

V. MEHL / MEAL / TOURTEAU

ÜBER DEN ISOTHIOCYANAT (ITC)- UND
VINYLTHTIOOXAZOLIDON (VTO)-GEHALT
DER UNGARISCHEN RAPSSCHROTE

E. Kurucz und J. Perédi

Rapsarten (Familie: Kreuzblütler, Unterart: kohllartige, Gattung: Brassica) sind auch in Ungarn verhältnismäßig bedeutende Ölpflanzen. Da sie als Vor-
saat gut geeignet sind, und ihr Anbau keine Handarbeit erfordert, werden
die verschiedenen Arten gern kultiviert.

Vom Standpunkt des landwirtschaftlichen Anbaues und der einheimischen
Ölindustrie ist dabei der Raps (*Brassica napus oleifera* L.) am wichtigsten,
aber auch der Rübsen (*Brassica rapa oleifera* bzw. *Brassica campestris*
L.) wird angebaut.

Ferner verarbeitet die einheimische Ölindustrie noch den sogenannten
Ackersenf (Bruchhederich) (*Sinapis arvensis* L.) in erwähnenswerten Men-
gen. Diese Pflanze kommt als Unkraut in Getreide- und Hülsenfruchtschlä-
gen vor. Ihr Samen wird bei der Reinigung des Getreides gesammelt und in
den Ölfabriken - getrennt von der Rapssaat - aufgearbeitet. Die runden,
rotbraunen Samen von *Sinapis arvensis* sind kleiner als die des Rapses und
des Rübsens. Das Tausendkorngewicht der Samen beträgt 1,5 bis 2,0 g,
ihr Ölgehalt liegt zwischen 25 und 35 %.

ITC- und VTO-Gehalt von Rapssaat und Rapsschrot

Es ist bekannt, daß die Individuen dieser Familie die verschiedensten Thio-
glukoside enthalten, welche toxisch sind, kropfbildend wirken und bei der
Verwertung des Schrottes als Futter Schwierigkeiten verursachen (LANGER
und MICHAJLOWSKI, 1958; GASSET, 1967). Die Wiederkäuer sind gegen
die genannten Verbindungen ziemlich resistent; werden jedoch Schweine
oder Geflügel mit derartigem Schrot gefüttert, so treten beträchtliche ne-
gative Wirkungen auf; das Wachstumstempo der Tiere sinkt, ihr Futterver-
wertungsindex verschlechtert sich. Befriedigende Ergebnisse können daher
nur erreicht werden, indem man das Schrot nur in beschränkten Mengen
verfüttert, und gut bewährte Fütterungsmethoden anwendet (nach einer In-
formation der Sachverständigen des ungarischen Landesgetreidetrusts).
Aus diesen Gründen beschränken die einheimischen Viehzüchter den täg-
lichen Rapsschrotverbrauch und limitieren im allgemeinen die dem Futter
beizumischende Menge.

Diese Verhaltensweise beruht jedoch auf älteren praktischen Erfahrungen.
Es wird dabei nicht berücksichtigt, daß durch die Unterschiedlichkeit der
Arten, durch neue Arten sowie durch die unterschiedliche Technologie der

einzelnen Ölfabriken Schrot von verschiedener Qualität entsteht, d. h. , daß die Fütterung eine Funktion von durch Analysen festgestellten Daten sein kann. Die neueren Arten und die von der herkömmlichen Aufarbeitungsweise abweichende Toastertechnik können nämlich bezüglich beider Typen von Thioverbindungen, also bezüglich des Isothiocyanat (ITC) und des Vinylthiooxazolidon (VTO), mengenmäßige Abweichungen verursachen. Zur Klarstellung der einheimischen Situation wurden daher bezüglich beider Verbindungstypen eingehende Untersuchungen durchgeführt.

