

Untersuchungen zum Glucosinolatgehalt von in Deutschland erzeugten und verarbeiteten Rapssaaten und Rapsfuttermitteln

Dr. Wolfgang Schumann, Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern, D-18276 Gülzow

Zusammenfassung

Das Ziel des dreijährigen Projektvorhabens bestand in der Erstellung einer umfassenden Analyse des Glucosinolat(GSL)-Gehaltes von Raps und Rapsfuttermitteln in Deutschland. Hierzu wurden bundesweit auf den verschiedenen Ebenen der Rapsproduktion, des Rapshandels und der Rapsverarbeitung Erhebungen angestellt, wobei auch Importsaaten und Importfuttermittel einbezogen wurden. Das Untersuchungsmaterial umfasste Saatgut, Raps-Handelspartien und die Verarbeitungsprodukte Rapsextraktionsschrot (RES) und Rapskuchen (RK). Als Analysemethoden für den GSL-Gehalt kamen in Abhängigkeit vom Probenmaterial die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) zum Einsatz.

Die Datenbasis für die Beurteilung von Rapsorten bildeten die GSL-Gehalte in den Landessortenversuchen (LSV) und im Bundessorten-/EU-Sortenversuch (BSV/EUV) Winterraps der Jahre 2000 bis 2002 sowie Ergebnisse aus einem Kontrollanbau von Z-Saatgut handelsüblicher Rapsorten. Es zeigte sich, dass Winterrapsorten im Merkmal GSL-Gehalt erhebliche Differenzen aufweisen. In den LSV lagen die Sortenunterschiede in den einzelnen Jahren bei 6 bis 8 $\mu\text{mol/g}$. Die Mehrzahl der wirtschaftlich bedeutenderen Sorten verfügte jedoch über ein stabil niedriges GSL-Niveau von etwa 10 bis 15 $\mu\text{mol/g}$. Sortenmittelwerte über 18 $\mu\text{mol/g}$ wurden nur selten beobachtet. Im BSV/EUV reichten die Unterschiede zwischen den Sorten in einzelnen Jahren von 8 bis 18 $\mu\text{mol/g}$. Die GSL-Gehalte der geprüften Sorten schwankten von 7 bis 28 $\mu\text{mol/g}$. Sorten mit GSL-Gehalten über 18 $\mu\text{mol/g}$ wurden im BSV/EUV häufiger festgestellt. Ein 2-ortiger Kontrollanbau von jährlich 70-80 Z-Saatgutmustern handelsüblicher Winterrapsorten ergab ein ähnlich differenziertes Bild. Im Erntegut betrug die Spannweite zwischen den Sorten bis zu 18 $\mu\text{mol/g}$ (7 bis 25 $\mu\text{mol/g}$). Sofern Rapsorten mit GSL-Gehalten $>18 \mu\text{mol/g}$ größere Anbaubedeutung erlangen, kann das zum Anstieg des GSL-Niveaus im Handelsraps führen. Künf-

tig sollte deshalb der Faktor Sorte stärker zur Absenkung der GSL-Gehalte in Raps-Handelspartien eingesetzt werden.

Die Untersuchung von Raps-Handelsware ergab mittlere GSL-Gehalte von 13 bis 14,5 $\mu\text{mol/g}$. Der Anteil der Partien, die den bisherigen EU-Grenzwert für 00-Raps von 25 $\mu\text{mol/g}$ überschritten, lag zwischen 0,3 und 2,5 %. Damit zeichnet sich Raps aus deutscher Produktion durch ein vergleichsweise niedriges GSL-Niveau aus, welches nur 2 bis 3 $\mu\text{mol/g}$ über den Werten für Canola-Handelsware liegt. Im Hinblick auf eine weitere Qualitätsverbesserung ist die Einführung eines strengeren Qualitätsstandards für Handelspartien von z.B. 18 $\mu\text{mol/g}$ möglich und sinnvoll. Ein besonderes Risiko besteht beim Import von Rapssaaten aus einigen osteuropäischen Ländern, in denen häufig hohe GSL-Gehalte von bis zu 60 $\mu\text{mol/g}$ nachgewiesen wurden.

Der GSL-Gehalt von RES wird hauptsächlich vom Ausgangswert in der Rapssaat und der Intensität des Toastprozesses in der Ölmühle bestimmt. In den Ölmühlen wurde im Untersuchungszeitraum Raps mit annähernd einheitlichen GSL-Gehalten von durchschnittlich 14 bis 16 $\mu\text{mol/g}$ verarbeitet. Im daraus hergestellten RES schwankte der GSL-Gehalt zwischen 1 und 20 $\mu\text{mol/g}$ TS und erreichte mit durchschnittlich 7 bis 10 $\mu\text{mol/g}$ TS ein unerwartet niedriges Niveau. Die Produkte einzelner Ölmühlen wiesen jedoch erhebliche Qualitätsunterschiede auf. Der mittlere GSL-Gehalt von RES aus 10 deutschen Ölmühlen schwankte zwischen 3 und 15 $\mu\text{mol/g}$. Dies entsprach einem GSL-Abbau während des Toastens von 33 bis 85 %. Da eine zu intensive Wärmebehandlung gleichzeitig zu einer Abnahme der Protein- und Lysinverdaulichkeit führen kann, sollte der Toastprozess sowohl in Richtung GSL-Abbau als auch auf Erhalt einer hohen Proteinqualität optimiert werden. Importiertes RES wies mit durchschnittlich 15 $\mu\text{mol/g}$ im Vergleich zu deutscher Ware deutlich höhere GSL-Gehalte auf. In einzelnen Partien aus verschiedenen osteuropäischen Staaten wurden GSL-Konzentrationen bis zu annähernd 40 $\mu\text{mol/g}$ gemessen.

Bei der Erzeugung von RK werden die Glucosinolate entsprechend des Fettentzuges im Pressrückstand aufkonzentriert. Durch das Fehlen einer thermischen Nachbehandlung liegen die GSL-Gehalte in RK in der Regel höher als in der verarbeiteten Saat. Die aus einer großen Ölmühle sowie kleineren und mittelgroßen Verarbeitungsanlagen stammenden Produkte wiesen stark schwankende GSL-Gehalte von <10 bis 35 $\mu\text{mol/g}$ und Restfettgehalte von 9 bis 28 % auf. Typische GSL-Gehalte lagen im Bereich von 20 bis 25 $\mu\text{mol/g}$. Deutlich niedrigere GSL-Gehalte konnten auf partiellen thermischen oder hydrolytischen GSL-Abbau zurückgeführt werden.

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

Summary

Investigations on the glucosinolate content of rapeseed and rapeseed feedstuffs produced and processed in Germany

The aim of this project lasting over a period of 3 years was to gain comprehensive information on glucosinolate (GSL) contents of batches from rapeseed and rapeseed feedstuffs produced in Germany. This was established by surveying data on the different levels of rapeseed production, trade and processing. Imported batches of seeds and feedstuffs are included. The data base comprised seed for cultivation, batches of trade lots and samples of rapeseed extracted meal (RSM) and rapeseed press cake (RPC). Due to the sample type the GSL-content was analysed by applying the NIRS-technique or the HPLC-method.

The basis for assessment was the GSL-contents of winter rapeseed varieties grown during the years 2000-2002 in Official variety trials, Federal/EU variety trials, as well as results obtained from a control cultivation trial of certified seed of commonly traded rapeseed varieties. The analyses show remarkable differences concerning the GSL-content. The varieties tested in Official variety trials showed differences between varieties in the range of 6-8 $\mu\text{mol/g}$. The majority of economic relevant varieties proved to have constant low GSL-concentrations in the range between 10 and 15 $\mu\text{mol/g}$. Mean concentrations exceeding 18 $\mu\text{mol/g}$ were only observed infrequently. The varieties tested in Federal/EU variety trials showed mean GSL-concentrations between 8 and 18 $\mu\text{mol/g}$, fluctuating between 7 and 28 $\mu\text{mol/g}$. Varieties with GSL-contents exceeding 18 $\mu\text{mol/g}$ were found frequently in the Federal/EU variety trials. A control cultivation trial with annual 70-80 certified seed samples of commonly traded winter rapeseed varieties showed similar differentiated results. Between varieties the range amounted up to 18 $\mu\text{mol/g}$ (7-25 $\mu\text{mol/g}$) in the harvested seed. In the case that cultivation of rapeseed with a GSL-content exceeding 18 $\mu\text{mol/g}$ gains more

importance, may result this in increased GSL-levels in lots for trade. Consequently more importance should be placed on the factor “variety”, when the GSL-content in lots for trade is intended to be reduced.

Analyses of rapeseed for trade showed mean GSL-values in the range between 13 and 14.5 $\mu\text{mol/g}$. The portion of lots exceeding the EU-limit of 25 $\mu\text{mol/g}$ for 00-rapeseed was low, ranging between 0.3 and 2.5 % only. Thus rapeseed cultivated in Germany shows a comparatively low GSL-concentration exceeding the values for canola rapeseed (trade goods) only by 2-3 $\mu\text{mol/g}$. In view of improving the quality continuously a standard for trade batches is recommended, which is proposed for example at a concentration of 18 $\mu\text{mol/g}$. A special risk exists, when rapeseed is imported from different East-European countries. Batches of this origin have frequently very high GSL-values, exceeding 60 $\mu\text{mol/g}$.

The GSL-content of RSM is mostly due to the concentration found in the rapeseed but also due to the toasting process in the oil-mill. During the period under study the samples of rapeseed taken in oil-mills had an almost constant mean GSL-content ranging between 14 and 16 $\mu\text{mol/g}$. However, the GSL-content in the RSM ranged between 1 and 20 $\mu\text{mol/g}$, which is regarded as an unexpected low level with average concentrations between 7 and 10 $\mu\text{mol/g}$ DM. However, products of the oil-mills showed remarkable quality differences. The average GSL-content of RSM produced in 10 German oil-mills ranged between 3 and 15 $\mu\text{mol/g}$. Correspondingly the GSL-degradation in the course of processing amounted to 33-85 %. These findings lead to the conclusion that the toasting process should be optimised in the direction of GSL-destruction with a simultaneous preservation of protein quality, because intensive heat treatments decrease protein- and lysine digestibility. Samples from imported RSM were analysed to have an average GSL-content of 15 $\mu\text{mol/g}$, which is substantially higher as compared to German samples. Individual batches imported from East-European countries were analysed to have GSL-concentrations up to 40 $\mu\text{mol/g}$.

Producing RPC the GSL-concentration accumulates due to the fat extraction. As press cake is not heat treated the GSL-concentration is usually found to be higher as compared to the extracted seed. Samples from large-scale oil-mills as well as those from small and medium size units showed remarkable GSL-contents, ranging from <10 to 35 $\mu\text{mol/g}$ and residual fat contents between 9 and 28 %. Typical GSL-contents were found to be between 20-25 $\mu\text{mol/g}$. When substantially lower GSL-

concentrations were detected in RPC, they could be attributed to partial thermal or hydrolytic GSL-decomposition.

To avoid risks with feeding RSM and RPC of unknown high GSL-contents a permanent control of GSL-concentrations throughout the whole processing chain is mandatory. An open declaration of the GSL-content might increase the acceptance of rapeseed feedstuffs as a high-quality protein source and might open new possibilities for sale on the feedstuffs market.

1. Einleitung

Durch die erfolgreiche Züchtung von 00-Qualitätsrapssorten konnte der Glucosinolat(GSL)-Gehalt des Körnerrapses von ehemals etwa 70 bis 100 $\mu\text{mol/g}$ auf heute unter 25 $\mu\text{mol/g}$ Samen gesenkt werden. Dabei entstand aus dem zuvor eher minderwertigen Koppelprodukt Rapsschrot ein wertvolles Eiweißfuttermittel, welches in deutlich höheren Anteilen in der Tierernährung eingesetzt werden kann. Gegenwärtig werden jährlich etwa 1,6 bis 1,7 Mio. t Rapsprodukte in Handelsfuttermischungen für Mastrinder, Milchvieh, Schweine und Geflügel verarbeitet. Der Marktanteil von Rapsprodukten im Mischfutter hat sich damit von ursprünglich 1 bis 2 % auf etwa 7 bis 8 % erhöht.

Dabei handelt es sich zum größten Teil um das annähernd fettfreie Rapsextraktionschrot (RES), welches von großen industriellen Ölmühlen in einem mehrstufigen Prozess durch Vorpressung der Saat, anschließende Hexanextraktion und nachfolgende Entfernung des Lösungsmittels (Toastung) erzeugt wird. Außerdem fällt in zumeist kleinen bis mittelgroßen Ölmühlen durch einfache mechanische Entölung der Rapssaat ein mehr oder weniger fetthaltiger Pressrückstand, der so genannte Rapskuchen (RK), an. Innerhalb weniger Jahre ist die Zahl der dezentralen Ölsaatenverarbeitungsanlagen in Deutschland auf etwa 200 gestiegen, was zu einem ständig steigenden Anteil dieser Produkte geführt hat. Inzwischen dürften mehr als 10 % der im Inland eingesetzten Rapsfuttermittel aus dieser Verarbeitungsrichtung stammen.

Trotz der beeindruckenden Fortschritte bei der Reduzierung der Samen-GSL-Gehalte in den modernen 00-Rapssorten muss beachtet werden, dass sowohl 00-Rapssaat als auch daraus hergestellte Futtermittel nicht völlig glucosinolatfrei sind, sondern noch unterschiedlich hohe Restgehalte an Glucosinolaten aufweisen können. Diese hängen

in der Rapssaat von der angebauten Rapssorte und zusätzlich von bestimmten Anbaubedingungen, wie z.B. dem Durchwuchs von glucosinolatreichem Altraps, der Schwefelversorgung des Standortes u.a.m. ab. In den Verarbeitungsprodukten wird der GSL-Gehalt vom Ausgangswert der verarbeiteten Rapssaat sowie von technologischen Bedingungen in der Ölmühle beeinflusst und kann von Charge zu Charge in weiten Grenzen schwanken. Die Konzentration der restlichen GSLe bleibt deshalb nach wie vor ein entscheidendes Kriterium bei der Bemessung der Rapsanteile im Futter. Insbesondere in den Rationen für Monogastrier kann der mögliche Mischungsanteil von Rapsprodukten maßgeblich durch den GSL-Gehalt bestimmt werden. Über die von Nutztieren tolerierten bzw. im Futter zulässigen GSL-Mengen wurde in den vergangenen Jahren durch zahlreiche Untersuchungen ein hoher Wissensstand erreicht (SCHÖNE, 1998, 2002). Weitere Angaben hierzu finden sich u.a. bei HENKEL und MOSENTHIN (1989), SCHÖNE und JAHREIS (1993), KRACHT (1996), JEROCH et al. (1997), KRACHT et al. (1998), BELLOF und KRAUS (1999), HICKLING (2001), JEROCH und BRETTSCHEIDER (2001), WEIB (2001) sowie in der dort zitierten Literatur.

Um das Risiko einer zu hohen GSL-Aufnahme über das Futter möglichst gering zu halten, sind allerdings solide Kenntnisse über die GSL-Gehalte von Rapsprodukten erforderlich. Die gegenwärtig hierzu verfügbaren Informationen sind sowohl für Raps-Handelspartien als auch für Rapsfuttermittel sehr lückenhaft, da der GSL-Gehalt weder in den Ölmühlen noch bei der Verarbeitung der Rapsprodukte in den Mischfutterwerken kontrolliert wird.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand deshalb hauptsächlich in der Erstellung einer aktuellen Analyse des GSL-Gehaltes von Raps und Rapsverarbeitungsprodukten, wobei Sortensaatgut, Handelspartien verschiedener Erfassungsstufen sowie die Verarbeitungsprodukte RES und RK einbezogen werden sollten. Damit wurde erstmals seit Einführung der 00-Sorten eine umfassende und flächendeckende Qualitätsbewertung von deutscher Rapssaat sowie von in Deutschland erzeugten Rapsfuttermitteln hinsichtlich ihrer GSL-Gehalte vorgenommen. Nach Angaben von REUTER (2000) stammten im Jahre 1999 etwa 30 % der in deutschen Ölmühlen verarbeiteten Rapssaaten und annähernd 20 % des in Mischfutterwerken eingesetzten Rapschrotes aus Importen. Aufgrund dieses hohen Importanteils von Raps und Rapsprodukten sollten diese Partien bei der Qualitätserhebung ebenfalls berücksichtigt werden.

Anhand der Ergebnisse kann abgeschätzt werden, inwieweit das durchschnittliche GSL-Niveau von Raps-Handelspartien bereits heute den hohen Qualitätsanforderungen für kanadischen Konsumraps (Canola) entspricht. Darüber hinaus können die erwarteten Ergebnisse die Wertschätzung des Rapsextraktionsschrotes bei Mischfutterproduzenten und Tierhaltern verbessern und damit zur weiteren Absatzsicherung im Futtermittelsektor beitragen. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn der Rapsanteil im Mischfutter für Schweine und Geflügel erweitert werden soll.

2. Kenntnisstand

Nach der Umstellung des Rapsanbaus auf glucosinolatarme 00-Sorten vor mehr als 15 Jahren wurden zur Sicherung der neuen Produktqualität Grenzwerte für den maximal zulässigen GSL-Gehalt in Handelspartien festgelegt. Innerhalb der EG musste während einer Übergangszeit das gesamte Ernteaufkommen analytisch kontrolliert werden und für Rapspartien mit GSL-Gehalten $< 35 \mu\text{mol/g}$ Samen wurde ein Qualitätszuschlag von ca. 6.- DM/dt gezahlt. Mit der Umsetzung der EG-Ölsaatenreform fielen ab 1992 Zuschlag und obligatorische Qualitätskontrolle weg. Stattdessen wurde die Gewährung der flächenbezogenen Ausgleichszahlung vom Anbau "beihilfefähiger" 00-Sorten, d.h. solcher, "die im Erntegut nachweislich einen GSL-Gehalt von höchstens $25 \mu\text{mol/g}$ aufweisen", abhängig gemacht (ANONYM, 1996).

Die Festlegung auf den Grenzwert von $25 \mu\text{mol/g}$ erfolgte mit Blick auf den im Welthandel anerkannten Canola-Standard für kanadische Sommerrapspartien und berücksichtigte andererseits den damaligen Stand der Rapszüchtung in Europa. In der Praxis bedeutete die Regelung, dass durch die fehlende Qualitätskontrolle der Höchstgehalt von $25 \mu\text{mol/g}$ den Charakter eines echten Grenzwertes verlor. Damit bestand für den Landwirt kaum noch Veranlassung, auf niedrige GSL-Gehalte seines Rapses zu achten. Nur für Rapskontrakte an Warenterminbörsen hat der Grenzwert von $25 \mu\text{mol/g}$ seine ursprüngliche Bedeutung behalten: Jede Partie wird analytisch kontrolliert und bei Überschreitung des Grenzwertes zurückgewiesen.

In den Jahren nach 1992 wurden in Europa fast ausschließlich Sorten mit GSL-Gehalten unter $18 \mu\text{mol/g}$ zugelassen und angebaut. Durch den allmählichen Rückgang von Durchwuchs alter glucosinolatreicher Rapssorten konnten die geforderten $25 \mu\text{mol/g}$ in der Handelsware üblicherweise eingehalten oder sogar unterschritten werden. Bei mehrjährigen Untersuchungen in Mecklenburg-Vorpommern und Thü-

ringen wurde für Konsumraps ein durchschnittliches GSL-Niveau von 15 bis 16 $\mu\text{mol/g}$ (i. 91 % TS) festgestellt, welches in einzelnen Jahren durch "Jahreseffekte" um bis zu $\pm 3 \mu\text{mol/g}$ von diesem Mittelwert abweichen kann (SCHUMANN et al., 1999; HARTUNG et al., 2003). Einzelne Erntemuster wiesen allerdings GSL-Werte bis zu 50 $\mu\text{mol/g}$ auf. Partien mit solchen hohen GSL-Gehalten stammten hauptsächlich von Flächen mit sehr starkem Durchwuchs oder aus dem Anbau einzelner EU-Sorten sowie bestimmter Verbundhybridsorten (SCHUMANN und SCHULZ, 2000).

Im Gegensatz zu diesen eher lückenhaften Untersuchungen aus Deutschland stehen aus anderen Ländern jährlich umfassende Qualitätsergebnisse zur Verfügung. Beispielsweise werden in Frankreich die Qualitätsdaten für die jeweiligen Rapserten auf der Basis repräsentativer Probenkollektive aus allen Anbaugebieten zusammengestellt. Die Ernteerhebungen erfolgen im Auftrag der CETIOM und enthalten Angaben zu den Parametern Besatz, Feuchte, Öl-, Protein- und GSL-Gehalt. Für den GSL-Gehalt ergab sich danach seit der Anbaumstellung auf 00-Sorten ein durchschnittliches Niveau von etwa 16 $\mu\text{mol/g}$ (i. 91 % TS). Für französischen Konsumraps der Ernten 2001 und 2002 wurden GSL-Gehalte von $14,6 \pm 2,6$ (6 bis 30) bzw. $12,8 \pm 4,7$ (6 bis 36) $\mu\text{mol/g}$ ermittelt (QUINSAC, 2001; LE DILOSQUER und MERRIEN, 2003).

Auch in Kanada, dem weltweit wichtigsten Rapsexporteur, wird die Rapserte regelmäßig einer umfangreichen Qualitätsüberwachung unterzogen. Im Auftrag der Canadian Grain Commission erstrecken sich die Ernteuntersuchungen auf die Gehalte an Öl, Protein, Glucosinolate (GSLe), Chlorophyll und freie Fettsäuren sowie auf die Jodzahl und die Fettsäurezusammensetzung einschließlich der Summe der gesättigten Fettsäuren. In die Untersuchungen werden jährlich weit über 1000 Ernte- und Handelspartien aus allen Anbauregionen Kanadas einbezogen. Für den GSL-Gehalt in Canola-Handelsware gilt seit 1999 mit 18 $\mu\text{mol/g}$ Saat ein wesentlich strengerer GSL-Grenzwert als in Europa. Außerdem werden nur noch 00-Sorten mit GSL-Gehalten $< 12 \mu\text{mol/g}$ zugelassen. Nach Angaben von DECLERCQ und DAUN (2002) wiesen Canola-Saaten in den letzten Jahren ein mittleres GSL-Niveau von 10 bis 12 $\mu\text{mol/g}$ Saat (i. 91,5 % TS) auf.

Während der industriellen Verarbeitung der Rapssaat zu RES unterliegt der GSL-Gehalt erheblichen Veränderungen. Zunächst verläuft das Verfahren in allen großen Ölmühlen nach dem gleichen Schema, d.h. die Rapssaat wird gereinigt, zerkleinert und anschließend konditioniert. Beim Konditionieren stellt man die Saatfeuchte durch schnelles Erwärmen auf etwa 90 bis 95 °C auf Werte unter 7 % ein (MÜNCH,

2003). Gleichzeitig wird bei dieser Temperatur das für die hydrolytische Spaltung der Glucosinolate verantwortliche Enzym Myrosinase deaktiviert. Dadurch wird ein myrosinasekatalysierter GSL-Abbau während der weiteren Verarbeitung in der Ölmühle unterbunden und es kommt nicht zur Bildung von unerwünschten GSL-Spaltprodukten, die sowohl die Öl- als auch die Schrotqualität negativ beeinflussen könnten. Sofern die Temperatur allerdings nicht schnell genug angehoben wird, kann es zu Beginn des Prozesses in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt der Partie bereits zu einem partiellen enzymatischen GSL-Abbau kommen. Die hydrolytische GSL-Spaltung nimmt dann solange zu, bis die Myrosinase, die ihre höchste Aktivität bei 40 bis 70 °C besitzt und deren Deaktivierung erst oberhalb von 70-80 °C beginnt, vollständig deaktiviert ist (ANJOU, 1972).

Bei den nächsten Verarbeitungsschritten Vorpressung und Extraktion werden die Glucosinolate entsprechend dem Fettentzug in den Rückständen angereichert. Erst der Toastprozess, bei dem in erster Linie durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf Lösungsmittelreste aus dem Schrot entfernt werden sollen, führt zu einem drastischen GSL-Abbau. Das Ausmaß dieses ausschließlich thermischen GSL-Abbaus wird von der Intensität der Wärmebehandlung, d.h. der Temperatur, der Verweilzeit des Schrotes im Toaster und der eingesetzten Dampfmenge beeinflusst. Dabei werden Indol-GSLe schneller abgebaut als Alkenyl-GSLe (CAMPBELL und SLOMINSKI, 1990). Die thermische Zersetzung der GSLe wird mit der Abspaltung von Glucose und Sulfat zunächst ähnlich verlaufen wie bei der enzymatischen Hydrolyse. Die primär entstehenden Zersetzungsprodukte – die Aglucone – sind allerdings sehr reaktiv und größtenteils flüchtig, so dass sie bei den hohen Temperaturen im Toaster sofort in die Gasphase übergehen und mit dem Dampfstrom abgeführt werden. Ein Teil der thermischen Zersetzungsprodukte geht als Schwefelwasserstoff in die Abluft der Ölmühlen oder findet sich in Ablagerungen von elementarem Schwefel in den Abluftkanälen wieder (MÜNCH, 2003). In handelsüblichen Schroten werden deshalb Aglucone kaum nachgewiesen (CAMPBELL und SCHÖNE, 1998). Dies trifft auch für das als hitzestabil bekannte Vinylthiooxazolidin (VTO) zu (SCHÖNE et al., 1997). Inwieweit nichtflüchtige Verbindungen wie z.B. das VTO im RES verbleiben und sich den üblichen Nachweisverfahren dadurch entziehen, indem sie mit Proteinen des Schrotes zu sehr strumigen Thioharnstoffverbindungen reagieren (DIEDRICH und KUJAWA, 1987), ist nicht abschließend geklärt.

