI, N. MARUYAMA, S. UTSUMI, 2004: Effects of protein engineering of canola procruciferin on its physicochemical and functional properties. *Journal Agricultural Food Chemistry* 52(22) 6810-6817
- TANDANG, M. R., N. ATSUTA, N. MARUYAMA, M. ADACHI, S. UTSUMI, 2005: Evaluation of the solubility and emulsifying property of soybean proglycinin and rapeseed procruciferin in relation to structure modified by protein engineering. *Journal Agricultural Food Chemistry* 53(22) 8736-8744
- THOMPSON, L. U., Y. S. CHO, 1984: Chemical-Composition and Functional-Properties of Acylated Low Phytate Rapeseed Protein Isolate. *Journal of Food Science* 49(6) 1584-1588
- THOMPSON, L. U., R. F. K. LIU, J. D. JONES, 1982: Functional-Properties and Food Applications of Rapeseed Protein-Concentrate. *Journal of Food Science* 47(4) 1175-1180

- TZEN, J.T.C, Y.K. LAI, K.L. CHAN, A.H.C. HUANG, 1990: Oleosin isoforms of high and low molecular weights are present in the oil bodies of diverse seed species. *Plant Physiology* 94 1282-1289
- TZEN, J.T.C, Y. CAO, P. LAURENT, CH. RATNAYAKE, A.H.C. HUANG, 1993: Lipids, Proteins, and Structure of Seed Oil Bodies from diverse species, *Plant Physiology* 101 267-276
- VAN DAMME, J. , 1996: Meal desolventizing and finishing, in: S.S. Koseoglu, K.C. Rhee, R.F. Wilson (eds.), *Proc. World Conf. Oilseed Edible Oil Processing, Emerging technologies, current practices, quality control, technology transfer, and environmental issues. Vol. I* AOCS Press Champaign, Illinois 48-52
- VAVLITIS, A., E.D. MILLIGAN, 1993: Flash desolventizing, in: Th.H. Applewhite /ed.), *Proc. World Conf. Oilseed Technol. Utiliz* AOCS Press, Champaign, Illinois pp. 286-289
- VENNE, L. , 1993: Environmental aspects of individual unit processes, in: Th. H. Applewhite (ed.), *Proc. World Conf. Oilseed Technol. Utiliz*. AOCS Press, Champaign, Illinois pp.52-56
- VIOQUE, J., R. SANCHEZ-VIOQUE, A. CLEMENTE, J. PEDROCHE, F. MILLAN, 2000: Partially hydrolyzed rapeseed protein isolates with improved functional properties. *Journal American Oil Chemists Society* 77(4) 447-450
- VIOQUE, J., R. SANCHEZ-VIOQUE, A. CLEMENTE, J. PEDROCHE, M. M. YUST AND F. MILLAN , 2001: Alcalase rapeseed inhibitors: Purification and partial characterization. *Journal Enzyme Inhibition* 16(1) 81-87
- VUORELA, S, A.S. MEYER, M. HEINONEN, 2004: Impact of isolation method on the antioxidant activity of rapeseed meal phenolics. *Journal Agricultural Food Chemistry* 52 8202-8207
- VUORELA, S., K. KREANDER, M. KARONEN, R. NIEMINEN, M. HAMALAINEN, A. GALKIN, L. LAITINEN, J. P. SALMINEN, E. MOILANEN, K. PIHLAJA, H. VUORELA, P. VUORELA, M. HEINONEN, 2005: Preclinical evaluation of rapeseed, raspberry, and pine bark phenolics for health related effects. *Journal Agricultural Food Chemistry* 53(15) 5922-5931
- WANASUNDARA, J.P.D., F. SHAHIDI, 1994: Alkanol-ammonia-water/hexane extraction of flaxseed. *Food Chemistry* 49 39-44
- WANASUNDARA, J.P.D., F. SHAHIDI, 1994: Functional properties and amino-acid composition of solvent-extracted flaxseed meals. *Food Chemistry* 49

45-51.

- WANG, S. X., B. D. OOMAH, D. I. MCGREGOR, 1998: Application and Evaluation of Ion-Exchange UV Spectrophotometric Method for Determination of Sinapine in Brassica Seeds and Meals. *Journal Agricultural Food Chemistry* 46(2) 575-579
- WÄSCHE, A., 2002: Simultane Öl- und Proteingewinnung bei Raps. Dissertation, TU Berlin
- WEBER, K., 1996: Oil quality as a function of the pressing technology, in: S.S. Koseoglu, K.C. Rhee and R.F. Wilson (eds.), *Proc. World Conf. Oilseed and edible Oils Processing*, Vol I, 37-42
- WILLIAMS, M.A., 1997: Preparation of oil-bearing materials for extraction, in: P. Wan P. and P.J. Wakelyn (eds), *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils*, AOCS, Champain Chap. 6, 121-135
- WRIGHT, D.J., M.R. BUMSTEAD, 1984: Legume proteins in food technology, *Philosophical Transactions Royal Society London B* 304, 381-393
- YATSU, L. Y., T.J. JACKS, 1972: Spherosome Membranes. *Plant Physiology* 49 937-943
- YIU, S H; H. POON, R.G. FULCHER, I. ALTOSAAR, 1982: The microscopic structure and chemistry of rapeseed and its products. *Food Microstructure* 1 135-142
- ZHANG, H., T. VASANTHAN, M. WETTASINGHE, 2004: Dry matter, lipids, and proteins of canola seeds as affected by germination and seedling growth under illuminated and dark environments. *Journal Agricultural Food Chemistry* 52(26) 8001-8005
- ZMP 2007. www.zmp.de