Analysenmethode

Zu der Bestimmung wurde die auf dem bekannten WETTER-Prinzip beruhende Methode herangezogen, mit der sowohl der ITC- als auch der VTO-Gehalt bestimmt werden kann (NORMA BRANZOWA, 68). Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Substanz der Wirkung des Miro-sinase-Enzyms ausgesetzt, anschließend werden die Schwefelverbindungen abdestilliert, ihr Schwefelgehalt zu Schwefelwasserstoff reduziert und dieser mit Silbernitrat titriert. Zur Bestimmung des VTO-Gehaltes wird der Rückstand der Wasserdampfdestillation mit Äther extrahiert und die UV-Absorption des Extraktes gemessen.

Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Gebiete:

1. Analyse der aus dem kontrollierten Großanbau der gegenwärtig im kommunalen Verkehr befindlichen Rapsarten stammenden Proben,
2. Analyse des Samens einiger sonstiger einheimischer Kreuzblütler,
3. Kontrolle der in die einheimischen Ölfabriken gelangenden in- und ausländischen Rapsarten,
4. Analyse der in den einheimischen Ölfabriken anfallenden Rapsschrote.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 zusammengefaßt.

Die Angaben zeigen folgendes:

Der ITC-Gehalt der gegenwärtig am meisten kultivierten einheimisch angebauten drei Rapsarten beträgt auf den ölfreien Trockengehalt bezogen 0,43 bis 0,54 %, ihr VTO-Gehalt 0,79 bis 0,91 % (zusammen 1,3 bis 1,4 %), und die drei Arten unterscheiden sich bezüglich dieser Mengen praktisch nicht voneinander. Auch die an unterschiedlichen Anbauorten gewonnenen Samen unterscheiden sich hinsichtlich der Menge an Schwefelverbindungen nicht voneinander.

Diese Werte stimmen auch mit ausländischen Erfahrungen überein (alle drei Arten weisen hohen Erucasäuregehalt auf) (RUTKOWSKI, 1970; YOUNGS und WETTER, 1967). Die aus den auf Kleinparzellen durchgeführten Experimenten des sich mit der Einbürgerung von Arten beschäfti-

Tabelle 1: Isothiocyanat- und Vinylthiooxazolidongehalt der ungarischen Rapsarten (auf ölfreie Trockensubstanz)

	Art	Anbauort	ITC, %	VTO, %	gesamt, %
Kommunal angebaute Sorten	Fertödi	Agárd	0,53	0,82	1,35
	Fertödi 27	Agárd	0,48	0,79	1,27
	Gorczanszky	Agárd	0,54	0,83	1,37
	Fertödi	Nyirmada	0,48	0,80	1,28
	Fertödi 27	Nyirmada	0,43	0,91	1,34
	Gorczanszky	Nyirmada	0,43	0,91	1,34
zum Anbau empfohlene Sorten	Target	-	0,38	0,94	1,32
	Tanka	-	0,40	0,70	1,10
	Rübsen	-	0,59	0,14	0,73
	Quedlinburger	-	0,53	0,89	1,42

Tabelle 2: Isothiocyanat- und Vinylthiooxazolidongehalt der Samen einiger einheimischer Kreuzblütler (auf ölfreie Trockensubstanz berechnet)

	ITC, %	VTO, %	insgesamt, %
Ackersenf 1.	0,17	Ø	0,17
Ackersenf 2.	0,19	Ø	0,19
Ackersenf 3.	0,18	Ø	0,18

Tabelle 3: Isothiocyanat- und Vinylthiooxazolidongehalt der zur betriebsmäßigen Aufarbeitung gelangenden einheimischen und importierten Rapssaaten

	ITC, %	VTO, %	insgesamt, %
Einheimische Rapssaat			
Probe 1	0,43	0,74	1,17
Probe 2	0,43	0,93	1,36
Probe 3	0,43	0,78	1,21
Probe 4	0,46	0,94	1,40
Probe 5	0,44	0,89	1,33
Importtraps			
Probe 1	0,37	0,86	1,23
Probe 2	0,38	0,86	1,24
Probe 3	0,37	0,83	1,20