Neben dem durchaus positiven Effekt des GSL-Abbaus kann das Toasten bei höheren Temperaturen auch zu unerwünschten Folgen, wie z.B. zur Farbvertiefung der Schro-

te und zur Abnahme der Eiweiß- und der Lysinverdaulichkeit führen. Insbesondere überhitzte Schrote zeigen häufig eine mehr oder weniger intensive Braunfärbung, die hauptsächlich auf Reaktionen zwischen den Aminogruppen der Proteine und Carbonylgruppen reduzierender Kohlenhydrate zurückgeht (Maillard-Reaktion). Von der Maillard-Reaktion betroffen sind vor allem die aus der Proteinkette herausragenden ϵ -Aminogruppen des Lysins. Das Lysin ist dann durch die Substitution mit dem Zucker enzymatisch nicht mehr umsetzbar und damit für die Resorption nicht mehr „verfügbar“. Die Folge ist eine erhebliche Verminderung der physiologischen Wertigkeit des Proteins (LUDWIG, 1996).

Um eine solche Proteinschädigung möglichst gering zu halten, arbeiten moderne Anlagen in Deutschland deshalb nicht mehr – wie noch vor 15 Jahren üblich - bei Temperaturen von über 110 °C, sondern im Bereich von 102 bis 106 °C (MÜNCH, 2003). Nach Angaben von NEWKIRK und CLASSEN (2000) verursachen aber auch diese im Desolventizer-Toaster heute üblicherweise angewendeten Temperaturen eine gewisse Proteindenaturierung, die erst unterhalb von 95 °C nicht mehr nachweisbar ist. Nach neueren Untersuchungen von NEWKIRK (2003) führte der Toastprozess in 7 kanadischen Ölmühlen im RES zu einer Reduzierung des Lysingehaltes von 6 auf 5,5 g/16 g N und der scheinbaren ilealen Lysinverdaulichkeit von 90 auf 78 %. Die Temperaturführung beim Toasten darf daher nicht allein auf maximalen GSL-Abbau ausgerichtet sein, sondern sollte so optimiert werden, dass bei möglichst geringer Beeinträchtigung der Eiweißqualität eine weitgehende GSL-Reduktion erreicht wird.

Nach Untersuchungen von HENKEL (1996) wurden in den deutschen Ölmühlen während des Toastens durchschnittlich 65 % der GSLe abgebaut. Im fertigen Schrot lagen die GSL-Gehalte mit etwa 2 bis 17 $\mu\text{mol/g}$ RES häufig unter dem Ausgangswert der Saaten. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam SCHÖNE (2001), der den GSL-Abbau über die Hauptprozessstufen in einer großen Ölmühle verfolgte und eine Reduzierung des GSL-Gehaltes von ca. 15 $\mu\text{mol/g}$ in der Saat auf etwa 10 $\mu\text{mol/g}$ im RES beobachtete. In eigenen Untersuchungen wurde im Zeitraum 1995 bis 1999 für insgesamt 92 handelsübliche Rapsschrote aus mehreren Ölmühlen und Mischfutterbetrieben ein mittlerer GSL-Gehalt von 13,6 $\mu\text{mol/g}$ RES festgestellt. Die Gehalte schwankten in dem weiten Bereich von 1 bis 76 $\mu\text{mol/g}$ RES (SCHUMANN und SCHULZ, 2000).

Im Gegensatz zur industriellen Rapsverarbeitung zu RES kommt es bei der Herstellung von RK in den kleinen und mittleren Ölmühlen zu einer weitaus geringeren Beeinflussung der GSLe. In der überwiegenden Zahl dieser dezentralen Anlagen wird

der Raps nach dem Kaltpressverfahren ohne vorhergehende Konditionierung gepresst. Bei dieser Technologie wird die Myrosinase nicht deaktiviert. Während des Pressvorganges stellen sich aber in der Ölmühle höhere Temperaturen ein, die je nach Anlagentyp und Pressverfahren zur Erwärmung der Presskuchen auf 45 bis 60 °C führen können GRAF (1996). Die Rohfettgehalte der Presskuchen liegen häufig im Bereich von 12 bis 20 % i. TS. In einigen mittleren und größeren Ölmühlen werden die Kuchen auf Restölgehalte von 8 bis 12 % i. TS abgepresst. Dies erfolgt zumeist durch eine 2. Pressung, bei der das Pressgut zur Steigerung der Ölausbeute auf bis zu 110 °C erwärmt wird (BOENISCH, 2000). Solche RK mit vergleichsweise niedrigen Ölgehalten kommen häufig unter der Bezeichnung Expeller in den Handel.

Nach der Ölabpressung werden die Rapskuchen keiner weiteren thermischen Nachbehandlung unterzogen. Damit fehlt bei der Herstellung von RK ein Verarbeitungsschritt, bei dem GSLe in nennenswertem Umfang abgebaut werden könnten und es kommt in der Regel durch den Fettentzug zu einer Anreicherung der GSLe. Diese Tendenz wurde bei der Untersuchung von 30 handelsüblichen Rapskuchen, in denen ein durchschnittlicher GSL-Gehalt von 21 µmol/g festgestellt worden war, bestätigt (SCHUMANN und SCHULZ, 2000).

Insgesamt liegen zum GSL-Gehalt in Rapsfuttermitteln vergleichsweise wenige Informationen vor. Um den Einsatz von Rapsfuttermitteln im Mischfutter sicherer zu machen, haben Tierernährer deshalb wiederholt regelmäßige Qualitätskontrollen gefordert (SCHÖNE, 1998, 2002).

3. Untersuchungsmaterial und Analysemethoden

Die im Zeitraum Juni 2000 bis September 2003 deutschlandweit angelegten Erhebungen erstreckten sich auf verschiedene Ebenen der Rapsproduktion, des Rapshandels und der Rapsverarbeitung. Das Untersuchungsmaterial stammte aus den Kategorien Rapssorten, Raps-Handelsware verschiedener Erfassungstufen und Raps-Verarbeitungsprodukte. Bei den Raps-Handelspartien und den Verarbeitungsprodukten wurden ausdrücklich auch Importsaaten und importierte Rapsfuttermittel einbezogen. Die Proben wurden hauptsächlich auf der Verbraucher- bzw. Verarbeiterseite gezogen. Als Untersuchungsmethoden für den GSL-Gehalt kamen die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und die Nahinfrarotspektroskopie

(NIRS) zum Einsatz. Tabelle 1 vermittelt einen Überblick über Art, Herkunft und Umfang des Untersuchungsmaterials sowie über die eingesetzten Analysemethoden.

Tab. 1: Übersicht des Untersuchungsmaterials und der angewendeten Analysemethoden

Overview of material for analysis and the used methods of analysis

| Kategorie | Art und Herkunft | Probenumfang 2000-2003 | | Analyse-Methode |
|-----------------------|---|------------------------|----------|-----------------|
| | | Proben | Versuche | |
| Winterrapssorten | Landessortenversuche versch. Bundesländer | | 105 | versch. |
| | Bundes- und EU-Sortenversuche | | 12 | NIRS |
| | Z-Saatgut vom Landhandel | 227 | | NIRS |
| Raps-Handelsware | Erntepartien vom Landhandel | 1565 | | NIRS |
| | Anlieferungen an Ölmühlen | 1862 | | NIRS |
| Verarbeitungsprodukte | Rapsschrot | | | |
| | Warenausgänge von Ölmühlen | 637 | | HPLC |
| | Anlieferungen an Mischfutterwerke | 517 | | HPLC |
| | Rapskuchen | | | |
| | Warenausgänge von Ölmühlen | 179 | | HPLC |
| | Anlieferungen an Mischfutterwerke | 98 | | HPLC |

3.1 Winterrapssorten

Der GSL-Gehalt von Winterrapssorten wurde in Landessortenversuchen verschiedener Bundesländer, im Erntematerial ausgewählter Standorte des Bundessorten-/EU-Sortenversuches sowie in handelsüblichem Z-Saatgut ermittelt.

Bei den Landessortenversuchen war zu Beginn des Projektes aus Kostengründen vereinbart worden, die Ergebnisse der Länderdienststellen der einzelnen Bundesländer zu nutzen. Nach Abfrage in den Landesanstalten bzw. Landwirtschaftskammern standen jährlich GSL-Ergebnisse von 36 bis 40 Landessortenversuchen aus 8 bis 9 Bundesländern zur Verfügung (Tabelle 2). Dabei wurde bewusst in Kauf genommen, dass die GSL-Bestimmung in den Einrichtungen der Länder nach teilweise unterschiedlichen Untersuchungsmethoden erfolgte.

Für die Untersuchung der GSL-Gehalte von Winterrapssorten aus dem kombinierten Bundessorten-/EU-Sortenversuch stellte die Sortenförderungsgesellschaft Berlin jährlich Erntematerial von vier Versuchsstandorten zur Verfügung. Ausgewählt wurden im Jahre 2000 die Standorte Biestow, Borwede, Frankendorf und Futterkamp, im Jahre 2001 die Orte Futterkamp, Freising, Kirchengel und Tützpatz sowie die Orte Arn-

stein, Kirchengel, Gießen und Ostenfeld im Erntejahr 2002. Die GSL-Untersuchung erfolgte mittels NIRS-Analyse.

Tab. 2: Glucosinolatuntersuchungen in den Landessortenversuchen Winterraps der Jahre 2000 bis 2002

Glucosinolate examinations in the regional variety trials for winter rapeseed of the years 2000 to 2002

| Bundesland / Länderdienststelle Erntejahr | Anzahl Landessortenversuche (Orte) auf GSL-Gehalt untersucht | | | Methoden zur GSL-Bestimmung ¹⁾ |
|--|---|------|------|--|
| | 2000 | 2001 | 2002 | |
| Bayern | 7 | - | - | NIRS |
| Brandenburg | 1 | 1 | 1 | HPLC |
| Hessen | - | 4 | 5 | NIRS |
| Mecklenburg-Vorpommern | 5 | 5 | 5 | HPLC |
| Niedersachsen, LWK Weser-Ems | 3 | - | - | Glucose |
| Nordrhein-Westfalen | | | | |
| LWK Westfalen-Lippe | 5 | 6 | 5 | RFA |
| LWK Rheinland | 3 | 2 | 2 | RFA |
| Sachsen | 4 | 4 | 4 | NIRS |
| Schleswig-Holstein | 7 | 8 | 8 | NIRS |
| Thüringen | 5 | 7 | 6 | NIRS |
| Σ Orte | 40 | 37 | 36 | |

¹⁾ NIRS = Nahinfrarotspektroskopie; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; Glucose = Glucosemethode; RFA = Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Ermittlung des GSL-Gehaltes von zertifiziertem Winterraps-Saatgut (Z-Saatgut) wurden Proben aus original verschlossenen Z-Saatgut-Gebinden entnommen. Die Probenahme erfolgte kurz vor der Rapsaussaat im August bei 7 bis 10 norddeutschen Landhandelsunternehmen durch Mitarbeiter der LFA Gülzow. Auf diese Weise wurden jährlich 70 bis 80 Z-Saatgutmuster von etwa 30 bis 40 handelsüblichen Winterrapsorten gezogen. Die Anzahl der Z-Saatgutmuster derselben Sorte richtete sich nach der Anbaubedeutung der einzelnen Sorten. Demzufolge wurden Rapsorten, die in den zurückliegenden Jahren größere Marktanteile erreicht hatten mehrfach beprobt, während von neueren wenig verbreiteten Sorten in der Regel nur eine Probe genommen wurde. Bei Mehrfachbeprobungen von einer Sorte stammten die Muster grundsätzlich aus verschiedenen Vermehrungspartien.

Die GSL-Untersuchung wurde nicht am Original-Z-Saatgut ausgeführt, sondern es wurde ein Kontrollanbau an zwei Orten (Gülzow und Futterkamp) angelegt. Der GSL-Gehalt der Sorten wurde dann am Erntematerial des Folgejahres mittels NIRS-Methode bestimmt.

Im Anbaujahr 2002/2003 kam es beim Kontrollanbau des Z-Saatgutes am Standort Gülzow zu starken Auswinterungsschäden. Teilweise verblieben auf den Parzellen im Frühjahr nur wenige Einzelpflanzen, deren Erntegut ungewöhnlich hohe GSL-Gehalte von bis zu 40 $\mu\text{mol/g}$ aufwies. Vermutlich handelte es sich bei diesen überwinterten Pflanzen um Durchwuchspflanzen von älteren glucosinolatreichen Sorten. Am Standort Futterkamp war im gleichen Anbaujahr ein Teil der Parzellen durch starken Taubenfraß stark ausgedünnt. Auch hier wurden an den verbliebenen Pflanzen untypisch hohe GSL-Gehalte festgestellt, so dass auch diese Ergebnisse nicht in die Auswertung übernommen werden konnten. Insgesamt standen dadurch von jeweils 79 ausgesäten Z-Saatgutmustern vom Standort Gülzow nur 37 und aus Futterkamp 62 GSL-Ergebnisse zur Verfügung.

3.2 Raps-Handelsware

Für die Bestimmung des GSL-Gehaltes von in Deutschland produzierten und verarbeiteten Rapssaaten wurden sowohl Erntepartien aus deutschem Anbau als auch größere Handelspartien von deutschen Ölmühlen herangezogen.

Die Beschaffung von Ernteproben erfolgte unter Mitwirkung des genossenschaftlichen und privaten Landhandels. Hierzu wurden jährlich während der Rapserntekampagne deutschlandweit etwa 100 Landhändler angeschrieben und um Probenahme von angelieferten Erntepartien gebeten. Die Beprobungsdichte in den einzelnen Bundesländern richtete sich nach der Rapsanbaufläche der Vorjahre. Jedes Unternehmen erhielt ein für die Rücksendung vorbereitetes Päckchen mit 10 etikettierten Probentüten und einem Begleitzettel für Angaben zur Herkunft der Partie, zur Sorte usw. Mit den Rücksendungen des örtlichen Erfassungshandels in den Jahren 2000 bis 2002 konnten auf diese Weise 605, 319 bzw. 641 Ernteproben gesammelt werden. Abbildung 1 zeigt beispielhaft für das Jahr 2000 die über alle Bundesländer ausgeglichene geographische Herkunft der Erntemuster.

Weitere Untersuchungen an Konsumraps betrafen größere Handelspartien, die zur Verarbeitung an insgesamt 11 große deutsche Ölmühlen sowie 5 kleinere dezentrale Ölsaatenverarbeitungsanlagen geliefert worden sind (Abbildung 2). Hierzu wurden während der gesamten Bearbeitungszeit aus den Wareneingängen der Ölmühlen kontinuierlich Proben gezogen, wobei sich die Probenanzahl an der Verarbeitungskapazität der Ölmühlen orientierte. Besonderer Wert wurde auf eine möglichst vollständige

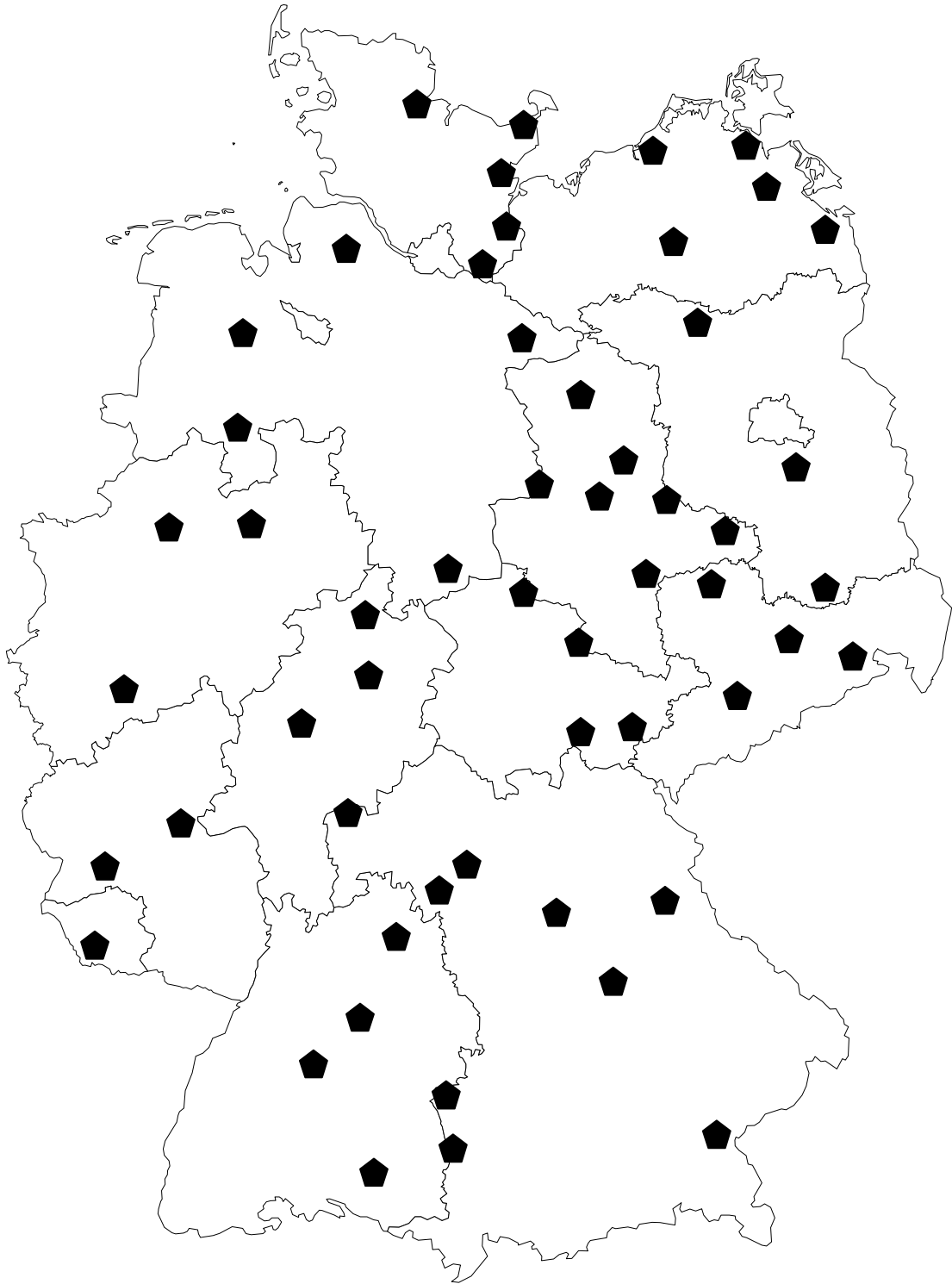


Abb. 1: Probenahmeorte für Raps der Ernte 2000
Site map of sample collections of rapeseed harvested in 2000

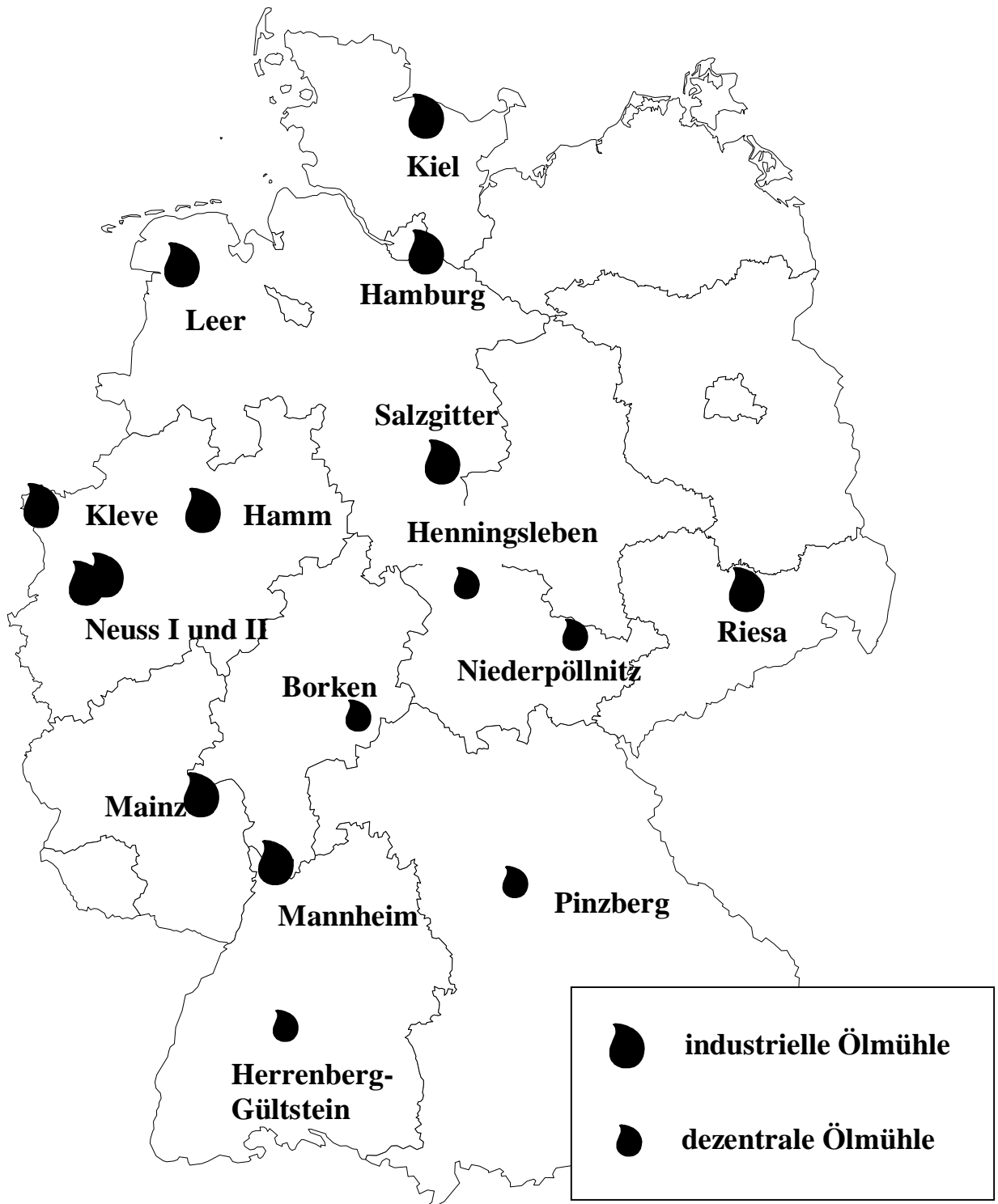


Abb. 2: Standorte von 11 industriellen Ölmühlen und 5 kleineren Ölsaatenverarbeitungsanlagen
Locations of 11 industrial oil mills and 5 small scale oil seed processing plants

Einbeziehung von Importrapspartien gelegt. Die Probenahmen vor Ort und der Probenversand in vorbereiteten Probenbüten und Paketen erfolgten in ähnlicher Weise wie beim Landhandel unter aktiver Mitwirkung der Ölmühen. In Tabelle 3 sind die einbezogenen Ölmühen sowie die von jeder Ölmühle im Zeitraum von IV/2000 bis II/2003 angelieferten Proben zusammengestellt. Insgesamt standen damit 1862 Rapsaatproben aus Wareneingängen von Ölmühen zur Verfügung. Durch die Teilnahme fast aller großen deutschen Ölmühen sowie die vergleichsweise hohe Beprobungsdichte kann davon ausgegangen werden, dass dieses Untersuchungsmaterial repräsentativ für die gegenwärtig in Deutschland verarbeiteten Rapsaaten ist.

3.3 Rapsverarbeitungsprodukte

Parallel zu den Wareneingängen wurden in allen Ölmühen auch systematisch die Warenausgänge, d.h. die Verarbeitungsprodukte Rapsextraktionsschrot (RES) bzw. Rapspresskuchen (RK) beprobt. Auch hier erfolgten Probenahme und -versand in bewährter Weise durch Mitarbeiter der Ölmühen. Insgesamt wurden im Bearbeitungszeitraum aus 10 großen deutschen Ölmühen 637 Rapsschrote angeliefert. Außerdem kamen aus einer industriellen Ölmühle sowie von weiteren mittleren und kleineren Ölpresen zusammen 85 Rapskuchenproben. Aufgrund der zunehmenden Bedeutung der dezentralen Ölsaatenverarbeitung wurden zusätzlich 94 Rapskuchen aus 31 dezentralen Ölmühen untersucht. Dieses Material stammte aus einem bundesweiten Projektvorhaben zur Qualitätssicherung von dezentral erzeugten Pflanzenölen (REMMELE und STOTZ, 2003). Die Beprobung in diesen dezentralen Anlagen erfolgte im Zeitraum Dezember 2002 bis Mai 2003, d.h. es handelte sich ausschließlich um Rapskuchen aus Saaten der Ernte 2002. Die Entnahme der Presskuchen erfolgte wenn möglich direkt an der Ölpresse, so dass die Temperatur des Pressgutes gemessen werden konnte. Aus Tabelle 3 ist der Gesamtumfang der aus industriellen bzw. dezentralen Ölmühen erhaltenen Rapsverarbeitungsprodukte ersichtlich.

Weitere Proben von Rapsfuttermitteln stammten direkt von der Futtermittelindustrie. Dazu konnten im Bearbeitungszeitraum insgesamt 33 Mischfutterbetriebe zur Mitarbeit gewonnen werden. Die Probenahme aus den Wareneingängen der Betriebe sowie der Probenversand erfolgten in der bereits beschriebenen Weise durch Mitarbeiter der Mischfutterwerke. Die Betriebe waren gebeten worden, bei der Kennzeichnung der Proben möglichst vollständige Angaben zur Herkunft des Materials zu machen und importierte Ware lückenlos zu erfassen. Jährlich wurden so aus Mischfutterwerken

Tab. 3: Herkunft und Anzahl der Untersuchungsproben (Raps und Rapsprodukte) von industriellen Ölmühlen und kleineren Kaltpressanlagen, 2000 bis 2003

Origin and number of samples for analysis of rapeseed and rapeseed products from large scale oil mills and smaller cold pressing plants, 2000 - 2003

| Ölmühle | | | Anzahl Proben 2000/2003 | | |
|--|----------------------|----|-------------------------|-----|-----|
| | Ort | BL | Rapssaar | RES | RK |
| ADM Ölmühen GmbH Kleve, Werk Speck | Kleve | NW | 284 | 104 | |
| ADM Ölmühle Hamburg AG | Hamburg | HH | 242 | 98 | |
| ADM Ölmühle Leer Connemann GmbH & Co | Leer | NI | 141 | 80 | |
| Brökelmann Ölmühle GmbH & Co | Hamm | NW | 125 | 45 | |
| Cargill GmbH, Salzgitter | Salzgitter | NI | 141 | 40 | |
| Cargill GmbH – Werk Mainz | Mainz | RP | 116 | 30 | |
| Cereol Deutschland GmbH | Mannheim | BW | 279 | 121 | |
| Protein- und Ölwerk Neuss GmbH & Co KG | Neuss | NW | 111 | 32 | |
| Raiffeisen Hauptgenossenschaft Nord AG | Kiel | SH | 87 | | 37 |
| Riesaer Ölwerke GmbH & Co KG | Riesa | SN | 135 | 46 | |
| Sels GmbH & Co KG, Neuss | Neuss | NW | 153 | 41 | |
| Fa. Bernhard Werner | Pinzberg | BY | 3 | | 3 |
| Fa. Werner Unsöld | Herrenberg-Gültstein | BW | 15 | | 15 |
| Landwirtschaftliche Produkt Verarbeitungs GmbH | Henningsleben | TH | 15 | | 15 |
| NAWARO GmbH & Co KG | Niederpöllnitz | TH | 5 | | 5 |
| Raiffeisenbank Borken eG | Borken | HE | 10 | | 10 |
| 31 Ölmühen aus Projektvorhaben QS Rapsöl *) | | | | | 94 |
| Summe | | | 1862 | 637 | 179 |

*) 4 dieser 31 dezentralen Ölmühen waren bereits seit Projektbeginn in die Untersuchungen einbezogen

Tab. 4: Herkunft und Anzahl der Untersuchungsproben (Rapsextraktionsschrot und Rapskuchen) von Mischfutterwerken, 2000 bis 2003

Origin and number of samples for analysis of rapeseed meal and rapeseed press cake from compound feed plants, 2000 - 2003

| Mischfutterwerk | | | Anzahl Proben 2000/2003 | |
|--|---------------------|----|----------------------------|----|
| Firma | Ort | BL | RES | RK |
| Bruno Fehse & Sohn GmbH & Co. | Estorf- Leeseringen | NI | 30 | |
| Heinrich Landwehr Kraftfutter | Weyhe- Leeste | NI | 30 | |
| Stührmann u. G. H. Meyer, Landhandel- Kraftfutterwerk | Bücken | NI | 10 | 10 |
| Stader Saatzucht | Stade | NI | 24 | |
| Granum GmbH & Co. KG | Drentwede | NI | 22 | |
| Raiffeisen HaGe eG Kiel, Werk Rendsburg | Rendsburg | SH | 19 | 21 |
| Raiffeisen Waren- Zentrale Rhein- Main eG | Wiesbaden | HE | 40 | |
| Hermann Schröder Kraftfutterwerk GmbH & Co. KG | Ochtrup | NW | 30 | |
| HaGe Nordland GmbH & Co. | Neubrandenburg | MV | 27 | 13 |
| Raiffeisen- Kraftfutterwerke Süd GmbH | Würzburg | BY | 26 | 3 |
| Hemo- Mohr KG Mischfutterwerk | Ingolstadt | BY | 2 | |
| Altenburger Kraftfutterwerk und Getreidehandel GmbH | Göhren | SN | 36 | 19 |
| ATR Landhandel GmbH & Co. KG | Ratzeburg | SH | 19 | |
| deuka Deutsche Kraftfutterwerke GmbH & Co. | Herzberg | BB | 20 | |
| Futtermittelwerk Braunschweig | Braunschweig | NI | 15 | 4 |
| Gebr. Weiterer GmbH & Co. Landwarenhandel | Algermissen | NI | 10 | |
| Kornhaus Vertriebs- GmbH Kraftfutterwerk Altmorschen | Morschen | HE | 20 | |
| Muskator- Werke Barnewitz/ Moll GmbH | Düsseldorf | NW | 20 | |
| RWG Twistringene eG | Twistringene | NI | 9 | |
| Agrargenossenschaft Ruppendorf eG. | Ruppendorf | SN | 10 | |
| ATR- Landhandel Arp Thordsen Rautenberg | Husum | SH | 5 | 3 |
| BKF Belziger Kraftfutter GmbH | Belzig | BB | 13 | |
| Cehave GmbH Deutschland | Köln | NW | 10 | |
| FUGEMA GmbH & Co. Malchin | Malchin | MV | 4 | 6 |
| Fürstenwalder Futtermittel- Getreide- Landhandel GmbH | Fürstenwalde | BB | 6 | 4 |
| Getreide AG Werk Rendsburger Vollkraft | Rendsburg | SH | 9 | 1 |
| Hamburger Leistungsfutter GmbH & Co. KG | Hamburg | HH | 10 | |
| Hemo- Mohr GmbH & Co. KG | Scheden | NI | 9 | 1 |
| J. Stöfen, Landhandel und Kraftfutterwerk | Wesselburen | SH | 10 | |
| Raiffeisen Bezugsverein eG | Süderbrarup | SH | 7 | 3 |
| Raiffeisen- Warenzentrale Rheinland eG Kraftfutterwerk Neuss | Köln | NW | 10 | |
| Trede & v. Pein GmbH & Co. | Itzehoe | SH | 5 | |
| Illesch u. Hendrix GmbH Kraftfuttermischwerk | Bardenitz | BB | | 10 |
| Summe | | | 517 | 98 |

etwa 150 Rapsschrote und 20 bis 30 Rapskuchen gesammelt. In Tabelle 4 sind die in die Untersuchungen einbezogenen Mischfutterbetriebe sowie die angelieferten RES- bzw. RK-Proben zusammengestellt.

3.4 Methoden zur Glucosinolatbestimmung

Die Untersuchung der GSL-Gehalte in den verschiedenen Probenmaterialien erfolgte sowohl mittels HPLC- als auch mit der NIRS-Technik. Seit 1990 ist die HPLC in der EU als amtliche Methode zur Bestimmung des GSL-Gehaltes in Ölsaaten zugelassen (ANONYM, 1990). Die HPLC-Methode wurde als wichtigste direkte Bestimmungsmethode für GSLe bei allen Vergleichsuntersuchungen als Referenzmethode eingesetzt. Sie kam grundsätzlich auch als "Methode der Wahl" für die Untersuchung von Rapschroten und Rapskuchen zur Anwendung. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass mittels HPLC-Analyse nur diejenigen GSLe quantitativ bestimmt werden können, die vor der Analyse in der Probe in intakter Form vorlagen. Sofern es in der "Vorgeschichte" der Probe (z.B. während des Toastprozesses in der Ölmühle) bereits zu einem partiellen GSL-Abbau gekommen ist, wird dieser Teil der GSLe bei der Analyse nicht erfasst.

Für die HPLC-Analysen wurde ein Gradienten-Gerätesystem der Fa. Merck-Hitachi verwendet. Die Desulfo-GSLe wurden an einer RP-Säule LiChrospher 18-5 μm , 250 \times 4 mm getrennt und im UV-Bereich bei 229 nm detektiert. Weitere Einzelheiten der HPLC-Methode können der EN ISO 9167-1 entnommen werden.

Da es sich bei den GSLe um eine Gruppe von Verbindungen mit unterschiedlichen Molmassen handelt, werden GSL-Konzentrationen grundsätzlich in der molaren Größe $\mu\text{mol/g}$ Material angegeben. Der Gesamt-GSL-Gehalt ergibt sich aus der Summe aller Einzel-GSLe, deren Peakfläche im HPLC-Chromatogramm mindestens 1 % der Gesamtfläche beträgt. Bei Rapssamen bezieht sich die Angabe auf einen Feuchtegehalt von 9 % (z.B.: $\mu\text{mol/g}$ Saat i. 91 % TS). Bei allen Verarbeitungsprodukten werden die GSL-Gehalte auf die Trockenmasse bezogen (z.B.: $\mu\text{mol/g}$ RES i. TS).

Die Richtigkeit der GSL-Ergebnisse wurde durch die Teilnahme an mehreren Ringversuchen sowie durch regelmäßige Untersuchung der BCR-Raps-Referenzmaterialien BCR-190R, -366R und -367R sichergestellt (LINSINGER et al., 2001). Bei diesen BCR-Standards handelt es sich um Rapssamen mit zertifizierten

Gesamt-GSL-Gehalten. Die Rapsstandards können in 20 g-Abpackungen u.a. bei der Fa. Promochem, Wesel bezogen werden.

Die NIRS-Methode wurde ausschließlich für die GSL-Bestimmung in Rapssamen eingesetzt. Die Messungen erfolgten ohne weitere Probenvorbereitung am ganzen Korn (REINHARDT, 1992) mit einem Monochromatorgerät des Typs NIRSystems 5000 der Fa. Foss. Das Gerät war in das NIRS-Netzwerk des VDLUFA integriert; genutzt wurden die vom Netzwerk zur Verfügung gestellten Kalibrationen „rapsguel.eqa“ und „raps2002.eqa“. Zuvor war in Ringversuchen durch TILLMANN und REINHARDT (1999) gezeigt worden, dass die Bestimmung des GSL-Gehaltes in ganzen Rapskörnern mittels NIRS mit einer vergleichbaren Präzision möglich ist, wie sie von amtlichen Methoden verlangt wird. Während der Bearbeitungszeit wurde auch die NIRS-Methode regelmäßig mit BCR-Standards kontrolliert. Bei GSL-Gehalten $< 5 \mu\text{mol/g}$ bzw. $> 35 \mu\text{mol/g}$ Saat erfolgten stichprobenartige Kontrolluntersuchungen mittels HPLC.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Glucosinolatgehalte in Winterrapssorten

4.1.1 Glucosinolatgehalte in Landessortenversuchen Winterraps 2000 bis 2002

Bei den Landessortenversuchen wurde auf Ergebnisse der Länderdienststellen der einzelnen Bundesländer zurückgegriffen. Insgesamt standen so jährlich GSL-Ergebnisse von 36 bis 40 LSV-Standorten in 8 bis 9 Bundesländern zur Verfügung (s. Tabelle 2). In der Mehrzahl der Länderdienststellen wurde für die GSL-Bestimmung die NIRS-Methode verwendet. Außerdem kamen die HPLC-Methode (MV und BB), die Glucose-Methode (NI) und die RFA-Methode (NW) zum Einsatz.

Die Ergebnisse der Länderdienststellen wiesen z.T. erhebliche Unterschiede im GSL-Niveau auf. Beispielsweise reichten im LSV 2000 (Tabelle 5) die Mittelwerte für die Länder (Mittel über alle Sorten und Orte eines Landes bzw. Kammerbezirkes) von $11 \mu\text{mol/g}$ in Niedersachsen (Glucose-Methode) über 13 bis $16 \mu\text{mol/g}$ in den meisten

Tab.5: Glucosinolatgehalte ($\mu\text{mol/g}$ i. 91 % TS) der Sorten im Landessortenversuch Winterraps 2000, Mittelwerte für die Bundesländer

Glucosinolate contents ($\mu\text{mol/g}$ i. 91 % DM) of the varieties in the Official variety trials for winter rapeseed in 2000, means for Federal States

| Sorte | MV | BB | TH | SN | SH | BY | NW | | NI | alle LSV-Standorte 2000 | | |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|----------------|-------------------------|------|------|
| | n=5 HPLC | n=1 HPLC | n=5 NIRS | n=4 NIRS | n=7 NIRS | n=7 NIRS | n=5 RFA | n=3 RFA | n=3 Glucose | n | Min | Max |
| Express | 15,3 | 15,0 | 16,0 | 16,2 | 16,9 | 14,1 | 19,9 | 19,5 | 12,1 | 40 | 11,7 | 23,8 |
| Mohican | 15,2 | 15,3 | 17,2 | 18,8 | 18,6 | 14,7 | 21,7 | 20,3 | 12,5 | 39 | 10,9 | 25,3 |
| Pronto | 11,1 | 11,8 | 12,5 | 14,6 | 12,3 | 11,8 | 17,7 | 16,7 | 9,0 | 40 | 7,6 | 20,5 |
| Magnum | 12,6 | 14,5 | 15,6 | 16,6 | | | 19,9 | 19,4 | 10,8 | 26 | 9,0 | 22,9 |
| Fornax | 11,0 | 11,8 | 13,8 | 14,5 | | | | | | 15 | 8,2 | 17,0 |
| Lisabeth | 12,5 | | 14,1 | 14,6 | 15,7 | 12,5 | 18,9 | 18,6 | | 36 | 9,9 | 23,4 |
| Panther | 12,2 | 13,1 | 14,1 | 16,3 | 19,2 | 13,2 | 18,5 | 19,0 | 10,5 | 39 | 8,2 | 22,0 |
| Artus | 10,2 | 11,1 | 12,6 | 14,1 | 12,4 | 11,6 | 16,8 | 16,8 | 8,9 | 39 | 7,0 | 20,0 |
| Laser | 13,7 | 13,9 | 16,9 | 17,2 | 17,4 | 14,7 | 20,7 | 19,8 | 12,6 | 40 | 10,8 | 23,4 |
| Boston | 15,4 | 21,3 | 21,4 | 23,2 | | | | | | 15 | 13,4 | 25,6 |
| Susanna | 10,9 | 11,9 | 11,8 | 13,7 | 13,2 | 11,6 | 16,5 | 17,4 | 9,8 | 40 | 7,7 | 20,6 |
| Contact | 14,9 | 14,5 | 16,7 | 17,4 | 19,1 | 13,6 | 22,4 | 25,3 | 13,1 | 40 | 12,3 | 28,6 |
| Karola | | | 15,4 | | | | | | | 5 | 12,8 | 16,9 |
| Lirajet | | | 13,0 | 14,0 | | | 17,4 | 16,9 | | 17 | 11,2 | 19,1 |
| Wotan | | | 14,3 | 14,2 | | | | | | 9 | 12,3 | 17,3 |
| Capitol | | | 15,9 | 17,2 | | 14,0 | 21,5 | 21,8 | 11,1 | 27 | 9,7 | 26,0 |
| Rapid | | | 11,1 | 13,4 | | 10,5 | 16,1 | 13,8 | | 24 | 8,6 | 17,9 |
| Alaska | | | 15,9 | | | | | | | 5 | 14,1 | 18,6 |
| Zenith | | | | 15,4 | 18,5 | | | | | 12 | 12,8 | 22,1 |
| Mittelwert | 12,9 | 14,0 | 15,0 | 16,1 | 16,3 | 13,1 | 19,1 | 18,9 | 11,0 | | | |

Ländern bis zu etwa 19 $\mu\text{mol/g}$ in den beiden Kammerbereichen Nordrhein-Westfalens (RFA-Methode). Diese ungewöhnlich großen Unterschiede im GSL-Niveau einzelner Bundesländer können nicht allein mit Ortseffekten erklärt werden, sondern sind wahrscheinlich auch methodisch bedingt. Dies trifft insbesondere auf die gegenüber den anderen Ergebnissen deutlich höheren RFA-Werte zu. Erfahrungsgemäß kann an einzelnen Standorten starker Durchwuchs von Altraps zu hohen GSL-Gehalten in der Ernte führen. Dieser Einfluss konnte im vorliegenden Fall weitgehend ausgeschlossen werden, da es sich um insgesamt 8 Landessortenversuche mit hohem bis sehr hohem GSL-Niveau handelte und Durchwuchs an gleichzeitig allen Standorten unwahrscheinlich ist. Vielmehr lag die Vermutung nahe, dass in diesem Fall mit der RFA-Methode zu hohe GSL-Gehalte ermittelt worden sind. Die statistische Auswertung für alle 3 Jahre ergab einen hochsignifikanten Unterschied zwischen den mit RFA bestimmten GSL-Werten und den anderen Methoden. Mittels Glucose-Methode wurden tendenziell zu niedrige GSL-Gehalte analysiert (nicht signifikant, da nur 1 Jahr, 3 Orte). Für die Berechnung der Sortenmittelwerte wurden daher nur die Ergebnisse der Länderdienststellen berücksichtigt, in denen HPLC bzw. NIRS eingesetzt wurde.

Dennoch traten an mehreren Standorten in verschiedenen Bundesländern z.T. sehr stark schwankende GSL-Gehalte auf. In einzelnen Jahren wurden vereinzelt Ortsmittelwerte von $>20 \mu\text{mol/g}$ beobachtet. Hier kommt als Ursache Durchwuchs älterer Rapssorten in Frage.

In der Abbildung 3 ist die Sortenrangfolge der in den LSV der Erntejahre 2000 bis 2002 geprüften Sorten für das Merkmal GSL-Gehalt dargestellt. Aufgetragen sind die adjustierten Mittelwerte für die Sorten sowie die 90%-Vertrauensintervalle (MICHEL, 2004). Die Abbildung verdeutlicht die großen Unterschiede zwischen den Sorten, die eine Spannweite von annähernd $7 \mu\text{mol/g}$ erreichten. Die Sortenmittelwerte schwankten im Bereich von 10,3 bis zu $17,2 \mu\text{mol/g}$. Als Sorten mit besonders niedrigem GSL-Gehalt erwiesen sich z.B. Viking und Rapid, während für Sorten wie Contact, Licondor und Boston ein vergleichsweise hohes GSL-Niveau festgestellt wurde.

Die Sorte Boston erreichte im LSV 2000 im Mittel von 15 Orten einen GSL-Gehalt von annähernd $20 \mu\text{mol/g}$. In einigen Bundesländern wie z.B. in Thüringen und Sachsen lag das Sortenmittel deutlich über $20 \mu\text{mol/g}$ und an einzelnen Standorten wurde der GSL-Grenzwert für 00-Raps von $25 \mu\text{mol/g}$ überschritten. Sofern solche Sorten größeren Eingang in die Praxis finden, könnte dies zu einem unerwünschten Anstieg

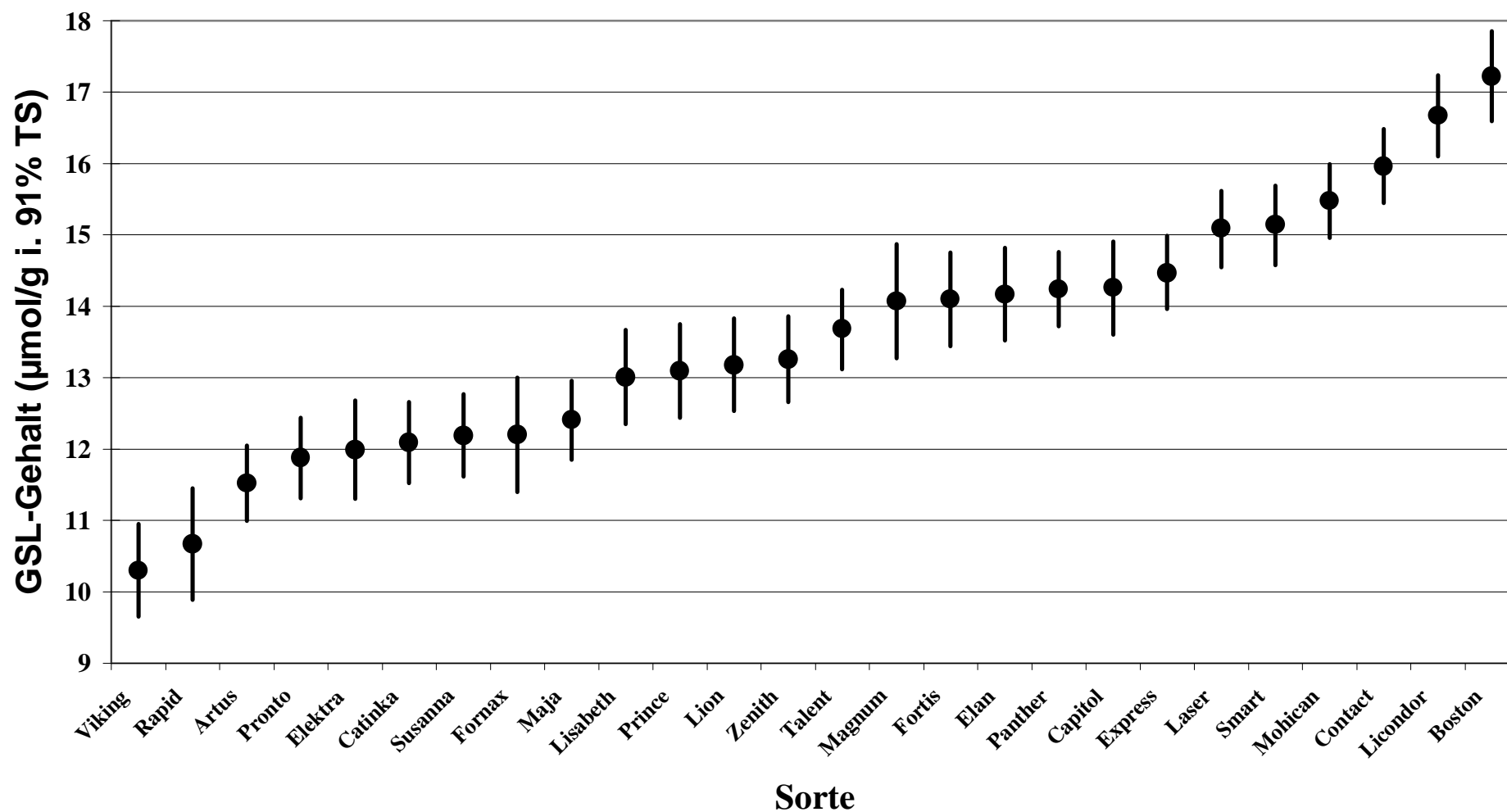


Abb. 3: Glucosinolatgehalte und Vertrauensintervall (90 %) von Rapssorten in 87 Landessortenversuchen Winterraps der Jahre 2000 bis 2002 – adjustierte Mittelwerte
Glucosinolate contents and confidence interval (90 %) of winter rapeseed varieties in 87 Official variety trials for winter rapeseed in the years 2000 – 2002 – adjusted means

der GSL-Gehalte in der Konsumware führen. Deshalb ist es zu begrüßen, dass laut Beschluss des Arbeitskreises des Verbandes der Landwirtschaftskammern ab 2003 keine Sorten mehr in die Landessortenversuche aufgenommen worden sind, deren Gehalt 20 $\mu\text{mol/g}$ übersteigt. Ab der Aussaat 2004 soll dieser Grenzwert auf 18 $\mu\text{mol/g}$ abgesenkt werden (FRIEDT, 2003).