Tabelle 4: Isothiocyanat- und Vinylthiooxazolidgehalt betriebsmäßig hergestellter Rapschrote (auf ölfreie Trockensubstanz berechnet)

	ITC, %	VTO, %	insges., %	Bemerkung
bei kontinuierlicher Extraktion anfallender				
Schrot	0,42	0,64	1,06	helle Farbe
Toasterschrot	0,40	0,30	0,70	braun
bei diskontinuierlicher Extraktion gewonnener				
Schrot				
Probe 1	0,32	0,30	0,62	braun
Probe 2	0,36	0,28	0,64	braun
Probe 3	0,42	0,24	0,66	braun
Probe 4	0,32	0,27	0,59	braun
Probe 5	0,33	0,15	0,48	braun
Probe 6	0,22	0,04	0,26	dunkelbraun
Probe 7	0,21	0,06	0,27	dunkelbraun
Probe 8	0,27	0,01	0,28	stark dunkel
Probe 9	0,18	0,01	0,19	stark dunkel

genden ungarischen Kontrollinstitutes für Pflanzenarten stammenden Arten Target, Tanka, Quedlinburger sowie eine Rübsenart wurden untersucht. Die Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit ausländischen Erfahrungen (RUTKOWSKI und KOSLOWSKA, 1967), daß der VTO-Gehalt des einheimisch angebauten RübSENS (*Brassica campestris*) wesentlich geringer ist als der des gegenwärtig kultivierten Rapses (*Brassica napus*), ihr ITC-Gehalt jedoch mit der oberen Grenze des ITC-Gehaltes von Raps übereinstimmt. Aufgrund der analytischen Angaben ist demnach der RübSENSschrot als Futtermittel geeigneter als der Schrot des gegenwärtig allgemein angebauten Rapses.

Der vom Standpunkt der Ölfabriken über eine gewisse Bedeutung verfügende Ackersenf (*Sinapis arvensis*) enthält überraschend wenig ITC (als 3-Butenyl-isothiocyanat ausgedrückt 0,20 %), und praktisch überhaupt kein VTO. Es wäre begrüßenswert, wenn diese Eigenart zum Zwecke der Artenveredelung erblich gefestigt würde. Auch die Fettsäurezusammensetzung des Ackersenfes ist günstiger als die der gegenwärtig kultivierten Rapsarten, da das Öl des ersteren weniger Erucasäure enthält (Tabelle 5).

Nach den Angaben der Tabelle 3 schwankt der ITC- und der VTO-Gehalt der aus dem kommunalen Anbau stammenden und in die Ölfabriken gelangenden Saaten sowie der der importierten Saaten innerhalb verhältnismäßig geringer Grenzen; auf ölfreie Trockensubstanz berechnet enthalten die Rapsaaten durchschnittlich 0,44 % ITC und 0,88 % VTO (insgesamt 1,32 %), was dem beim Raps gefundenen Durchschnittswert entspricht.

Tabelle 5: Fettsäurezusammensetzung des Ackersenfes

Fettsäure	Prozentuale Anwesenheit im Öl des Ackersenfsamens
C 14:0	Spuren
C 16:0	2,6
C 16:1	0,2
C 18:0	1,0
C 18:1	13,8
C 18:2	15,5
C 18:3	7,7
C 20:1	16,1
C 22:0	1,4
C 22:1	40,2
Sonstige Säuren	1,5

Nach den Ergebnissen der mit fabrikmäßig anfallendem Schrot durchgeführten Untersuchungen gelten die Angaben aus der Literatur (RUTKOWSKI und KOSLOWSKA, 1967) auch für die einheimischen Schrote; wegen der bei der betriebsmäßig vorgenommenen kontinuierlichen Extraktion nur verhältnismäßig kurzzeitigen feuchten Wärmebehandlung ändert sich der ITC- und der VTO-Gehalt - ohne Toasting - im Verhältnis zu seinem ursprünglichen Wert nur wenig.