Der größte Teil der wirtschaftlich bedeutenden Sorten erreichte in den LSV der Jahre 2000 bis 2002 allerdings GSL-Gehalte $<15 \mu\text{mol/g}$. Damit bestätigte sich erneut, dass Sorten mit hoher Ertragsleistung durchaus mit niedrigen GSL-Gehalten kombiniert sein können. Nach FRIEDT (2003) könnten 15 $\mu\text{mol/g}$ als Maximal- oder Grenzwert für Rapsorten durchaus akzeptabel sein. Daraus ergibt sich für die Rapszüchtung die Aufgabe, ähnlich wie in Kanada, wo ausschließlich Sorten $<12 \mu\text{mol/g}$ zugelassen werden (RAKOW und RANEY, 2003), auch in der Zukunft Sorten mit niedrigsten GSL-Gehalten bereitzustellen. Die Notwendigkeit einer weiteren Absenkung der GSL-Gehalte in Rapssamen wurde kürzlich auch auf dem 11. Internationalen Rapskongress in Kopenhagen unterstrichen. Als für Europa erwünschtes Qualitätsziel wurde ein GSL-Höchstgehalt in Handelsraps von 15 $\mu\text{mol/g}$ empfohlen und für die zukünftige weltweite Entwicklung sollten GSL-Gehalte $<8 \mu\text{mol/g}$ Samen angestrebt werden (RÖBBELEN und FRAUEN, 2003).

4.1.2 Glucosinolatgehalte in Bundes- und EU-Sortenversuchen Winterraps 2000 bis 2002

Aus den kombinierten Bundessorten-/EU-Sortenversuchen der Jahre 2000 bis 2002 wurde das Erntematerial von jeweils 4 ausgewählten Standorten auf GSL-Gehalt untersucht. Die Schwankungen der GSL-Gehalte zwischen den Standorten fielen in den Jahren 2001 und 2002 mit etwa 3 $\mu\text{mol/g}$ vergleichsweise gering aus. Ein größerer Unterschied von 6 $\mu\text{mol/g}$ wurde lediglich im Versuchsjahr 2000 zwischen den Ortsmittelwerten von Frankendorf und Borwede festgestellt.

Demgegenüber wiesen die GSL-Gehalte der Sorten wesentlich höhere Spannweiten auf. Für die Darstellung der Rangfolge der Sorten wurden in den Abbildungen 4 bis 6 die aus je 4 Orten errechneten GSL-Mittelwerte aufgetragen. Danach reichten die Unterschiede zwischen den Sorten im Jahr 2000 von etwa 9 $\mu\text{mol/g}$ für Susanna bis zu über 27 $\mu\text{mol/g}$ für die Sorte Consort (Abbildung 4). Die Spannweite der GSL-Gehalte betrug in diesem Fall mehr als 18 $\mu\text{mol/g}$. Neben Susanna erwiesen sich auch

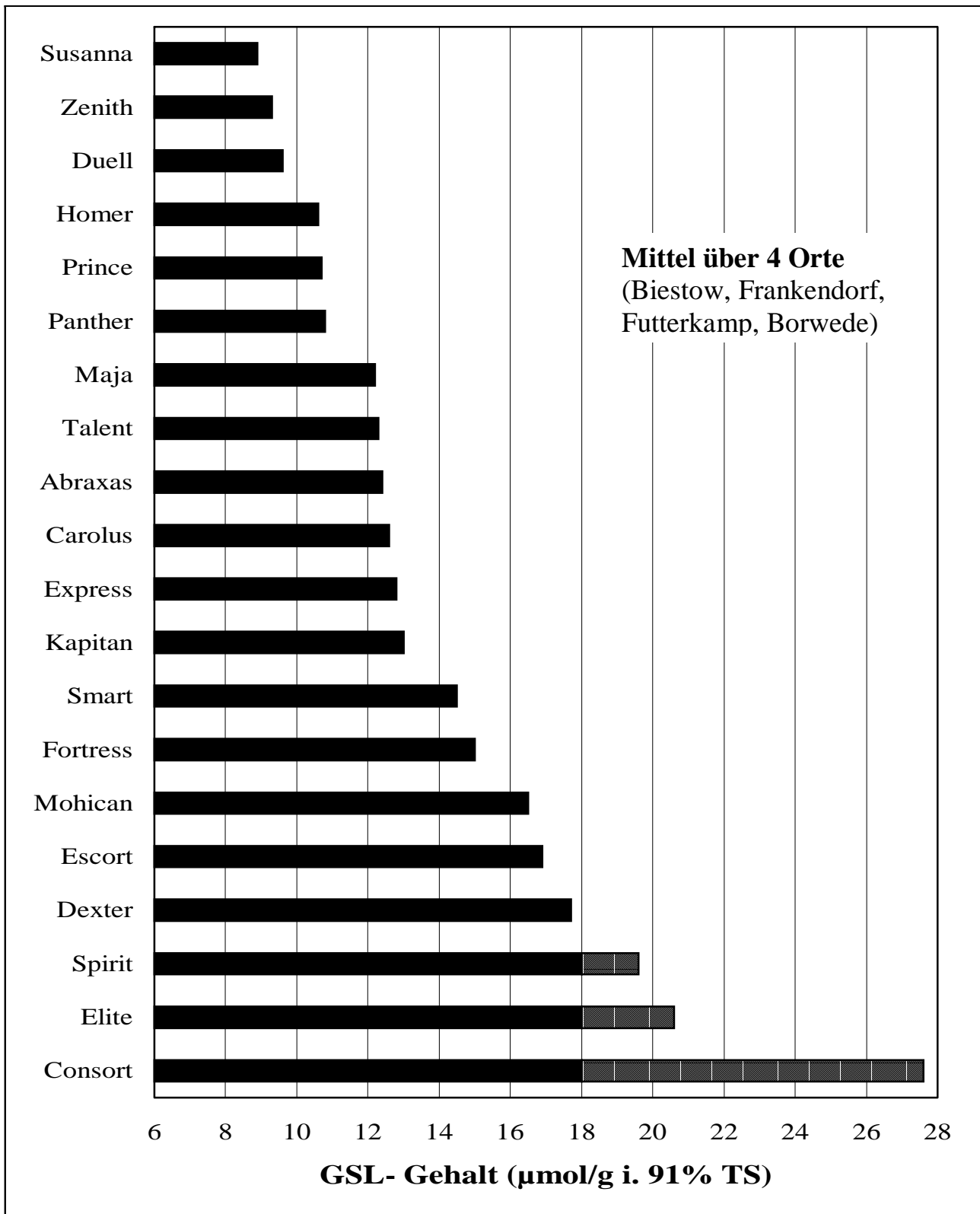
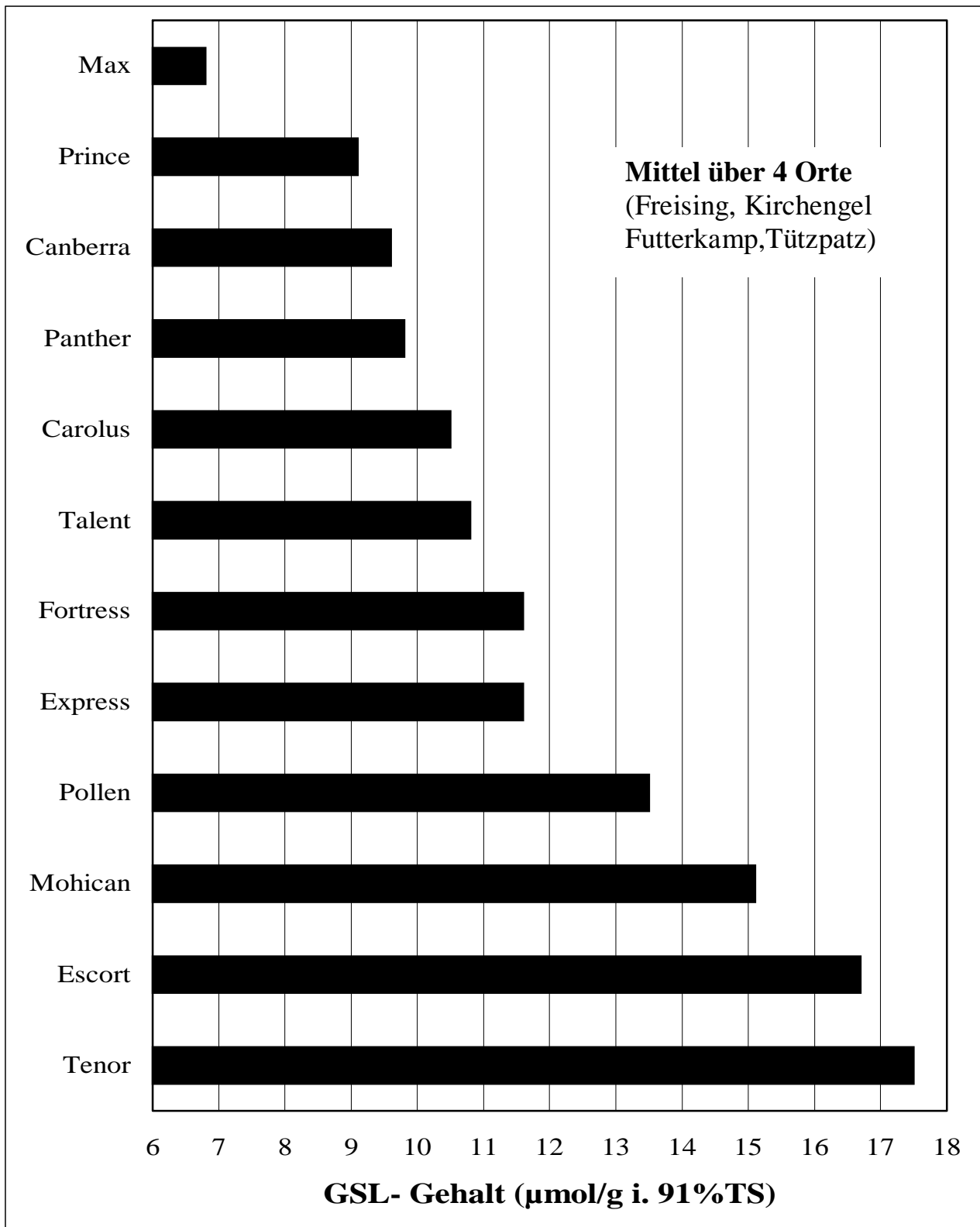


Abb. 4: Glucosinolatgehalte der Sorten im Bundes-/EU-Sortenversuch Winterraps im Jahr 2000; Mittel über 4 Standorte
Glucosinolate contents of the varieties in the Federal/EU variety trials for winter rapeseed in the year 2000; average over 4 locations



**Abb. 5: Glucosinolatgehalte der Sorten im Bundes-/EU-Sortenversuch
Winterraps im Jahr 2001; Mittel über 4 Standorte**
*Glucosinolate contents of the varieties in the Federal/EU variety trials for
winter rapeseed in the year 2001; average over 4 locations*

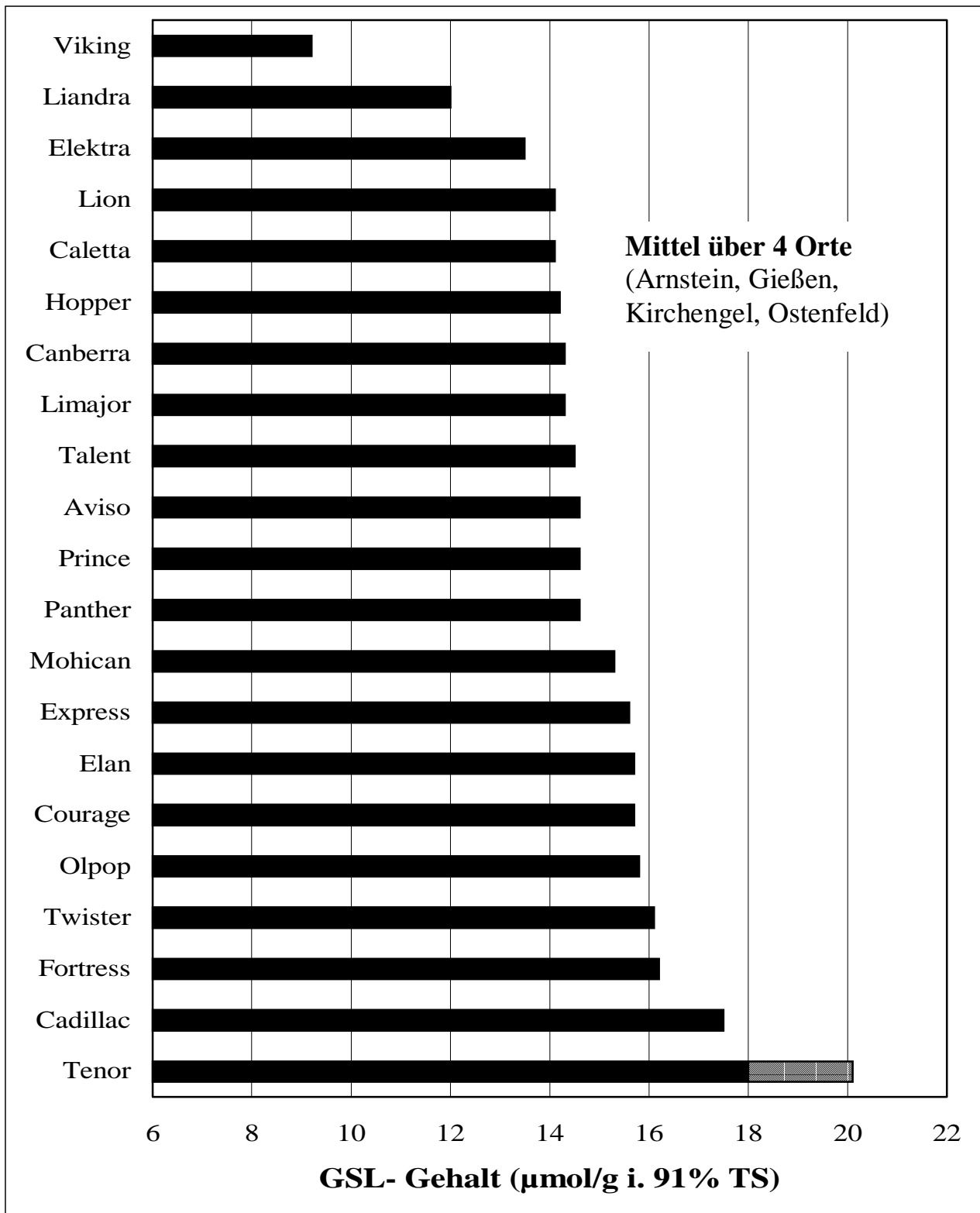


Abb. 6: Glucosinolatgehalte der Sorten im Bundes-/EU-Sortenversuch Winterraps im Jahr 2002; Mittel über 4 Standorte
Glucosinolate contents of the varieties in the Federal/EU variety trials for winter rapeseed in the year 2002; average over 4 locations

Zenith, Duell, Homer, Prince und Panther als Sorten mit sehr niedrigem GSL-Niveau. Allerdings waren mit Spirit und Elite auch Sorten mit GSL-Gehalten deutlich über 18 $\mu\text{mol/g}$ vorhanden. Mit Consort befand sich eine Sorte im 1. Prüfungsjahr des EU-Sortenversuches, welche mit einem GSL-Niveau über 25 $\mu\text{mol/g}$ nicht mehr als 00-Rapssorte angesehen werden kann. Bei den Sorten Consort, Elite und Spirit handelt es sich um mit dem Ogura-Hybridssystem gezüchtete Sorten, die genetisch bedingt höhere GSL-Gehalte aufweisen (SAUERMAN und GRONOW, 2001).

Auch in den Versuchsjahren 2000/2001 und 2001/2002 waren die Unterschiede zwischen den Sorten mit maximal 11 $\mu\text{mol/g}$ noch beträchtlich. Das Jahr 2001 zeichnete sich gegenüber den anderen Jahren durch ein um etwa 2 bis 3 $\mu\text{mol/g}$ niedrigeres GSL-Niveau aus (Abbildung 5). Der mit Abstand niedrigste GSL-Gehalt von 6,8 $\mu\text{mol/g}$ wurde für die Sorte Max festgestellt. Als besonders glucosinolatarm erwiesen sich auch Prince, Canberra und Panther, die ein GSL-Niveau von unter 10 $\mu\text{mol/g}$ erreichten. Den höchsten GSL-Gehalt hatte mit 17,6 $\mu\text{mol/g}$ die Sorte Tenor. Der Wert von 18 $\mu\text{mol/g}$ wurde 2001 von keiner der geprüften Sorten überschritten. Auch im BSV/EUV des Jahres 2002 wies die Sorte Tenor mit über 20 $\mu\text{mol/g}$ den höchsten GSL-Gehalt des Sortimentes auf (Abbildung 6). Der weitaus größte Teil der Sorten lag auf einem mittleren GSL-Niveau von 14 bis 16 $\mu\text{mol/g}$. Als Sorte mit dem niedrigsten GSL-Gehalt von etwa 9 $\mu\text{mol/g}$ zeichnete sich Viking aus.

4.1.3 Glucosinolatgehalte in Z-Saatgut

Beim 2-ortigen Kontrollanbau des Z-Saatgutsortimentes wurden im Durchschnitt am Standort Gülzow etwa 2 $\mu\text{mol/g}$ höhere GSL-Werte ermittelt als in Futterkamp. In den Jahren 2001 und 2002 lag das GSL-Niveau im Mittel über beide Orte und alle Z-Saatgutpartien mit 12,8 bzw. 12,6 $\mu\text{mol/g}$ etwa gleich hoch. Das durch Auswinterungsschäden und Taubenfraß stark reduzierte Sortiment des Jahres 2003 wies durchschnittlich 2 $\mu\text{mol/g}$ höhere GSL-Gehalte auf.

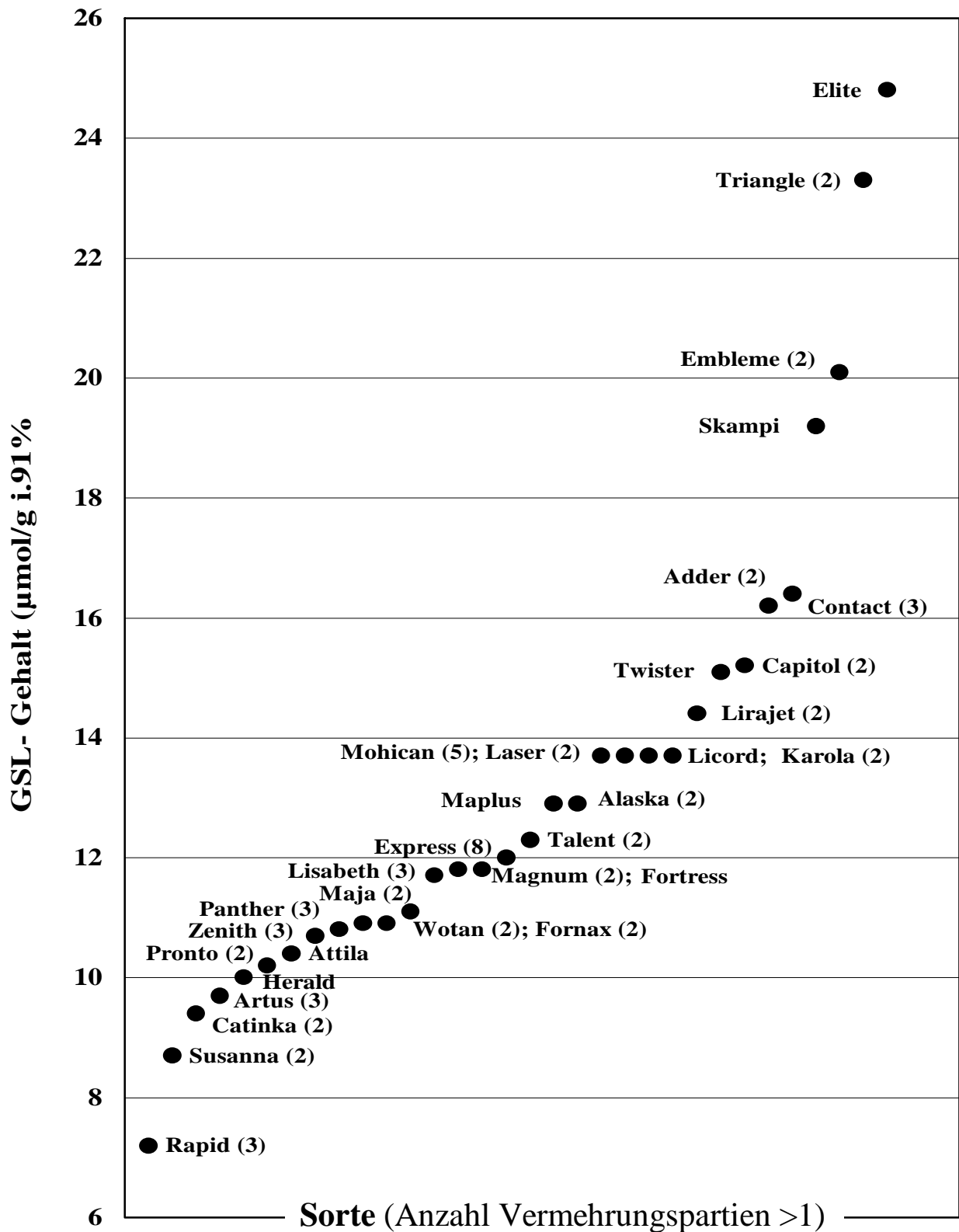
Die Schwankungsbreite zwischen den Rapssorten war im Erntejahr 2001 mit annähernd 18 $\mu\text{mol/g}$ besonders hoch (Abbildung 7). Dargestellt sind die 2-ortigen Mittelwerte für die jeweilige Anzahl an Vermehrungspartien. Die Spannweite reichte von etwa 7 $\mu\text{mol/g}$ für die Sorte Rapid bis zu annähernd 25 $\mu\text{mol/g}$ für die Sorte Elite. Neben Rapid (Mittel aus drei verschiedenen Z-Saatgutpartien) erwiesen sich die Sor-

ten Susanna, Catinka und Artus mit Gehalten unter 10 $\mu\text{mol/g}$ als besonders glucosinolatarm. Sehr hohe GSL-Gehalte über 18 $\mu\text{mol/g}$ wurden für die Sorten Triangle, Embleme und Skampi festgestellt. Die meisten der wirtschaftlich bedeutenden Sorten besaßen GSL-Gehalte im Bereich von etwa 9 bis 14 $\mu\text{mol/g}$. Für die Sorte Express wurde im Mittel von 8 Vermehrungspartien ein GSL-Gehalt von 12 $\mu\text{mol/g}$ errechnet.

In den beiden Folgejahren lagen die GSL-Gehalte für die untersuchten Z-Saatgutpartien wesentlich dichter zusammen (Abbildung 8 und 9). Im Anbaujahr 2002 betrug die Spannweite zwischen den Sorten nur 8 $\mu\text{mol/g}$ und keine Sorte überschritt 18 $\mu\text{mol/g}$. Auffällig ist allerdings die in einigen Positionen geänderte Rangfolge der Sorten. So befinden sich z.B. die Sorten Triangle und Embleme, die im Vorjahr Werte über 20 bzw. 23 $\mu\text{mol/g}$ erreichten, jetzt im unteren bzw. mittleren GSL- Wertebereich. Die glucosinolatärmste Sorte des Sortiments 2002 war die +0-Sorte Maplus, deren Bedeutung in der Erzeugung von erucasäurereichem Rapsöl liegt. Im Jahr 2003 erwiesen sich die Sorten Baldur, Viking, Ella und Mendel als besonders glucosinolatarm. Hohe GSL-Gehalte im Bereich von 17 bis 18 $\mu\text{mol/g}$ hatten Tenor, Adder und Escort. Die Sorte Embleme erreichte mit 22 $\mu\text{mol/g}$ im Mittel von 3 Z-Saatgutpartien den mit Abstand höchsten GSL-Gehalt und bestätigte damit die schlechte Qualitätseinstufung des Jahres 2001.

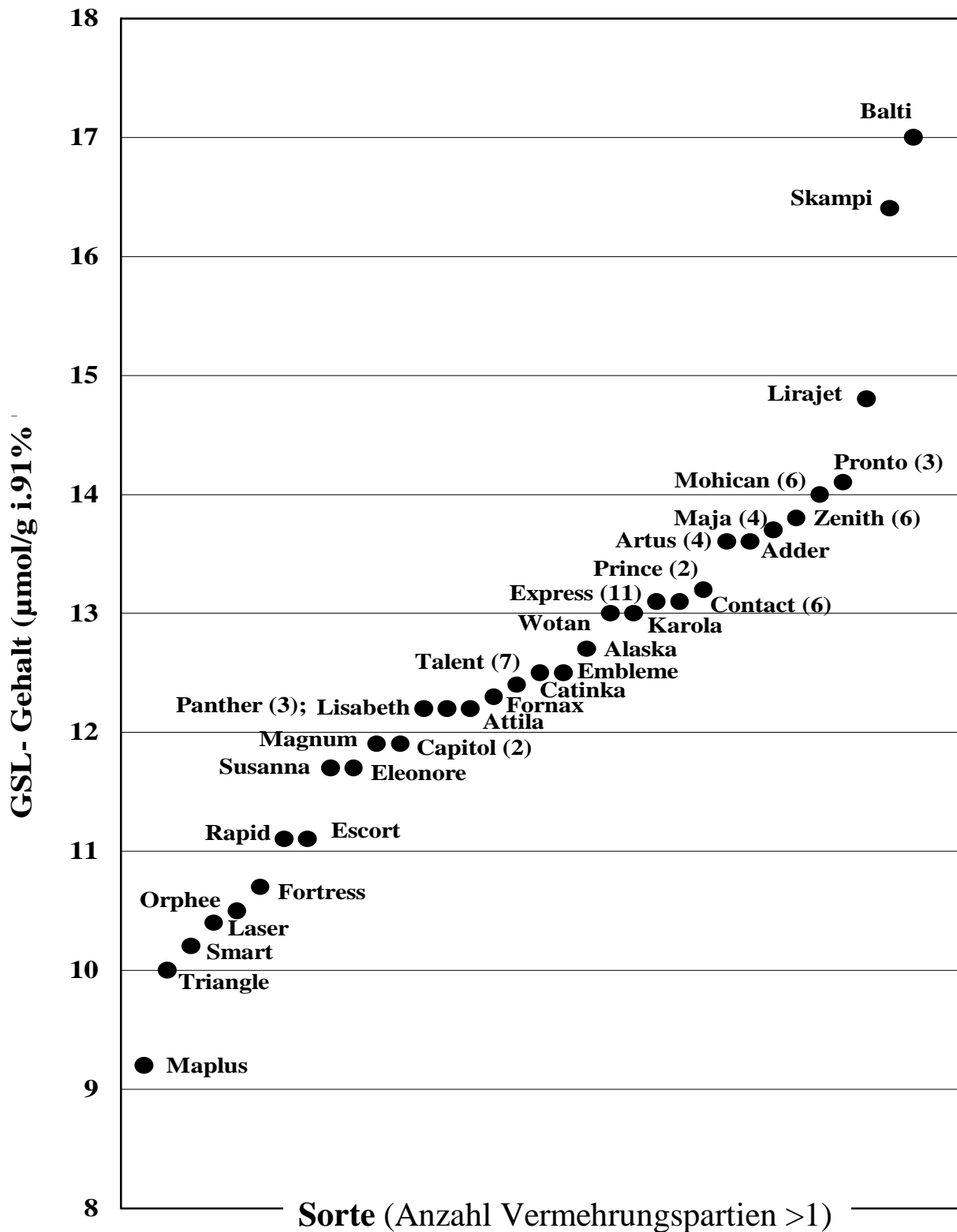
Bei Betrachtung der GSL-Gehalte von Z-Saatgutpartien derselben Sorte zeigte sich, dass die Streuungen um das Sortenmittel häufig relativ gering waren. Bei einzelnen Sorten traten jedoch auch größere Unterschiede zwischen verschiedenen Vermehrungspartien auf. Dies betraf besonders im Erntejahr 2002 die Sorten Talent, Express, Zenith und Mohican, bei denen die Spannweite im GSL-Bereich von 7 bis 9 $\mu\text{mol/g}$ lag. Beispielsweise reichten die GSL-Gehalte von 11 untersuchten Z-Saatgutpartien der Sorte Express von 9,4 bis zu 18,1 $\mu\text{mol/g}$. Die Spannweite zwischen den Express-Vermehrungspartien betrug in diesem Fall 8,7 $\mu\text{mol/g}$.

Der Anteil der Z-Saatgutpartien, bei deren Ernte an mindestens einem Standort ein GSL-Gehalt von 18 $\mu\text{mol/g}$ erreicht bzw. überschritten wurde, lag in allen drei Jahren bei etwa 10%. Die betreffenden Partien stammten allerdings überwiegend von Sorten mit geringer Anbaubedeutung.



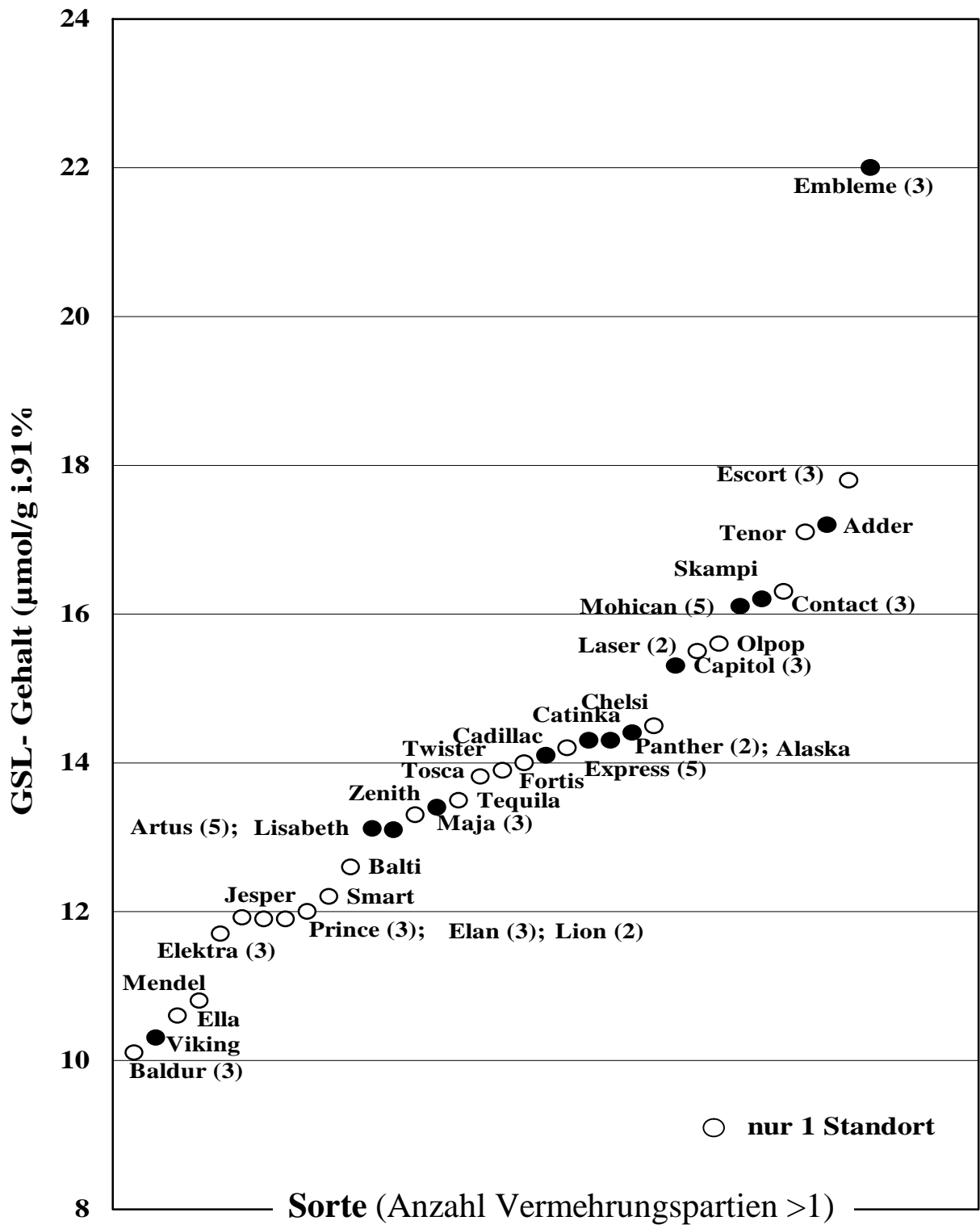
**Abb. 7: Glucosinolatgehalte von Z-Saatgut handelsüblicher Winter-
rapssorten im Jahr 2000; Analyse an der Ernte 2001**

*Glucosinolate contents of certified winter rapeseed varieties usual in
trade in the year 2000; analysis of harvested seeds in 2001*



**Abb. 8: Glucosinolatgehalte von Z-Saatgut handelsüblicher Winter-
rapssorten im Jahr 2001; Analyse an der Ernte 2002**

*Glucosinolate contents of certified winter rapeseed varieties usual in
trade in the year 2001; analysis of harvested seeds in 2002*



**Abb. 9: Glucosinolatgehalte von Z-Saatgut handelsüblicher Winter-
rapssorten im Jahr 2002; Analyse an der Ernte 2003**

*Glucosinolate contents of certified winter rapeseed varieties usual in
trade in the year 2002; analysis of harvested seeds in 2002*

4.2 Glucosinolatgehalte in Rapssaat-Handelspartien

Die Ergebnisse der GSL-Untersuchung von Raps-Erntepartien sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Danach schwankte der GSL-Gehalt von Raps aus deutscher Erzeugung in den Jahren 2000 bis 2002 im Mittel zwischen 12,7 und 14,5 $\mu\text{mol/g}$. Angesichts der hohen Probenzahlen und der über alle Bundesländer verteilten Probenahmen (s. Abbildung 1) kann das Ergebnis der Ernteerhebungen als repräsentativ für den deutschen Rapsanbau gelten. Das im Vergleich zu früheren Ernteerhebungen niedrigere GSL-Niveau zeugt von einer sehr guten 00-Qualität des deutschen Rapses. Das erreichte GSL-Niveau lag damit im Durchschnitt nur noch etwa 2 bis 3 $\mu\text{mol/g}$ über den Werten für Canola-Handelsware. Allerdings waren zwischen den einzelnen Erntepartien große Unterschiede festzustellen. Die Spannweite der GSL-Gehalte betrug in allen drei Erntejahren etwa 25 bis 30 $\mu\text{mol/g}$ und die maximalen Werte lagen bei 30 bis 35 $\mu\text{mol/g}$.

Tab. 6: Glucosinolatgehalt von Raps aus deutscher Produktion (Proben des ländlichen Erfassungshandels, Ernte 2000 bis 2002)

Glucosinolate content of rapeseed grown in Germany (samples taken from agricultural trade, harvest 2000 - 2002)

| Erntejahr | Anzahl Proben | GSL-Gehalt ($\mu\text{mol/g}$ i. 91 % TS) | | Anteil Proben (%) | |
|-----------|---------------|---|------------|------------------------|------------------------|
| | | Mittelwert \pm s | Spannweite | > 18 $\mu\text{mol/g}$ | > 25 $\mu\text{mol/g}$ |
| 2000 | 605 | 14,5 \pm 3,8 | 0,5 – 30,6 | 15,2 | 1,2 |
| 2001 | 319 | 12,9 \pm 4,3 | 4,0 – 36,0 | 8,8 | 2,5 |
| 2002 | 641 | 12,7 \pm 3,4 | 2,7 – 28,3 | 6,4 | 0,3 |

Als Ursache für die große Streuung der GSL-Gehalte in Ernteproben kommen außer der Genetik der Sorten eine Reihe von Umwelteinflüssen in Frage. Neben fruchtfolgebeförderndem Durchwuchs von alten glucosinolatreichen Sorten – dieser Einfluss war in den letzten Jahren stark rückläufig – sind besonders die Schwefelversorgung des Standortes (S-Düngung, S-Deposition, S-Versorgung über Grundwasser) sowie Einflüsse der Jahreswitterung zu nennen.

Aus der Häufigkeitsverteilung der GSL-Gehalte von Erntepartien ist ersichtlich, dass der EU-Grenzwert von 25 $\mu\text{mol/g}$ nur von wenigen Proben überschritten wurde (Abbildung 10). Wird allerdings der kanadische Canola-Grenzwert von 18 $\mu\text{mol/g}$

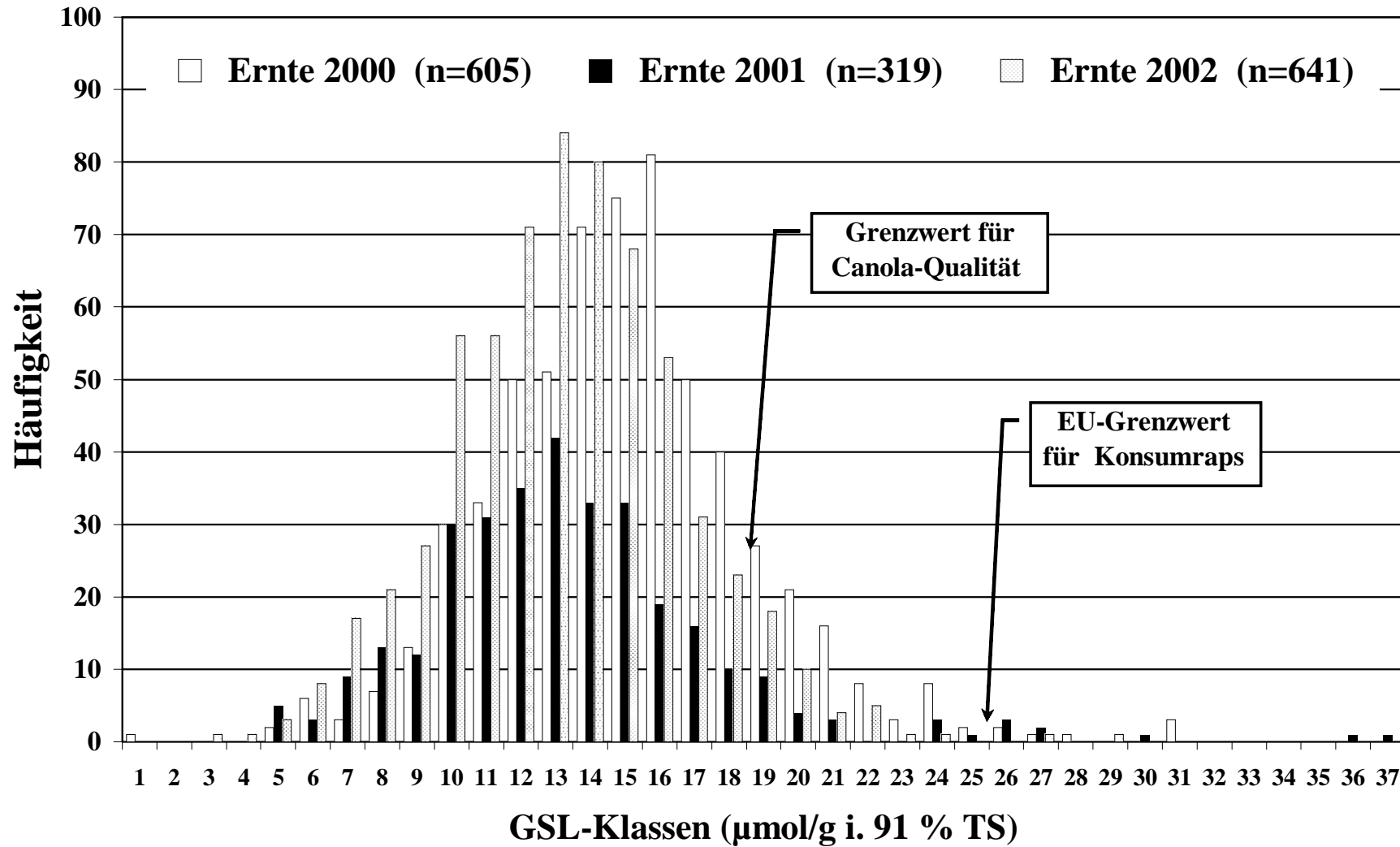


Abb. 10: Verteilung der Glucosinolatgehalte von Konsumraps in 1 μmol -Klassen (Proben des ländlichen Erfassungshandels, Ernte 2000 bis 2002)

Distribution of the glucosinolate contents of rapeseed for consumption, graduated in 1 μmol classes (samples taken from agricultural trade, harvest 2000 - 2002)

zugrunde gelegt, so erfüllten in den letzten drei Jahren 15,2 %, 8,8 % bzw. 6,4 % der Partien diesen Qualitätsanspruch nicht (Tabelle 6).

Für etwa 60 % der vom örtlichen Erfassungshandel eingesandten Erntemuster lagen Angaben zur Rapsorte vor. Von diesen insgesamt 922 Proben entfiel etwa ein Drittel allein auf die Sorte Express. Eine größere Verbreitung hatten auch Sorten wie Mohican, Zenith, Artus, Lirajet und Talent. Abbildung 11 zeigt die GSL-Gehalte der in den Jahren 2000 bis 2002 am häufigsten genannten Sorten. Dargestellt sind die adjustierten Mittelwerte für die Sorten mit ihren Vertrauensintervallen für paarweise Vergleiche. Die Schwankungsbreite der GSL-Gehalte reichte von 9,6 $\mu\text{mol/g}$ für die Sorte Rapid bis zu 17,0 $\mu\text{mol/g}$ für Licord. Die Sortenreihenfolge entsprach im Wesentlichen der Rangfolge, die bei der mehrjährigen Auswertung der GSL-Gehalte in den Landessortenversuchen ermittelt worden war. Zwischen einzelnen Sorten bestanden signifikante Unterschiede. Insgesamt konnte 20 % der Gesamtvariation auf den Faktor Sorte zurückgeführt werden. Der weitaus größte Teil der Gesamtvarianz von 74 % entfällt auf die Summe sonstiger Einflussgrößen wie Standort, Witterung u.a. (MICHEL, 2004).

Weitere Untersuchungsmuster stammten direkt aus Lieferungen von größeren Raps-Handelspartien an inländische Ölmühlen (s. Abbildung 2). Bei 60 bis 75 % dieser Proben handelte es sich nach Angaben der Ölmühlen um Raps aus deutscher Erzeugung. Der Anteil der aus Importpartien stammenden Proben lag bei 16 bis 25 % und stimmt damit in der Größenordnung mit der tatsächlich in Deutschland verarbeiteten Menge an Importraps überein (REUTER, 2003). Die Importpartien kamen hauptsächlich aus Frankreich, weiteren EU-Ländern, Tschechien und anderen ost- bzw. südosteuropäischen Staaten. Im Winterhalbjahr 2001/2002 wurden in einigen norddeutschen Ölmühlen größere Mengen an australischem Sommerraps verarbeitet.

Die Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse in Tabelle 7 zeigt, dass die deutschen Ölmühlen im Zeitraum IV/2000 bis II/2003 Raps mit durchschnittlichen GSL-Gehalten von etwa 12 bis 15 $\mu\text{mol/g}$ verarbeitet haben. Die Warenanlieferungen aus Deutschland zeichneten sich durch eine vergleichsweise einheitliche Qualität aus, wobei die Spannweite der GSL-Gehalte mit 14 bis 23 $\mu\text{mol/g}$ deutlich geringer war als bei den Raps-Erntepartien (vgl. Tabelle 6). Dies kann durch die Vereinigung vieler kleinerer Erntepartien zu großen Handelspartien erklärt werden. Dabei werden Partien mit extremen GSL-Gehalten in der Regel mit Ware mittlerer Qualität gemischt, so dass in den Anlieferungen aus deutscher Erzeugung nur selten ungewöhn-

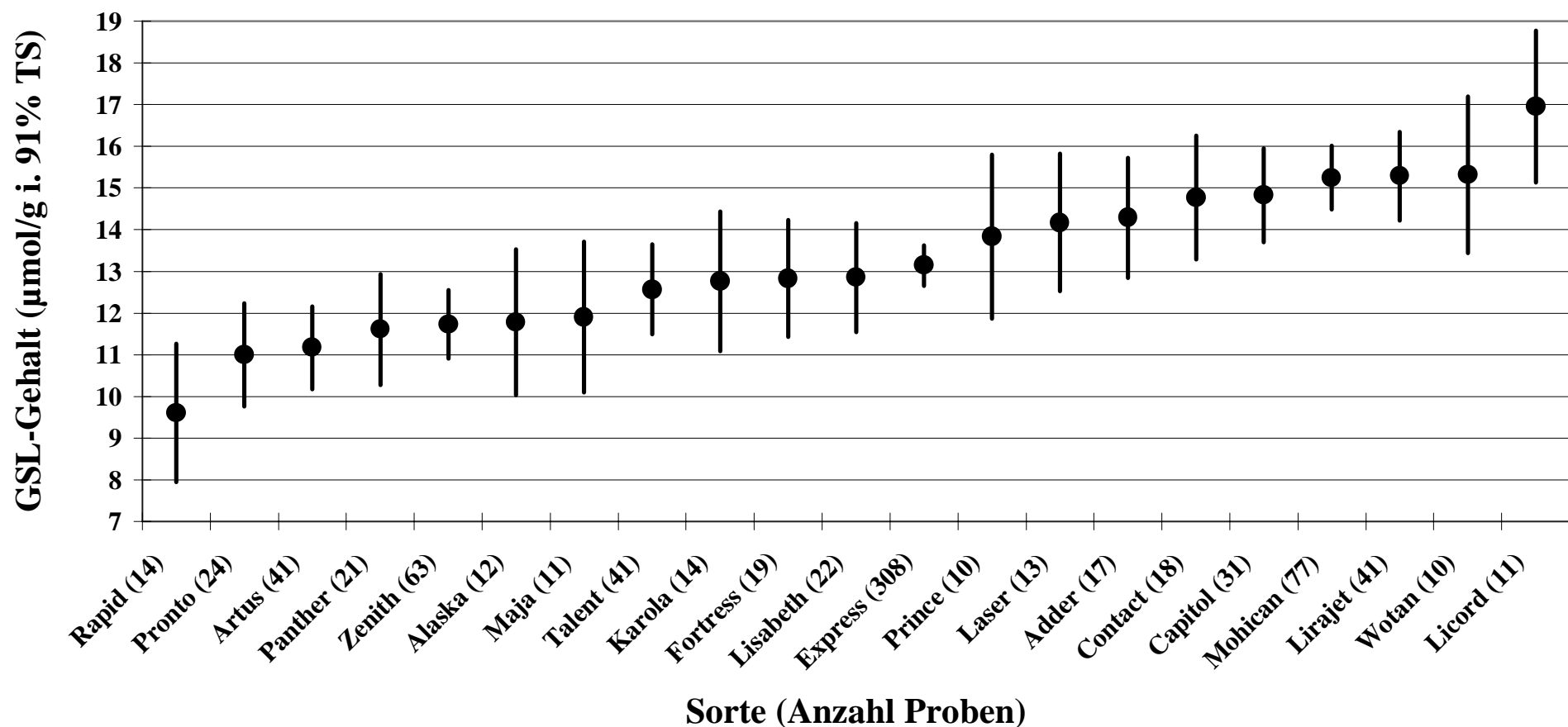


Abb. 11: Glucosinolatgehalte und Vertrauensintervall (90 %) von Winterrapssorten – adjustierte Mittelwerte (Proben des ländlichen Erfassungshandels, 2000 bis 2002)

Glucosinolate contents and confidence interval (90 %) of winter rapeseed varieties – adjusted means (samples taken from agricultural trade, 2000 – 2002)

Tab. 7: Glucosinolatgehalt von Raps-Handelspartien aus deutschen Ölmühlen (deutscher Raps und importierte Ware, 2000 bis 2003)

Glucosinolate content of commercial rapeseed loads originating from German oil mills (German rapeseed and imported seeds, 2000 - 2003)

| Zeitraum | Probenherkunft | Probenumfang | | GSL-Gehalt ($\mu\text{mol/g}$ i. 91 % TS) | | Anteil Proben (%) | |
|-----------|---------------------------|--------------|------------|--|-----------|------------------------|------------------------|
| | | Anzahl | Anteil (%) | Mittelwert \pm s | von – bis | > 18 $\mu\text{mol/g}$ | > 25 $\mu\text{mol/g}$ |
| 2000/2001 | | 409 | 100 | 12,6 \pm 3,5 | 4 – 28 | 3,4 | 0,2 |
| davon | Deutschland | 269 | 65,8 | 13,3 \pm 2,1 | 5 – 28 | 3 | 0,4 |
| | Frankreich | 26 | 6,4 | 15,7 \pm 1,8 | 13 – 20 | 11 | 0 |
| | Australien | 37 | 9,0 | 6,1 \pm 1,3 | 4 – 10 | 0 | 0 |
| | Tschechien | 24 | 5,9 | 13,9 \pm 3,0 | 9 – 20 | 12 | 0 |
| | Mischungen / ohne Angabe | 53 | 12,9 | 11,4 \pm 2,4 | 6 – 24 | 4 | 0 |
| 2001/2002 | | 697 | 100 | 12,8 \pm 3,9 | 4 – 60 | 4,3 | 1,4 |
| davon | Deutschland | 517 | 74,2 | 12,2 \pm 2,4 | 4 – 23 | 1 | 0 |
| | EU ("EU", Ö, DK, B) | 8 | 1,1 | 12,2 \pm 1,9 | 8 – 14 | 0 | 0 |
| | Frankreich | 19 | 2,7 | 15,9 \pm 2,9 | 12 – 22 | 26 | 0 |
| | Tschechien | 65 | 9,3 | 14,1 \pm 4,3 | 8 – 31 | 9 | 3 |
| | sonst. Ost-/Südost-Europa | 16 | 2,3 | 14,1 \pm 2,8 | 9 – 19 | 0 | 0 |
| | Ukraine | 5 | 0,7 | 36,7 \pm 6,0 | 29 – 45 | 100 | 100 |
| | Mischungen / ohne Angabe | 67 | 9,6 | 13,4 \pm 6,6 | 4 – 60 | 8 | 3 |
| 2002/2003 | | 756 | 100 | 14,8 \pm 2,6 | 9 – 35 | 8,5 | 0,4 |
| davon | Deutschland | 440 | 58,2 | 14,3 \pm 2,2 | 9 – 23 | 5 | 0 |
| | EU ("EU", Ö, DK) | 90 | 11,9 | 14,8 \pm 2,0 | 10 – 20 | 3 | 0 |
| | Frankreich | 73 | 9,7 | 16,2 \pm 2,2 | 12 – 22 | 20 | 0 |
| | Belgien | 4 | 0,5 | 24,4 \pm 11,7 | 13 – 35 | 50 | 50 |
| | Tschechien | 27 | 3,6 | 14,6 \pm 2,9 | 10 – 23 | 11 | 0 |
| | sonst. Ost-/Südost-Europa | 8 | 1,0 | 14,9 \pm 2,8 | 10 – 18 | 25 | 0 |
| | Mischungen / ohne Angabe | 114 | 15,1 | 15,3 \pm 2,6 | 11 – 29 | 12 | 1 |

lich niedrige oder besonders hohe GSL-Gehalte gefunden werden.