Bei den mit diskontinuierlicher Extraktion (Drehtrommel) arbeitenden Betrieben kann das Maß der Wärmebehandlung auf eine beliebige Zeitspanne eingestellt werden. Dadurch kann - wie durch eigene, unter extremen Bedingungen vorgenommene Experimente bewiesen wurde - die Menge der beiden Verbindungstypen auf ein außerordentlich niedriges Niveau (ITC- und VTO-Gehalt insgesamt 0,20 bis 0,30 %) verringert werden. Dieser Verringerung ist jedoch durch die unvorteilhafte Verfärbung des Schrotes sowie durch die übertrieben starke Denaturierung seines Eiweißgehaltes eine Grenze gesetzt. Der Arbeitsgang der Wärmebehandlung bei diskontinuierlich arbeitenden Extraktoren muß daher nach eigenen Erfahrungen so gewählt werden, daß ITC- und VTO-Gehalt des Schrotes zusammen etwa 0,60 bis 0,70 % betragen.

Der Schwefelgehalt von Rapsölen

Es ist bekannt, daß ein Teil der in den Samen befindlichen Schwefelverbindungen auch das Öl verunreinigt. Zur Entfernung dieser Schwefelverbindungen sind außer den üblichen Raffinationsprozessen manchmal auch noch spezielle Verfahren notwendig (UHDE, 1972; BALTES, 1967). Mit dieser Frage, d.h. mit der Menge der in den unterschiedlichen Rapsölen und Raffinaten enthaltenen Schwefelverbindungen, haben sich einheimische Forscher bisher noch nicht systematisch beschäftigt. Da auch kaum Literaturangaben zur Verfügung stehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch diesbezüglich Untersuchungen durchgeführt.

Analysenmethode

Die Bestimmung wurde mit dem Titrationsverfahren nach BALTES (1967) durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden die Schwefelverbindungen des Öles im salzsauren Medium in Gegenwart von Raney-Nickel zu Schwefelwasserstoff reduziert und dieser dann mit Quecksilberazetat titriert. Mit dieser Methode kann bei einem Schwefelgehalt von 0,5 bis 100 $\mu\text{g/g}$ Öl noch eine Menge von 0,2 $\mu\text{g/g}$ Öl quantitativ bestimmt werden.

Untersuchungsergebnisse

Im Verlaufe der Untersuchungen wurden Rohöle, raffinierte Öle, in den verschiedenen Phasen der Raffination befindliche Öle sowie gehärtete Fette untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Nach den Angaben der Tabelle schwankt der Schwefelgehalt der untersuchten Rohöle zwischen 43 und 12 $\mu\text{g/g}$ Öl. Werden diese Werte als 3-butenyl-isothiocyanat ausgedrückt, so bedeuten sie Werte der Größenordnung 150 bis 40 $\mu\text{g/g}$ Öl und entsprechen den von BALTES (1967) und FRANZKE et al. (1972) angegebenen Werten. Diese Menge macht ungefähr 0,3 bis 1,2 % der in der ölfreien Trockensubstanz der Rapssaat befindlichen, etwa 1,32 % betragenden Schwefelverbindungen aus.

Der Schwefelgehalt der untersuchten desodorierten Öle beträgt 4,5 bis 1 $\mu\text{g/g}$ Öl, das sind 5-10 % des in den Rohölen gefundenen Wertes.

An der während der Raffination beobachteten Verminderung des Schwefelgehaltes hat jeder Arbeitsgang des Raffinationsprozesses seinen Anteil, am wirksamsten ist jedoch im allgemeinen die Desodorierung und die Entfernung der Schleimstoffe.

Nach dem Ablauf der einzelnen Raffinationsphasen - zum Beispiel nach der vom Standpunkt der Schwefelentfernung wichtigen Phase der Säureentfernung - ist der Schwefelgehalt der Öle ziemlich unterschiedlich, was einestails auf Unterschiede in den Rohstoffen, anderenteils auf Unterschiedlichkeiten in den technologischen Wirkungen hinweist.

In dem gehärteten Rapsöl können (wie anzunehmen ist, durch die entschwefelnde Wirkung des Katalysators) bereits nach dem Filtrieren, also noch vor der Nachraffination, mit der beschriebenen Analysenmethode keine Schwefelverbindungen mehr nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

Die Samen der in Ungarn angebauten Rapsarten (*Brassica napus* L.) enthalten auf die ölfreie Trockensubstanz bezogen 0,40 bis 0,50 % ITC und 0,70 bis 0,90 % VTO. Der VTO-Gehalt des Rübsensamens (*Brassica rapa* L.) ist geringer. Der ITC-Gehalt des vom Standpunkt der ölerzeugenden Industrie über eine gewisse Bedeutung verfügenden Ackersenfes

Analysenmethode: Gaschromatograph nach Griffins
 Celit (60-80 mesh), 17 % Diäthylenglykol-succinat
 Probe: Methylester, 0,5-1 µl
 Temperatur des Thermostaten: 190° C
 Maße der Säule: Länge 1,8 m, Ø 3 mm

Tabelle 6: Schwefelgehalt der aus den verschiedenen Phasen der Raffination stammenden Rapsöle und Schwefelgehalt der gehärteten Rapsöle (in µg/g Öl)

Bezeichnung	Schwefelgehalt
<u>Rohöle</u>	43,0 - 12,0
<u>Raffination 1</u> ^x	
Rohöl	40,0
nach der Schleimstoffentfernung	33,8
nach der Säureentfernung	26,1
gebleicht ^{xx}	19,8
desodoriert	3,6
<u>Raffination 2</u> ^x	
nach der Schleimstoffentfernung	29,0
nach der Säureentfernung	17,5
gebleicht ^{xx}	15,0
desodoriert ^{xxx}	4,4
<u>Raffination 3</u> ^{xxxx}	
Rohöl	12,0
nach der Schleimstoffentfernung	6,2
nach der Säureentfernung	2,9
gebleicht ^{xx}	2,0
desodoriert	1,6
<u>Bleichen im Labor</u>	
entsäuertes Öl	4,9
nach Bleichen mit 0,5 % Bleicherde	3,0
nach Bleichen mit 2,0 % Bleicherde	2,4
<u>Speiseöle</u>	4,5 - 1,0
<u>gehärtete Öle</u>	0 - 0,1

^x kontinuierliche betriebsmäßige Raffination
^{xx} 0,4 % Bleicherde
^{xxx} diskontinuierliche Desodorierung
^{xxxx} diskontinuierliche Raffination

(*Sinapis arvensis* L.) ist mit 0,20 % ausgesprochen gering, der VTO-Gehalt von *Sinapis arvensis* ist praktisch gleich Null. Der Schwefelgehalt der Rapsöle bewegt sich zwischen 43 und 12 $\mu\text{g/g}$ Öl. An der Senkung des Schwefelgehaltes hat jede technologische Phase der Raffination ihren Anteil. Die desodorierten Öle enthalten 4,5 bis 1,0 $\mu\text{g/g}$ Schwefel, die gehärteten Öle sind praktisch schwefelfrei.

Literatur

1. BALTES, J. (1967):
Fette, Seifen, Anstrichm. 69, 512
2. FRANZKE, C. L., R. GÖBEL und E. HOLLSTEIN (1972):
Die Nahrung 16, 857
3. GASSET, J. (1967):
Rev. Franc. Corps gras 14, 594, 649
4. LANGER, P. und N. MICHAŁOWSKI (1958):
Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 312, 31
5. NORMA BRANZOWA, 68, 8054-02, Warschau
6. RUTKOWSKI, A. und H. KOSŁOWSKA (1967):
Sruta rzepakowa, Warschau
7. RUTKOWSKI, A. (1970):
International Conference on the Science Technology
and Marketing of Rapeseed and Rapeseed products,
Quebec, 496-515
8. UHDE, W. J. (1972):
Die Nahrung 16, 559
9. YOUNGS, C. S. und L. R. WETTER (1967):
J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 551