Bei importierten Rapssaaten zeigte sich häufig ein differenziertes Bild (Tabelle 7). Der GSL-Gehalt von Rapslieferungen aus Frankreich lag mit durchschnittlich 16 $\mu\text{mol/g}$ regelmäßig um etwa 2 bis 3 $\mu\text{mol/g}$ über dem der deutschen Ware. Der in deutschen Ölmühlen verarbeitete französische Raps wies damit ein leicht höheres GSL-Niveau auf, als die Ernteerhebungen der CETIOM für die betreffenden Jahre ergeben hatten (LE DILOSQUER UND MERRIEN, 2003). Die Importware aus Australien erwies sich dagegen als äußerst glucosinolatarm. Mit einem mittleren GSL-Gehalt von 6 $\mu\text{mol/g}$ und maximalen Werten von 10 $\mu\text{mol/g}$ wurde sogar die gegenwärtige Canola-Qualität deutlich unterboten. Tschechischer Raps lag im Durchschnitt der drei Jahre etwa 1 $\mu\text{mol/g}$ über dem deutschen GSL-Niveau, wobei vereinzelt auch Partien mit GSL-Gehalten oberhalb von 25 $\mu\text{mol/g}$ beobachtet wurden.

Auffällig hohe GSL-Gehalte wurden an Raps aus der Ukraine festgestellt. Die untersuchten Partien erreichten mit durchschnittlich fast 37 $\mu\text{mol/g}$ und einer Spanne von 29 bis 45 $\mu\text{mol/g}$ in keinem Fall 00-Qualität. Die über baltische Häfen nach Deutschland verschiffte ukrainische Ware enthielt hohe Anteile an Fremdbesatz, der bei der HPLC-Analyse anhand des rapsfremden Glucosinolates Sinalbin als Ackersenf identifiziert werden konnte. Das charakteristische GSL-Spektrum von Ackersenfsamen ermöglicht die Verfolgung derart verunreinigter Rapspartien über verschiedene Handelsstufen hinweg bis zu den Verarbeitungsprodukten.

Bei der Untersuchung von Warenlieferungen an einzelne Ölmühlen zeigte sich, dass alle Ölmühlen Rapssaaten mit stark schwankenden GSL-Gehalten verarbeitet haben. Im Durchschnitt lagen die GSL-Gehalte aber in allen Betrieben im Bereich von 12,5 bis 15 $\mu\text{mol/g}$. Es gab keine signifikanten Unterschiede zwischen den Wareneingängen in den einzelnen Ölmühlen (Abbildung 12).

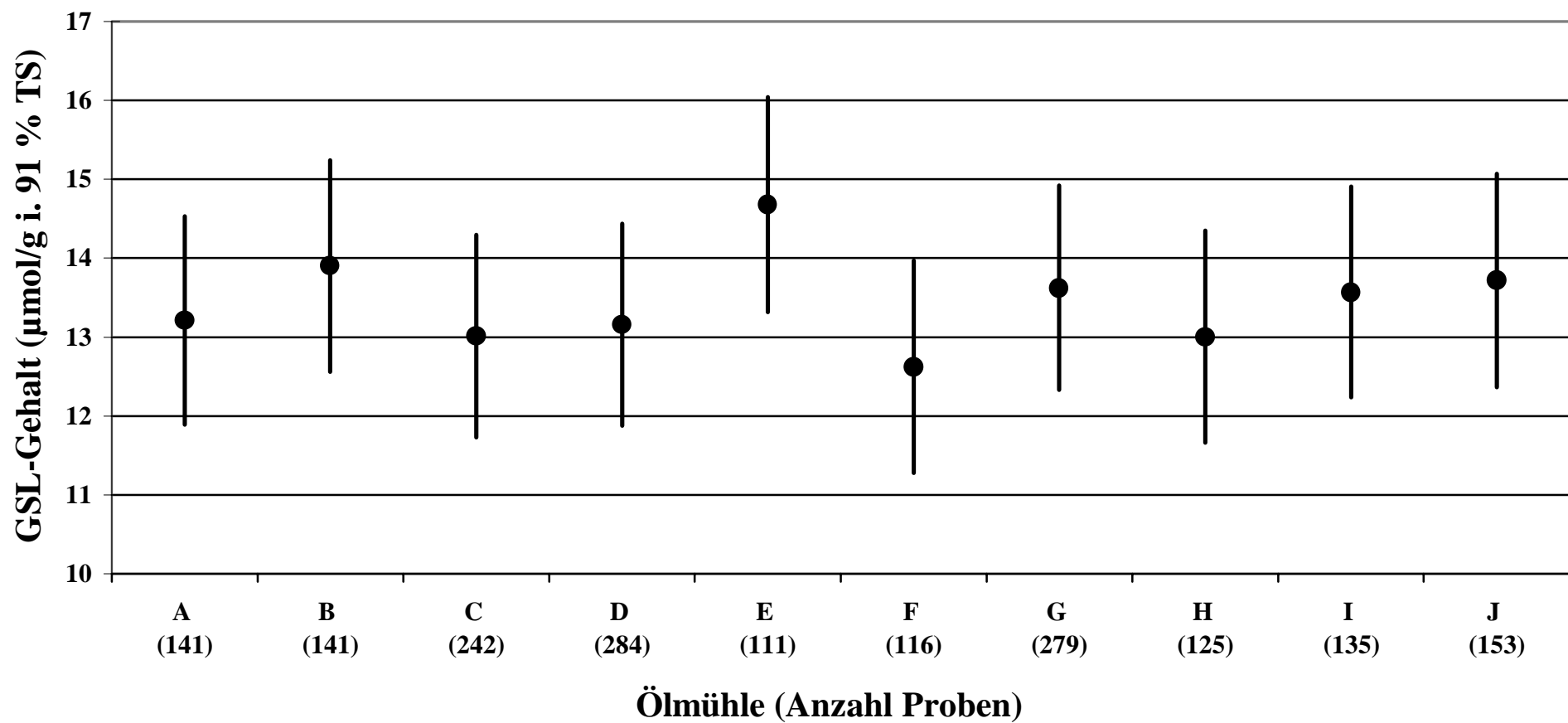


Abb. 12: Glucosinolatgehalte und Vertrauensintervall (90%) von in deutschen Ölmühlen verarbeiteten Rapssaaten – adjustierte Mittelwerte (Proben aus Warenlieferungen an Ölmühlen, 2000 bis 2003)
Glucosinolate contents and confidence interval (90 %) of rapeseed that was processed in German oil mills (samples collected from supplies to oil mills, 2000 – 2003)

4.3 Glucosinolatgehalte in Rapsverarbeitungsprodukten

4.3.1 Glucosinolatgehalte in Rapsextraktionsschrot

Die Untersuchung von jährlich rund 200 Rapsschroten aus 10 industriellen Ölmühlen ergab mittlere GSL-Gehalte von 7 bis 10 $\mu\text{mol/g}$ (Tabelle 8). In einzelnen Schrotproben lagen die niedrigsten Werte bei 0 bis 2 $\mu\text{mol/g}$, im Maximum wurden Gehalte bis zu 20 $\mu\text{mol/g}$ erreicht. Im Durchschnitt errechnete sich für RES aus den großen deutschen Ölmühlen ein GSL-Niveau von etwa 8 $\mu\text{mol/g}$. In der Häufigkeitsverteilung aller ermittelten GSL-Gehalte (Abbildung 13) fällt im ersten Untersuchungsjahr 2000/2001 eine große Anzahl von Proben mit sehr geringen GSL-Gehalten auf. Hierbei handelte es sich hauptsächlich um Schrote aus Ölmühlen, die in der betreffenden Zeit häufig australischen Sommerraps mit durchschnittlichen GSL-Gehalten von 6 $\mu\text{mol/g}$ verarbeitet hatten (vgl. Tabelle 7).

Tab. 8: Glucosinolatgehalte von Rapsextraktionsschroten aus deutscher Erzeugung (Proben aus 10 deutschen Ölmühlen, IV/2000 bis II/2003)

Glucosinolate contents of rapeseed meals of German origin (samples taken from 10 German oil mills, IV/2000 – II/2003)

| Zeitraum | Anzahl Proben | GSL-Gehalt ($\mu\text{mol/g}$ i. TS) – HPLC | |
|-----------|---------------|--|------------|
| | | Mittelwert \pm s | Spannweite |
| 2000/2001 | 239 | 7,0 \pm 4,1 | 1 – 18 |
| 2001/2002 | 209 | 10,3 \pm 3,8 | 2 – 20 |
| 2002/2003 | 189 | 7,6 \pm 3,3 | 1 – 17 |
| 2000/2003 | 637 | 8,3 \pm 4,0 | 1 – 20 |

Insgesamt zeichnet sich deutsches Rapsschrot damit durch eine gute Qualität aus. Dennoch zeigte sich, dass zwischen den einzelnen Ölmühlen teilweise gravierende Unterschiede im GSL-Gehalt der hergestellten Schrote bestanden. Während drei Ölmühlen RES mit sehr niedrigen GSL-Gehalten im Bereich von 2 bis 6 $\mu\text{mol/g}$ produzierten und die meisten Betriebe mittlere Qualitäten mit 8 bis 11 $\mu\text{mol/g}$ herstellten, gab es eine Ölmühle, deren Schrote durchschnittliche GSL-Gehalte von 14 bis 15 $\mu\text{mol/g}$ aufwiesen (Tabelle 9). Diese Rangfolge blieb im Verlauf der drei Untersuchungsjahre nahezu die gleiche, d.h. die erreichten Qualitäten waren für die einzelnen Ölmühlen über einen längeren Zeitraum typisch. Lediglich bei der Ölmühle J war ein Rückgang der mittleren GSL-Gehalte von 17 auf 11 $\mu\text{mol/g}$ zu verzeichnen. Die Darstellung der adjustierten Mittelwerte sowie der 90%-Vertrauensintervalle für die

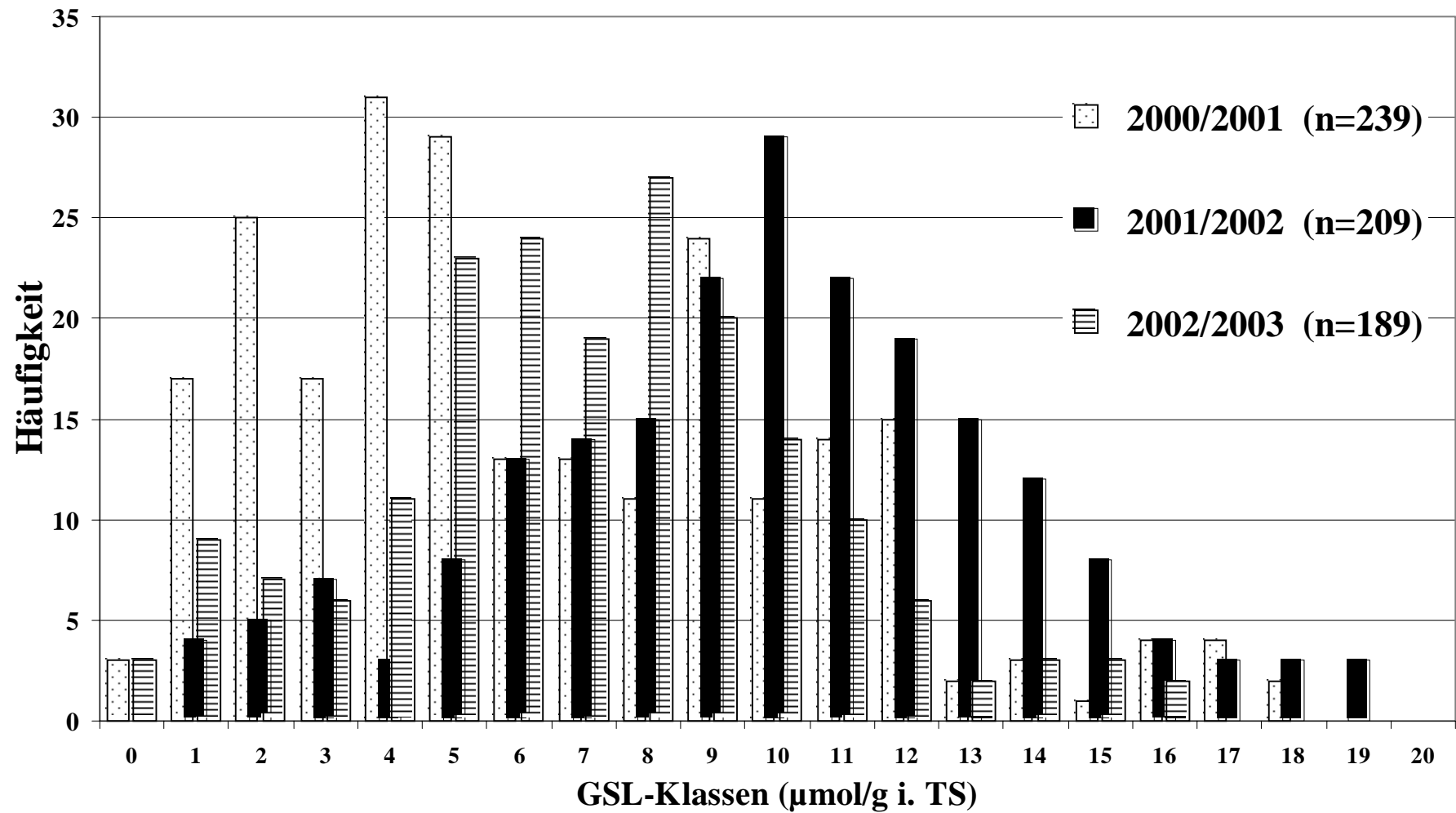


Abb. 13: Verteilung der Glucosinolatgehalte von Rapsextraktionsschrot in 1 µmol-Klassen (Proben aus 10 deutschen Ölmühlen, IV/2000 bis II/2003)

Distribution of the glucosinolate contents of rapeseed meal, graduated in 1 µmol classes (samples taken from 10 German oil mills, IV/2000 – II/2003)

Tab. 9: Glucosinolatgehalte von Rapsextraktionsschroten aus 10 deutschen Ölmühlen (IV/2000 bis II/2003)

Glucosinolate contents of rapeseed meals sampled in 10 German oil mills (IV/2000 – II/2003)

| Ölmühle | Anzahl Proben | | | | GSL-Gehalt ($\mu\text{mol/g}$ i. TS) – HPLC | | | | | | | |
|---------|---------------|-------|-------|---------------|--|---------|------------|---------|------------|---------|------------|--|
| | 00/01 | 01/02 | 02/03 | Summe 3 Jahre | 2000/2001 | | 2001/2002 | | 2002/2003 | | 2000/2003 | |
| | | | | | Mittelwert | von-bis | Mittelwert | von-bis | Mittelwert | von-bis | Mittelwert | |
| A | 48 | 15 | 17 | 80 | 2,2 | 1 – 5 | 3,8 | 2 – 17 | 2,0 | 1 – 4 | 2,5 | |
| B | 20 | 14 | 6 | 40 | 5,1 | 2 – 8 | 5,9 | 3 – 10 | 2,0 | 1 – 4 | 4,9 | |
| C | 42 | 29 | 27 | 98 | 5,6 | 3 – 10 | 7,5 | 5 – 14 | 5,9 | 4 – 10 | 6,2 | |
| D | 50 | 25 | 29 | 104 | 6,3 | 2 – 12 | 12,2 | 7 – 17 | 9,0 | 4 – 15 | 8,5 | |
| E | 9 | 14 | 9 | 32 | 9,2 | 6 – 12 | 9,1 | 7 – 13 | 6,6 | 5 – 8 | 8,5 | |
| F | 8 | 14 | 8 | 30 | 10,0 | 8 – 12 | 10,0 | 5 – 13 | 9,2 | 9 – 11 | 9,8 | |
| G | 30 | 50 | 41 | 121 | 10,9 | 7 – 14 | 11,2 | 8 – 18 | 8,8 | 5 – 17 | 10,3 | |
| H | 11 | 15 | 19 | 45 | 11,2 | 7 – 15 | 12,5 | 6 – 17 | 9,0 | 6 – 12 | 10,7 | |
| I | 12 | 15 | 19 | 46 | 11,5 | 8 – 18 | 12,3 | 9 – 15 | 7,4 | 6 – 11 | 10,1 | |
| J | 9 | 18 | 14 | 41 | 17,1 | 16 – 18 | 15,7 | 12 – 20 | 10,9 | 9 – 15 | 14,4 | |
| A-J | 239 | 209 | 189 | 637 | 7,0 | 1 – 18 | 10,3 | 2 – 20 | 7,6 | 1 – 17 | 8,3 | |

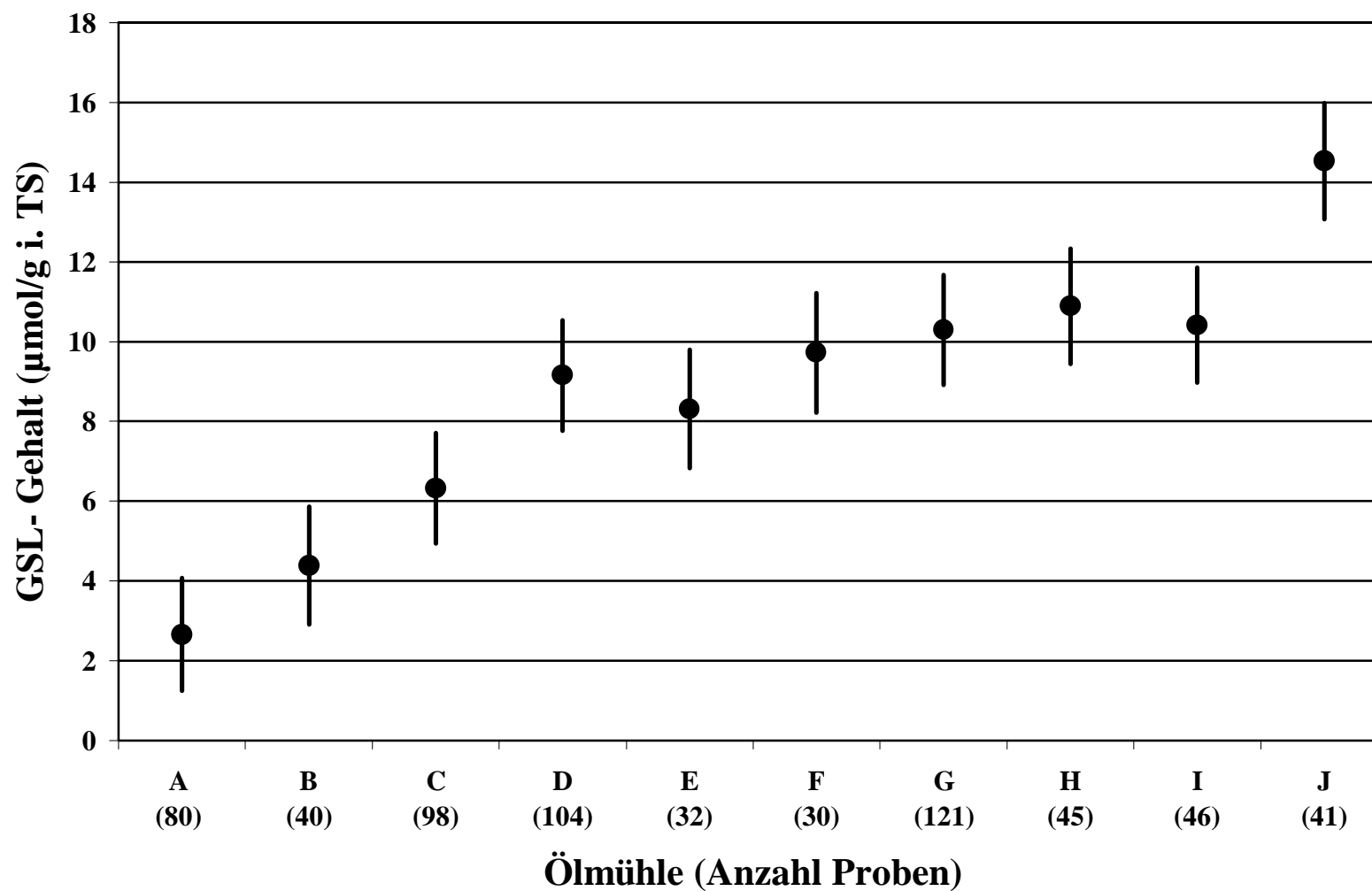


Abb. 14: Glucosinolatgehalte und Vertrauensintervall (90 %) von Rapsextraktionsschrotten aus 10 deutschen Ölmühlen – adjustierte Mittelwerte (IV/2000 bis II/2003)
Glucosinolate contents and confidence interval (90 %) of rapeseed meals sampled in 10 German oil mills – adjusted means (IV/2000 – II/2003)

GSL-Gehalte zeigt, dass zwischen den Schrotten verschiedener Ölmühlen teilweise signifikante Unterschiede bestanden (Abbildung 14).

Da bei der GSL-Untersuchung der Warenanlieferungen festgestellt worden war, dass in allen Ölmühlen Raps mit vergleichbaren GSL-Gehalten verarbeitet wird (vgl. Abbildung 12), kommen als Ursache für die differenzierten GSL-Gehalte in den Schrotten hauptsächlich technologische Unterschiede während der Verarbeitung, speziell beim Toasten in Betracht. Tatsächlich zeigten die im Projektverlauf untersuchten Rapsschrote große Farbunterschiede, die von hellen Grau-, Gelb- und Ockertönen bis zu dunklen Ocker- und Brauntönen reichten. Die Bonitur der Farbtiefe bestätigte die Vermutung, dass helle Produkte tendenziell höhere und dunkle Produkte eher geringere GSL-Gehalte aufweisen. Die Auswertung ergab einen Anteil von 33 % hell gefärbter Schrote mit einem mittleren GSL-Gehalt von 11,2 $\mu\text{mol/g}$. Der Anteil der dunkelbraunen Schrote lag bei 10 %. Dieses Material besaß überwiegend GSL-Gehalte $< 5 \mu\text{mol/g}$ und stammte fast ausschließlich aus den Ölmühlen A, B und C. In einem Einzelfall wurde an einem dunkelbraunen RES ein GSL-Gehalt von 17 $\mu\text{mol/g}$ festgestellt. Hier handelte es sich vermutlich um Schrot, welches bei der Verarbeitung von Raps mit sehr hohem GSL-Gehalt angefallen war. Kurz zuvor war der betreffenden Ölmühle eine Rapspartie mit einem GSL-Gehalt von 60 $\mu\text{mol/g}$ geliefert worden. Die dunkel gefärbten Extraktionsschrote fielen außerdem häufig durch einen stark brenzligen Geruch auf, was die Vermutung des scharfen Toastens unterstreicht und beim Einsatz im Mischfutter Probleme bei der Futteraufnahme verursachen könnte. In Kanada gilt die Farbe des Rapsschrotes als zusätzliches Qualitätskriterium und manche Futtermittelhersteller verarbeiten bevorzugt hell gefärbte Produkte (HICKLING, 2001).

Als spezifischer Indikator für eine mehr oder weniger intensive Temperaturbelastung der Schrote kann das mittels HPLC-Analyse bestimmte Muster der Einzelglucosinolate herangezogen werden. Dies ist möglich, weil die thermisch besonders labilen Indol-GSLe während der Dampfbehandlung wesentlich schneller abgebaut werden als die Alkenyl-GSLe. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass der Anteil der Indol-GSLe in intakten Rapssamen von der Höhe des Gesamt-GSL-Gehaltes abhängt und mit sinkendem Gesamt-GSL-Gehalt ansteigt. In Rapsproben aus der Ernte 1996, deren GSL-Gehalte im Bereich von 8 bis 43 $\mu\text{mol/g}$ lagen, schwankte der Anteil der Indol-GSLe von 10 bis 30 % (SCHUMANN, 1996). Im GSL-Bereich von 5 bis 15 $\mu\text{mol/g}$ wären danach Indol-GSL-Anteile von etwa 25 bis 30 % zu erwarten gewesen. Tatsächlich fanden sich in den untersuchten Rapsschrotten aber wesentlich geringere

Indol-GSL-Anteile, die in Abhängigkeit von der Ölmühle im Bereich von 5 % (Ölmühle A und B) bis 10 % (Ölmühle I und J) lagen (Abbildung 15). Aus diesem Befund kann zweifelsfrei geschlossen werden, dass die Schrote in den Ölmühlen A und B thermisch höher beansprucht worden sind, als die Produkte der anderen Ölmühlen. Dies hat sowohl zu niedrigeren Gesamt-GSL-Gehalten als auch zu einem überproportionalen Abbau der Indol-GSLe geführt. Tabelle 10 zeigt die typischen GSL-Muster von thermisch unbehandeltem Raps und von zwei verschieden stark getoasteten Extraktionsschroten.

Tab. 10: Typische Glucosinolatmuster von Rapssaat und unterschiedlich stark getoasteten Rapsextraktionsschroten

Typical glucosinolate pattern of rapeseed and rapeseed meals with different intensity of thermal treatment

| Glucosinolat/GSL-Gruppe | Glucosinolatgehalt in $\mu\text{mol/g}$ i. TS (%-Anteil) | | |
|--------------------------|--|-------------------------------|------------------------|
| | Rapssaat thermisch unbehandelt | RES schwächer getoastet | RES stark getoastet |
| Alkenyl-GSLe | 10,7 (71,8) | 10,2 (87,9) | 3,5 (92,1) |
| Progoitrin | 6,3 | 6,8 | 2,0 |
| Gluconapoleiferin | 0,2 | 0,3 | 0,1 |
| Gluconapin | 3,4 | 2,4 | 0,9 |
| Glucobrassicinapin | 0,8 | 0,7 | 0,5 |
| Indol-GSLe | 3,9 (26,2) | 1,2 (10,3) | 0,2 (5,3) |
| 4-Hydroxy-Glucobrassicin | 3,6 | 1,0 | 0,1 |
| Glucobrassicin | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| Neoglucobrassicin | 0,1 | 0,1 | n.n. |
| Sonstige GSLe | 0,3 (2,0) | 0,2 (1,7) | 0,1 (2,6) |
| Gesamt-GSLe | 14,9 (100) | 11,6 (100) | 3,8 (100) |

Durch die unterschiedliche Intensität des Toastprozesses kam es in den Ölmühlen zu erheblichen Unterschieden beim Abbau der GSLe. Die mittleren Abbauraten reichten z.B. von 33 % in der Ölmühle J bis zu 85 % in der Ölmühle A (Abbildung 16). Für den Zeitraum 2001/2002 ergab sich im Durchschnitt aller Ölmühlen ein GSL-Abbau von 60 %. Die Berechnung der mittleren Abbauraten für einzelne Ölmühlen erfolgte anhand der mittleren GSL-Gehalte der eingesetzten Rapsaaten und der erzeugten Rapsschrote für einen bestimmten Zeitraum. Dabei wurde unterstellt, dass die GSLe zu 100 % im Schrot verbleiben und sich ihr Gehalt durch den Fettentzug zunächst auf etwa das 1,8-fache erhöht. Im vorliegenden Fall errechneten sich für die Schrote vor der Toastung durchschnittliche GSL-Gehalte von 23 bis 28 $\mu\text{mol/g}$. Nach der Wärmebehandlung waren die mittleren GSL-Gehalte im RES auf Werte von 4 bis 16

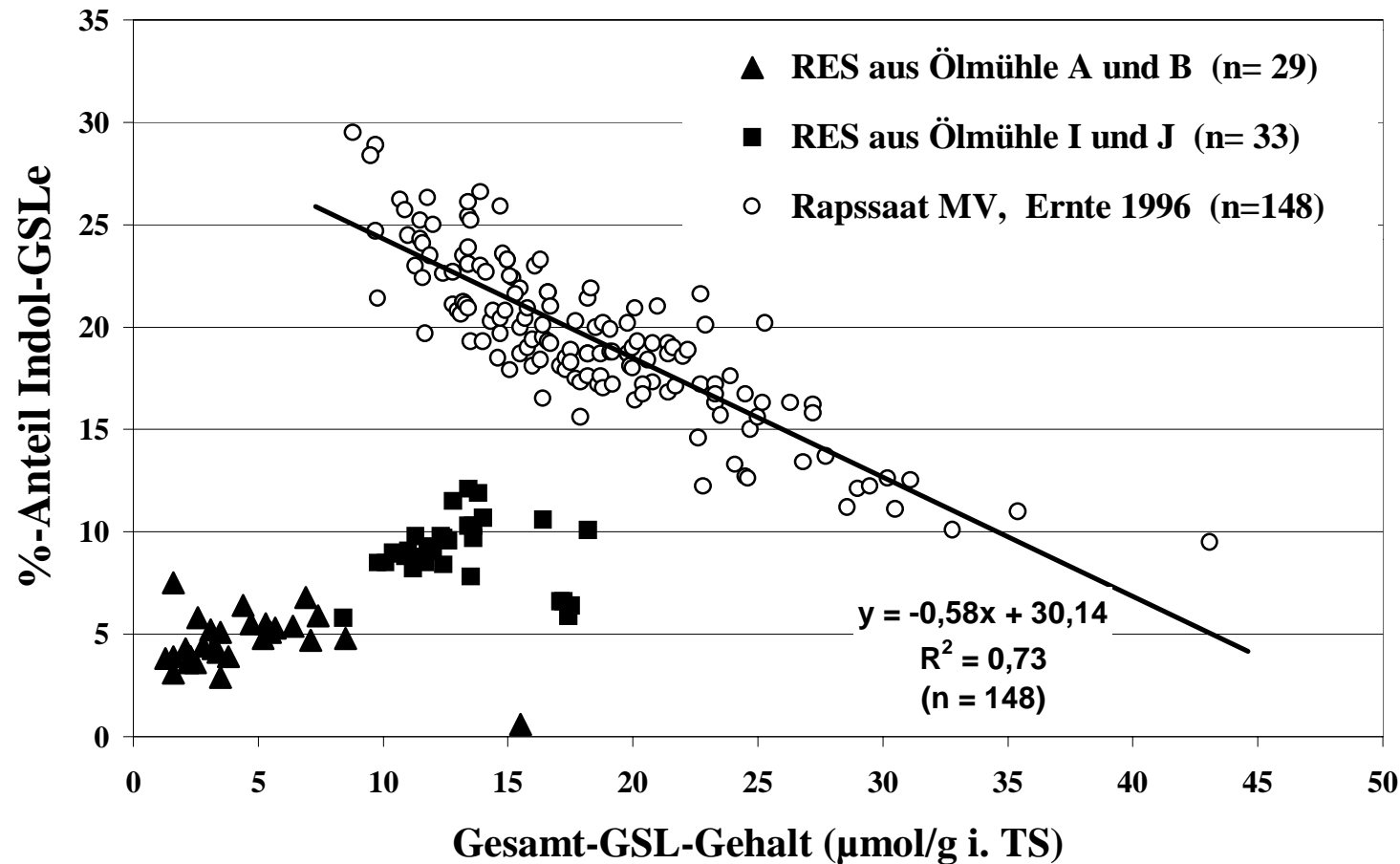


Abb. 15: Anteil Indolglucosinolate in Abhängigkeit vom Gesamt-GSL-Gehalt in Rapssaat und Rapsextraktionsschrot (Raps der Ernte 1996 [SCHUMANN, 1996] und Rapsschrot aus ausgewählten Ölmühlen, 2001 bis 2002)

Percent indole glucosinolates as related to total GSL contents of rapeseed and rapeseed meal (rapeseed samples collected from harvest 1996 [SCHUMANN, 1996] and rapeseed meal taken from selected oil mills, 2001 – 2002)

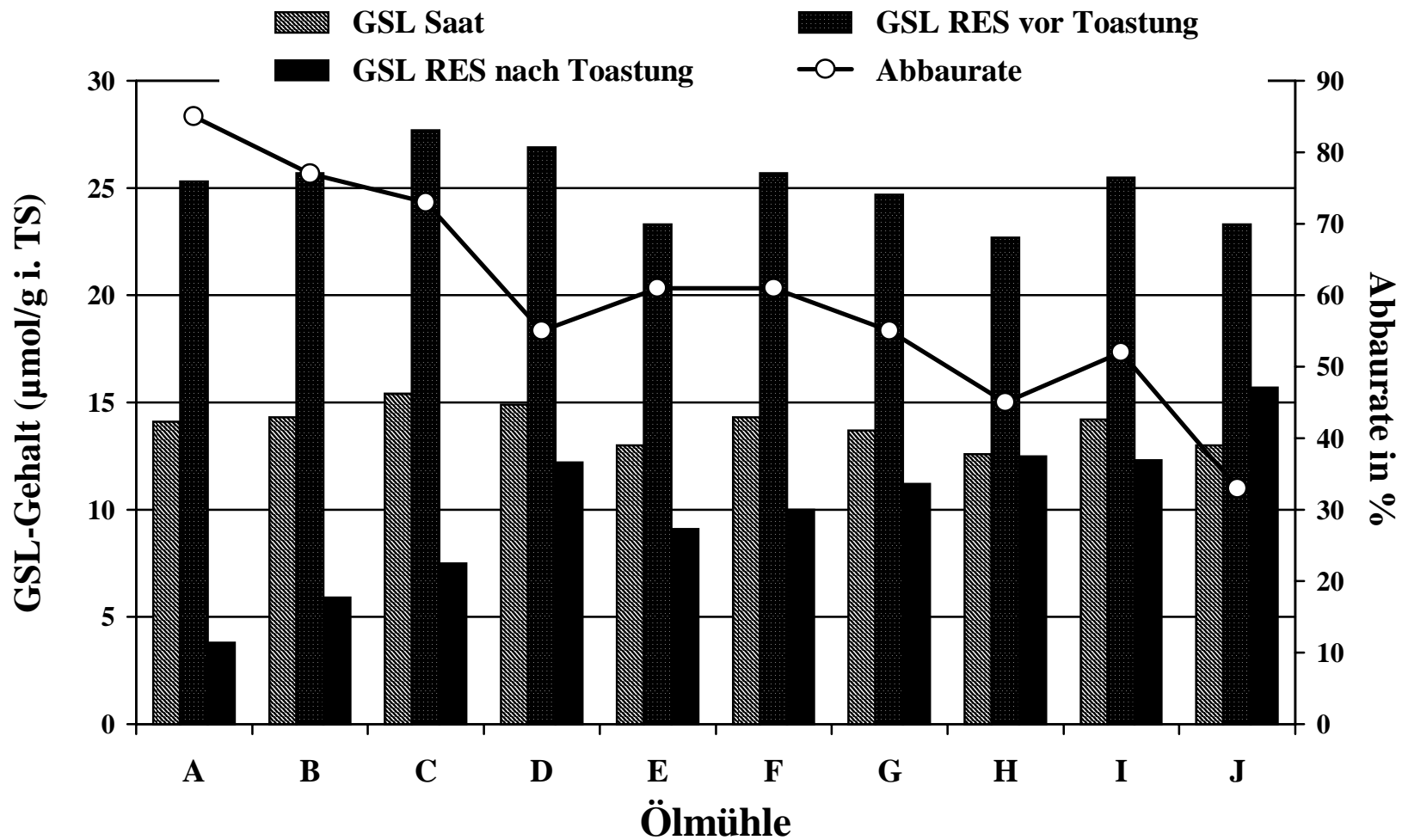


Abb. 16: Glucosinolatabbau bei der Verarbeitung von Rapssaat zu Rapsextraktionsschrot in 10 deutschen Ölmühlen (mittlere Abbauraten, 2001/2002)

Glucosinolate degradation during processing of rapeseed to rapeseed meal in 10 German oil mills (average extent of degradation, 2001/2002)

µmol/g zurückgegangen. Die mittleren Abbauraten konnten dann nach Gleichung [1] berechnet werden.

$$\text{Abbaurrate (\%)} = 100 \times \frac{\text{GSL}_{\text{vor Toastung}} - \text{GSL}_{\text{nach Toastung}}}{\text{GSL}_{\text{vor Toastung}}} \quad [1]$$

Bei Abbauraten über 45 % lagen die GSL-Gehalte im RES unter dem GSL-Gehalt der verarbeiteten Saat; Abbauraten unter 45 % führten zu einem Anstieg des GSL-Gehaltes im Schrot gegenüber dem Ausgangswert der Saat (alle Rechnungen erfolgten auf Basis Trockensubstanz). Durch die unterschiedliche thermische Stabilität von Indol- und Alkenyl-GSLen kam es dabei gleichzeitig zu einer relativen Anreicherung der stabileren Alkenyl-GSLe in den Schroten. Diese Anreicherung fiel umso deutlicher aus, je geringer der GSL-Abbau insgesamt ist (Tabelle 11).

Tab. 11: Mittlere Abbauraten von Indol-, Alkenyl- und Gesamtglucosinolaten in ausgewählten Ölmühlen (2001/2002)

Average extent of degradation of indol-, alkenyl- and total glucosinolates in selected oil mills (2001/2002)

| Ölmühle | GSL-Abbaurrate in % | | |
|---------|---------------------|--------------|-------------|
| | Indol-GSLe | Alkenyl-GSLe | Gesamt-GSLe |
| A | 97 | 81 | 85 |
| B | 95 | 70 | 77 |
| I | 81 | 37 | 52 |
| J | 70 | 12 | 33 |

Weitere Untersuchungen bezogen sich auf RES, welches direkt aus der Futtermittelindustrie stammte. Für etwa 500 Rapsschrote aus insgesamt 32 Mischfutterwerken ergab sich ein durchschnittlicher GSL-Gehalt von 7,9 µmol/g. Dies entspricht etwa dem Qualitätsniveau, welches beim Warenausgang der deutschen Ölmühlen festgestellt worden war. Die Häufigkeitsverteilung der GSL-Werte zeigt jedoch, dass eine Reihe von Einzelproben GSL-Gehalte > 20 µmol/g aufwies (Abbildung 17). Dieses Material kam allerdings nicht aus inländischen Ölmühlen, sondern stammte ausschließlich aus importierten Schrotpartien, wobei als Herkunftsländer häufig Tschechien und andere osteuropäische Staaten genannt wurden. Im Mittel lag der GSL-Gehalt in dieser Importware doppelt so hoch wie in deutschem Rapsschrot. In einzelnen Partien wurden GSL-Gehalte bis zu annähernd 40 µmol/g ermittelt.

Nach diesen Ergebnissen besteht gegenwärtig bei der Verarbeitung von importierten Rapsschroten, insbesondere von solchen aus Tschechien, ein erhöhtes Einsatzrisiko.

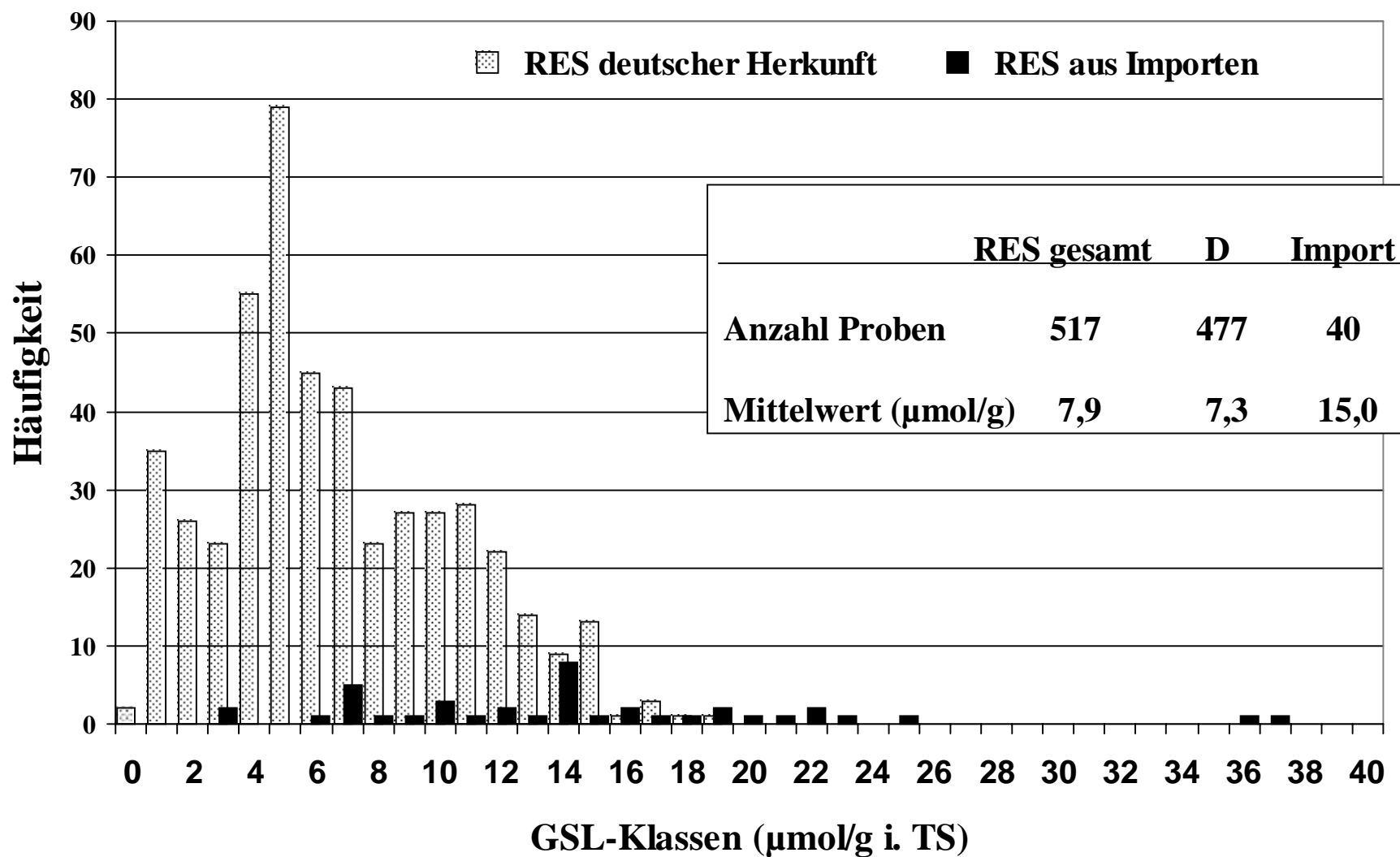


Abb. 17: Verteilung der Glucosinolatgehalte von Rapsextraktionsschrot aus Mischfutterwerken in 1 µmol-Klassen (Proben aus 32 deutschen Mischfutterwerken, IV/2000 bis II/2003)

Distribution of the glucosinolate contents of rapeseed meal sampled in compound feed plants, graduated in 1 µmol classes (samples taken from 32 German compound feed plants, IV/2000 – II/2003)

Dies unterstreicht die Notwendigkeit, dass zumindest fragliche Partien regelmäßig auf ihren GSL-Gehalt untersucht werden sollten. Eine solche Forderung ergibt sich erst recht bei Betrachtung der GSL-Gehalte von Rapsschroten aus einzelnen Mischfutterbetrieben. In der Abbildung 18 sind Mittelwert und Schwankungsbreite der GSL-Gehalte der verarbeiteten Schrote - sortiert nach aufsteigendem Mittelwert - dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass in den Mischfutterwerken Rapsschrot von sehr unterschiedlicher Qualität eingesetzt wurde. Dies betrifft sowohl das mittlere GSL-Niveau der über einen längeren Zeitraum verarbeiteten Schrote als auch die Spannweite der GSL-Gehalte.

Die Befragung der Mischfutterwerke nach der Herkunft der verarbeiteten RES-Partien ergab, dass hier u. a. gewachsene Handelsbeziehungen zu bestimmten Ölmühlen, die Entfernung zu den großen Ölmühlen oder überregionalen Futtermittelhändlern oder auch die Grenznahe zu osteuropäischen Nachbarländern eine Rolle spielen. An den folgenden Beispielen wird exemplarisch gezeigt, wie sich feste Bindungen an einzelne Lieferanten für Mischfutterbetriebe auswirken können (s. Abbildung 18):

- Fall 1: Die Mischfutterwerke t, p und a verwenden regelmäßig Rapsschrot sehr guter 00-Qualität. Diese Betriebe verarbeiten ausschließlich RES aus den Ölmühlen A und B.
- Fall 2: Das Mischfutterwerk n unterhält eine ähnlich enge Lieferbeziehung zu der Ölmühle C, die regelmäßig Schrote mit GSL-Gehalten von etwa 5 bis 8 $\mu\text{mol/g}$ erzeugte. Innerhalb weniger Tage lieferte die Ölmühle dann aber mehrere Partien mit GSL-Gehalten von 14 bis 22 $\mu\text{mol/g}$ aus. Diese Partien enthielten nach HPLC-Analyse auffällig hohe Anteile des Ackersenf-Glucosinolates Sinalbin. Sie stammten vermutlich aus der Verarbeitung von ukrainischen Rapssaaten, die kurz zuvor mit GSL-Gehalten von 30 bis 45 $\mu\text{mol/g}$ an die betreffende Ölmühle geliefert worden waren.
- Fall 3: Das Beispiel des Mischfutterbetriebes f zeigt, dass importiertes Rapsschrot häufig durch sehr hohe GSL-Gehalte gekennzeichnet ist. Der Betrieb verarbeitete Partien aus Polen und dem Baltikum, die GSL-Gehalte von 27 bis 37 $\mu\text{mol/g}$ aufwiesen. Auch in dieser Ware konnten erhebliche Konzentrationen an Sinalbin nachgewiesen werden.

Insgesamt zeigt die Qualitätserhebung in den Mischfutterwerken, dass in vielen Betrieben regelmäßig RES mit niedrigen GSL-Gehalten verarbeitet wird. Für den Kunden besteht in diesen Fällen eine hohe Sicherheit beim Einsatz des RES-haltigen

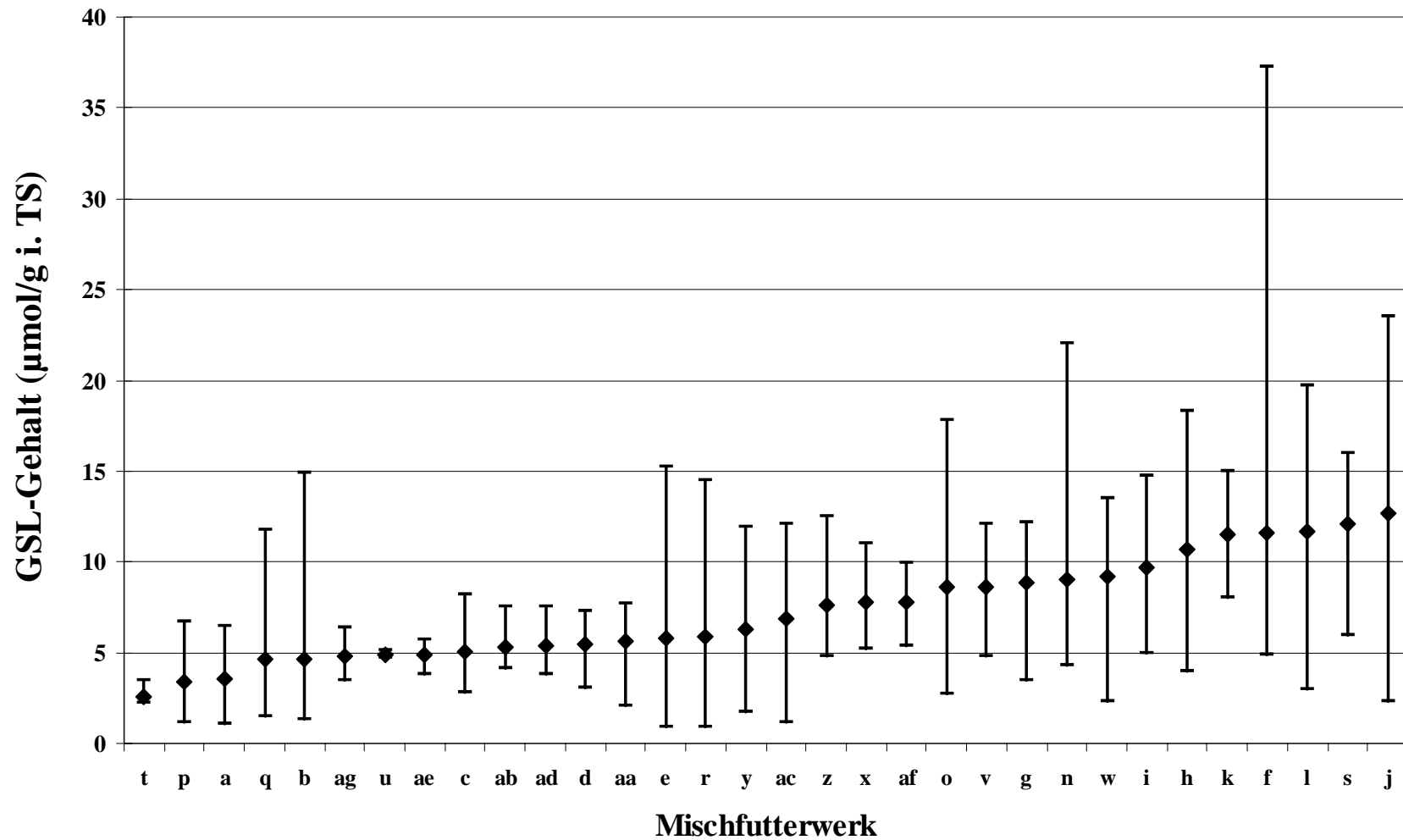


Abb. 18: Mittelwert und Schwankungsbreite der Glucosinolatgehalte von Rapsextraktionsschroten aus 32 Mischfutterwerken (IV/2000 bis II/2003)

Means and variations of glucosinolate contents of rapeseed meals sampled in 32 compound feed plants (IV/2000 – II/2003)

Futtermittels. Bei anderen Mischfutterbetrieben ist diese Sicherheit nicht immer gegeben (Abbildung 18). Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer analytischen Kontrolle des GSL-Gehaltes von Rapsschroten. Dies könnte für große Schrotpartien mit vergleichsweise geringem analytischem Aufwand in den Ölmühlen erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist die - zumindest stichprobenartige - Kontrolle der Wareneingänge in den Mischfutterbetrieben, die dann auch auf Importware ausgedehnt werden sollte. Nach einem Vorschlag von RÖBBELEN und FRAUEN (2003) könnte die Einführung eines Qualitätssiegels für RES-Chargen mit besonders hoher Qualität dazu beitragen, dass Rapsschrot vermehrt in hochwertigen Futtermischungen eingesetzt wird.

4.3.2 Glucosinolatgehalte in Rapskuchen

Gegenwärtig bestehen etwa 200 dezentrale Ölmühlen mit sehr unterschiedlicher Verarbeitungskapazität. Die Mehrzahl der kleineren Anlagen verarbeitet jährlich zwischen 500 und 5.000 t Raps. In einigen mittelgroßen Ölmühlen, die häufig in Kombination mit Biodieselanlagen entstanden sind, werden Jahreskapazitäten von 5.000 bis zu 50.000 t erreicht. Inzwischen fließen nicht unerhebliche Rapsmengen in diese Verarbeitungsrichtung und es werden deutschlandweit immer mehr fetthaltige RK produziert. Es erschien daher angebracht, auch diese dezentral erzeugten Produkte im Rahmen des Vorhabens zu berücksichtigen. Die annähernd 300 im Projektverlauf untersuchten RK stammten aus größeren, mittleren und kleinen Ölmühlen sowie aus Mischfutterwerken. Das Untersuchungsmaterial zeigte in den Merkmalen GSL-Gehalt und Rohfettgehalt sehr große Unterschiede (Abbildung 19 und Tabelle 12).

Für die in Tabelle 12 unter 1.1 aufgeführten Rapskuchenproben wurde ein mittlerer GSL-Gehalt von 22,1 $\mu\text{mol/g}$ bestimmt. Die Presskuchen aus den einzelnen Ölmühlen wiesen ein ähnliches GSL-Niveau auf, welches deutlich über den allgemein in Rapssaaten festgestellten GSL-Gehalten lag. Damit hatte der Ölentzug erwartungsgemäß zu einer Anreicherung der GSLe im Pressrückstand geführt. Im Gegensatz zu dem eher einheitlichen GSL-Niveau gab es beim Rohfettgehalt der Kuchenproben deutliche Unterschiede zwischen einzelnen Ölmühlen. Die Produkte der industriellen Ölmühle und einer mittelgroßen dezentralen Anlage hatten mit 11,2 bzw. 10,5 % i. TS vergleichsweise niedrige Restölgehalte. Dagegen waren die aus vier anderen mittelgroßen und kleinen Anlagen stammenden Kuchen mit 14,1 % i. TS im Durchschnitt wesentlich rohfettreicher.

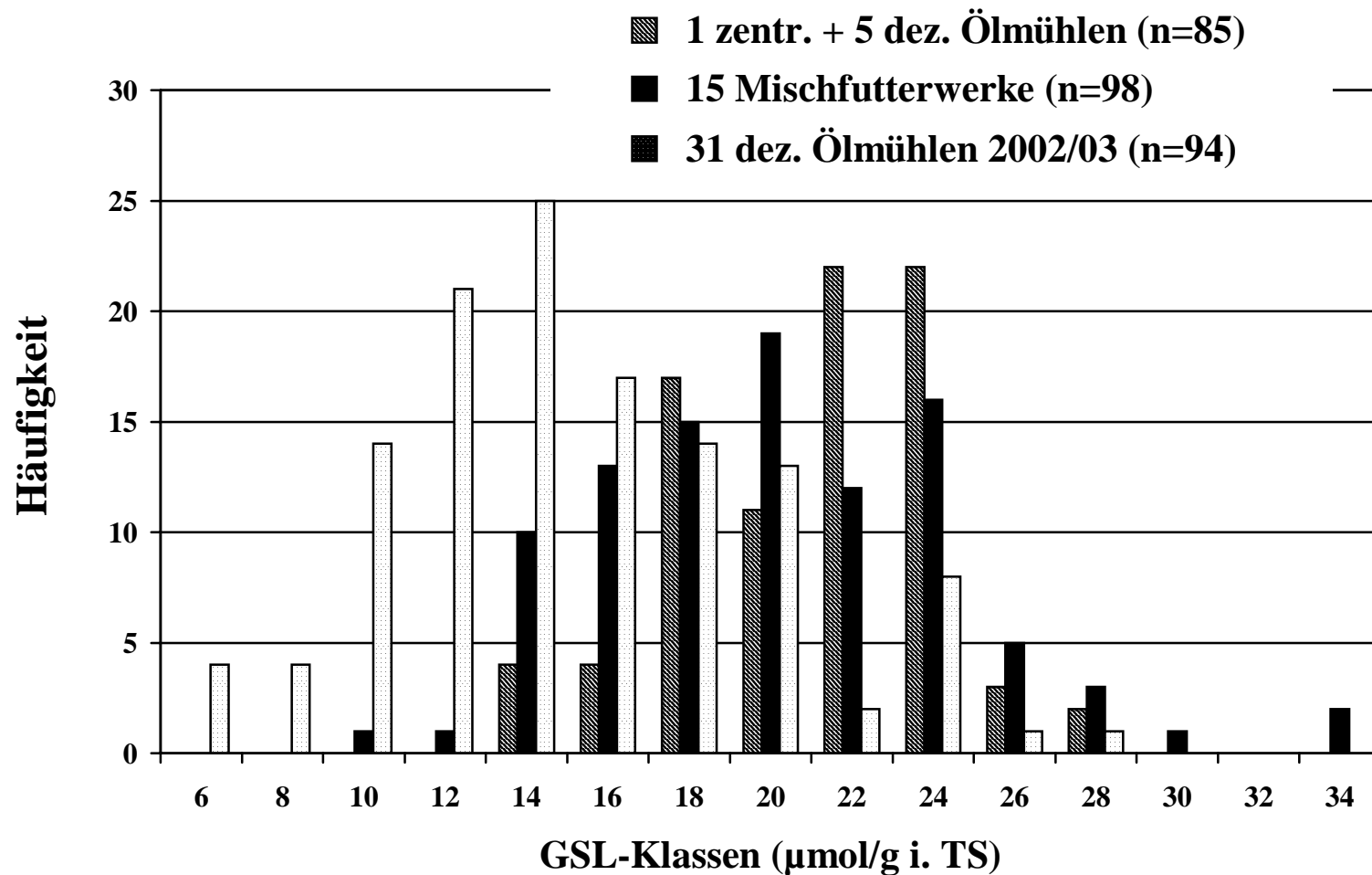


Abb. 19: Verteilung der Glucosinolatgehalte von Rapskuchen in 2 µmol-Klassen (Proben aus einer Ölmühle, kleineren Kaltpressanlagen und Mischfutterwerken, IV/2000 bis II/2003)

Distribution of the glucosinolate contents of rapeseed press cake, graduated in 2 µmol classes (samples taken from one large scale oil mill, smaller cold pressing plants and compound feed plants (IV/2000 – II/2003))

Tab. 12: Rohfettgehalte, Glucosinolatgehalte und Anteil Indolglucosinolate vom Gesamt-GSL-Gehalt von Rapskuchen (Proben aus einer industriellen Ölmühle, kleineren und mittleren Ölsaatenverarbeitungsanlagen sowie aus Mischfutterwerken)

Crude fat contents, glucosinolate contents and percent indole glucosinolates of total GSL contents of rapeseed press cake (samples taken from one industrial oil mill, smaller and medium-sized oilseed processing plants and compound feed plants)

| Probenherkunft | Zeitraum Probe- nahme | Anzahl Proben | Rohfettgehalt | | Gesamt-GSL-Gehalt HPLC | | Anteil |
|---|-----------------------------|------------------|----------------|-----------|---------------------------|-----------|-----------------------|
| | | | (% i. TS) | | (µmol/g i. TS) | | Indol-GSLe |
| | | | Mittelwert ± s | von - bis | Mittelwert ± s | von - bis | (%) Mittelwert ± s |
| 1. Ölmühlen | | | | | | | |
| 1.1 6 Anlagen verschiedener Größe davon: | IV/00-II/03 | 85 | 12,6 ± 1,9 | 9 – 17 | 22,1 ± 2,8 | 15 – 29 | 22,1 ± 5,5 |
| • 1 industrielle Ölmühle | | 37 | 11,2 ± 1,2 | 10 – 14 | 21,7 ± 3,6 | 16 – 29 | 19,0 ± 5,0 |
| • 1 mittelgroße Anlage | | 5 | 10,5 ± 1,1 | 9 – 12 | 21,1 ± 3,5 | 15 – 25 | 14,3 ± 1,9 |
| • 4 mittlere und kleine Anlagen | | 43 | 14,1 ± 1,1 | 13 – 17 | 22,5 ± 2,5 | 17 – 27 | 25,5 ± 3,5 |
| 1.2 31 dezentrale Anlagen | IV/02-I/03 | 94 | 15,1 ± 3,8 | 9 – 28 | 15,9 ± 4,5 | 7 – 28 | 30,3 ± 6,6 |
| 2. Mischfutterindustrie | | | | | | | |
| 2.1 14 Mischfutterbetriebe | IV/00-II/03 | 90 | 12,9 ± 3,0 | 9 – 22 | 20,8 ± 4,1 | 11 – 34 | 20,9 ± 4,7 |
| 2.2 3 Mischfutterbetriebe | IV/00-II/03 | 8 | 3,9 ± 0,7 | 3 – 5 | 24,7 ± 5,6 | 19 – 35 | 10,6 ± 3,1 |

Die Spannweite der GSL-Gehalte lag für die 85 Presskuchen bei 14 (15 bis 29) $\mu\text{mol/g}$ i. TS. Diese großen Unterschiede im GSL-Gehalt einzelner Kuchenpartien lassen sich nicht allein auf verschiedene GSL-Gehalte in den eingesetzten Rapssaaten zurückführen. Vielmehr ist anzunehmen, dass während der Verarbeitung bei einem Teil der Rapskuchen bereits ein partieller GSL-Abbau stattgefunden hat. Das Ausmaß dieses Abbaus kann errechnet werden, wenn GSL- und Ölgehalt der verarbeiteten Rapsamen und der hergestellten Presskuchen bekannt sind. Dazu wird zunächst der maximal im RK zu erwartende GSL-Gehalt nach Gleichung [2] ermittelt. Die Abbaurrate ergibt sich dann nach Gleichung [3] (alle Rechnungen auf Basis TS).

$$\text{GSL}_{\text{RKmax}} = \text{GSL}_{\text{Saat}} \times \frac{100 - \text{RF}_{\text{RK}}}{100 - \text{RF}_{\text{Saat}}} \quad [2]$$

$$\text{Abbaurrate (\%)} = 100 \times \frac{\text{GSL}_{\text{RKmax}} - \text{GSL}_{\text{RK}}}{\text{GSL}_{\text{RKmax}}} \quad [3]$$

Im vorliegenden Fall ergaben sich für die aus 6 Ölmühlen stammenden RK GSL-Abbauraten zwischen 0 und 10 %. Als mögliche Ursachen für einen GSL-Abbau kommen entweder eine gewisse thermische Zersetzung der GSLe durch die Erwärmung des Kuchens während des Pressvorganges oder eine partielle Hydrolyse durch die Einwirkung von Myrosinase in Frage. Die Auswertung der Indol-GSL-Gehalte ergab eindeutige Hinweise auf einen teilweisen thermischen GSL-Abbau in den beiden größeren Ölmühlen, deren Presskuchen die geringsten Rohfettwerte aufwiesen. Während der Anteil der Indol-GSLe vom Gesamt-GSL-Gehalt in den RK aus den 4 mittleren und kleinen Anlagen mit etwa 25 % der Erwartung entsprach, war es in der industriellen Ölmühle (19 % Indol-GSLe) und insbesondere in der mittelgroßen Anlage (14 % Indol-GSLe) durch das stärkere Abpressen bei möglicherweise erhöhten Temperaturen zu einem teilweisen thermischen Abbau gekommen.

Deutlich andere Verhältnisse lagen bei den aus 31 dezentralen Anlagen stammenden 94 Rapskuchen vor (Tabelle 12, Zeile 1.2). Dieses Material war mit durchschnittlich 15,1 % i. TS sehr roh fettreich, wobei die Ölgehalte in dem weiten Bereich von 9 bis 28 % schwankten. Diese hohe Streuung der Ölgehalte kann durch gravierende Unterschiede im Pressverfahren, der vorhandenen Anlagentechnik und den Betriebsbedingungen der einzelnen Ölmühlen erklärt werden. Der mittlere GSL-Gehalt lag mit 15,9 $\mu\text{mol/g}$ vergleichsweise niedrig und wies mit 7 bis 28 $\mu\text{mol/g}$ ebenfalls eine sehr große Spannweite auf (Abbildung 19). Besonders bei den Kuchen mit niedrigen Gesamt-

GSL-Gehalten hatte bereits ein erheblicher GSL-Abbau stattgefunden, so dass sich die vorliegende Variation der GSL-Gehalte nur zu 30 % auf den GSL-Gehalt der verarbeiteten Rapssaaten zurückführen ließ. In einzelnen Proben waren bis zu 60 % der GSLe abgebaut. Die mittlere Abbaurate für alle 94 RK lag bei 30 %, wodurch das insgesamt niedrige GSL-Niveau erklärt wird.

Als Ursache für diesen GSL-Abbau konnte eine thermische Zersetzung während des Pressvorganges weitgehend ausgeschlossen werden, da die Presskuchen hohe Konzentrationen an Indol-GSLen aufwiesen. Deren Anteil am Gesamt-GSL-Gehalt lag im Durchschnitt bei etwa 30 % und erreichte in den Presskuchen mit niedrigen GSL-Gehalten Anteile von 30 bis 40 %. Damit wurde der für thermisch unbelastete Rapsamen geltende Zusammenhang zwischen der Höhe des Gesamt-GSL-Gehaltes und dem Anteil der Indol-GSLe – anders als bei den getoasteten Schrotten (vgl. Abbildung 16) - für die aus dezentraler Verarbeitung stammenden Rapskuchen bestätigt (Abbildung 20). Die Presskuchen waren in den 31 dezentralen Ölmühlen direkt nach dem Austritt aus den Pressen entnommen worden. Die dabei gemessenen Kuchentemperaturen von 59 ± 11 °C ($T_{\min} = 38$ °C, $T_{\max} = 85$ °C) hatten offenbar zu keinem nennenswerten Abbau der labilen Indol-GSLe geführt. Zwischen der Kuchentemperatur und dem Anteil an Indol-GSLen bestand kein Zusammenhang.

Demzufolge ist der beobachtete GSL-Abbau überwiegend auf eine enzymatische Hydrolyse zurückzuführen. Dies ist möglich, weil bei der Verarbeitung in aller Regel keine Konditionierung der Saaten stattfindet und damit die sameneigene Myrosinase aktiv bleibt. Während des Pressvorganges kann es dann zum hydrolytischen Abbau von GSLEN kommen, wobei das Ausmaß der Hydrolyse in erster Linie vom Feuchtegehalt des Kuchens abhängt. Aus älteren Arbeiten ist bekannt, dass der GSL-Abbau bei Feuchtegehalten über 10 % besonders rasch verläuft (YOUNGS und WETTER, 1969). Im vorliegenden Fall ließen sich 30 % der Streuung der GSL-Gehalte mit den Feuchtegehalten der Presskuchen erklären, die im Mittel bei $9,1 \pm 1,4$ % lagen und von 4,0 bis 12,9 % schwankten.

Ein hydrolytischer GSL-Abbau in dem beobachteten Ausmaß war nur bei den im Winterhalbjahr 2002/2003 in 31 dezentralen Ölmühlen erzeugten RK festgestellt worden. Dabei handelte es sich ausschließlich um Pressungen von Raps aus der Ernte 2002. Die Rapsernte dieses Jahres war in vielen Landesteilen unter sehr ungünstigen Witterungsbedingungen verlaufen und hatte häufig zu hohen Saatfeuchten geführt. Möglicherweise wurden in einigen dezentralen Ölmühlen nicht ausreichend getrock-

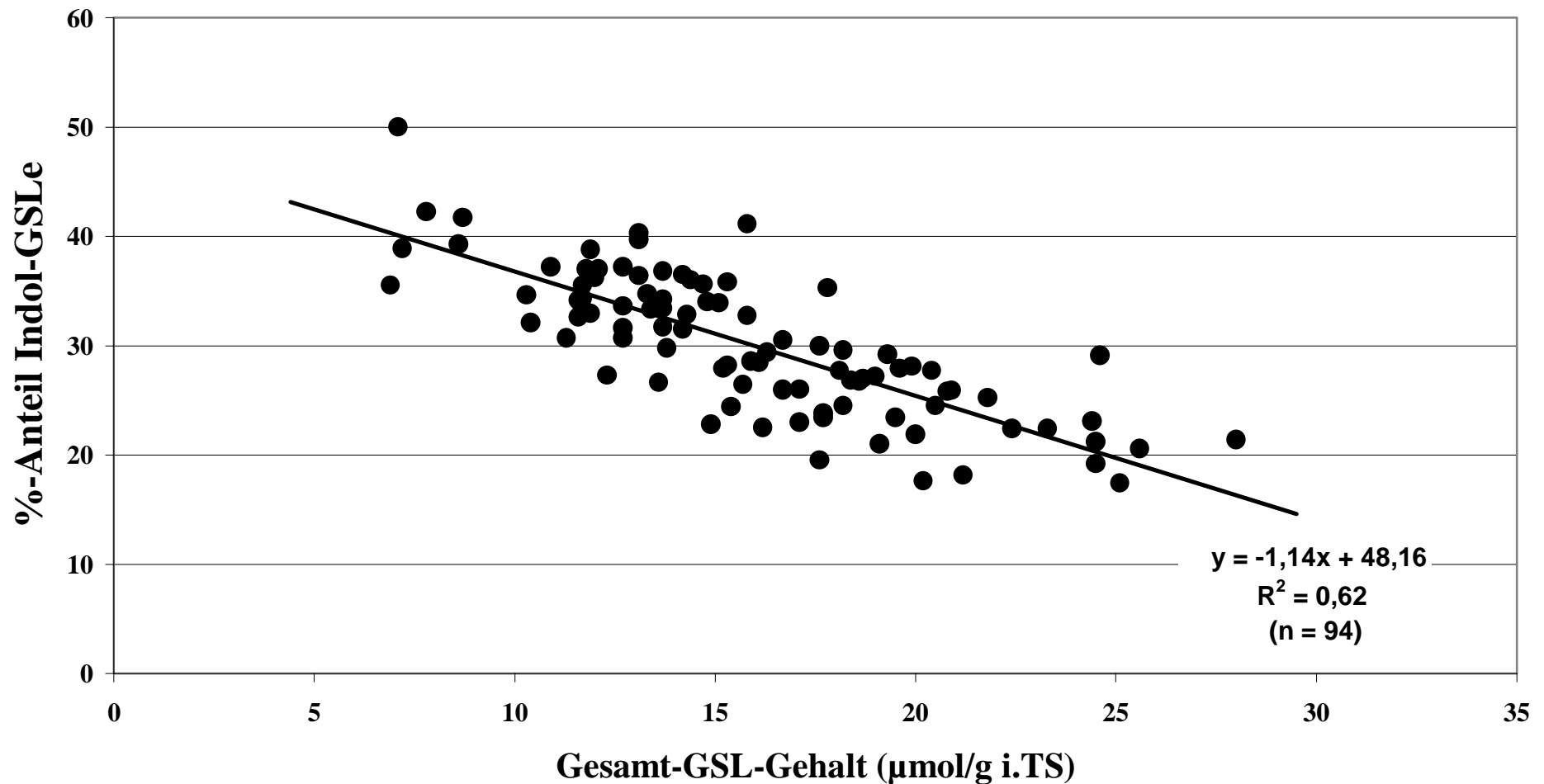


Abb. 20: Anteil Indolglucosinolate in Abhängigkeit vom Gesamt-GSL-Gehalt in Rapskuchen (Proben aus 31 kleineren und mittleren Ölsaatenverarbeitungsanlagen, IV/2002 bis II/2003)
Percent indole glucosinolates as related to total GSL contents of rapeseed press cake (samples taken from 31 smaller and mediumsized oilseed processing plants)

nete Partien verarbeitet, was dann zu dem beobachteten enzymatischen GSL-Abbau geführt hat. Da die Myrosinase bei 40 bis 70 °C ihre höchste Aktivität besitzt, nimmt die Geschwindigkeit der Hydrolyse mit steigender Temperatur während des Pressvorganges zu.

In Tabelle 13 sind typische GSL-Muster für unterschiedlich erzeugte Rapskuchen aufgeführt. In einem RK ohne jeglichen GSL-Abbau steigen die Gehalte aller Einzel-GSLe und der Gesamt-GSL-Gehalt ja nach dem Ausmaß des Fettentzuges an. Partieller thermischer Abbau reduziert den Gesamt-GSL-Gehalt nur wenig, führt aber zu deutlicher Abnahme des Indol-GSL-Anteils. Hydrolytischer Abbau verringert dagegen den Gesamt-GSL-Gehalt bei konstantem %-Anteil der Indol-GSLe merklich.

Tab. 13: Typische Glucosinolatmuster von Rapskuchen durch unterschiedlichen Glucosinolatabbau

Typical glucosinolate pattern of rapeseed press cakes by different glucosinolate degradation

| Glucosinolat/GSL-Gruppe | Glucosinolatgehalt in µmol/g i. TS (%-Anteil) | | |
|--------------------------|---|------------------------------------|---------------------------------------|
| | Rapskuchen kein GSL-Abbau * | Rapskuchen partieller therm. Abbau | Rapskuchen partieller hydrolyt. Abbau |
| Alkenyl-GSLe | 17,7 (74,7) | 18,0 (87,0) | 10,5 (70,9) |
| Progoitrin | 11,0 | 11,6 | 6,7 |
| Gluconapoleiferin | 0,6 | 0,5 | 0,2 |
| Gluconapin | 4,4 | 4,7 | 2,8 |
| Glucobrassicinapin | 1,8 | 1,2 | 0,8 |
| Indol-GSLe | 6,0 (25,3) | 2,4 (11,6) | 4,3 (29,1) |
| 4-Hydroxy-Glucobrassicin | 5,6 | 2,1 | 3,9 |
| Glucobrassicin | 0,3 | 0,2 | 0,3 |
| Neoglucobrassicin | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Sonstige GSLe | <1% (0) | 0,3 (1,4) | 0 (0) |
| Gesamt-GSLe | 23,7 (100) | 20,7 (100) | 14,8 (100) |

* weder thermischer noch hydrolytischer GSL-Abbau

Bei den von der Mischfutterindustrie erhaltenen Proben handelte es sich um Rapskuchen bzw. Rapsexpeller, die entweder von deutschen Ölmühlen verschiedenster Größe oder aus osteuropäischen Ländern (Tschechien, Polen, Slowakei, Baltikum) geliefert worden waren. Der Importanteil lag bei etwa 20 %. Die in Tabelle 12 unter 2.1 zusammengefassten Partien entsprachen hinsichtlich der mittleren Öl- und GSL-Gehalte etwa dem Material, welches aus den Ölmühlen (Tabelle 12, 1.1) stammte. Im

einzelnen wiesen die insgesamt 90 Rapskuchen aus Mischfutterbetrieben allerdings erhebliche Qualitätsunterschiede auf. Beide Merkmale zeigten eine hohe Streuung. Der Ölgehalt schwankte in dem weiten Bereich von 9 bis 28 % RF i. TS und beim GSL-Gehalt betrug die Spannweite 21 $\mu\text{mol/g}$ (7 bis 28 $\mu\text{mol/g}$). Bei Partien mit GSL-Konzentrationen über 30 $\mu\text{mol/g}$ handelte es sich ausschließlich um Importware. Der mittlere Indol-GSL-Anteil dieser Presskuchen von etwa 21 % lässt den Schluss zu, dass zumindest bei einem Teil der Partien bereits ein partieller thermischer Abbau der GSLe stattgefunden hatte.

Weitere Warenlieferungen an drei Mischfutterbetriebe unter der Bezeichnung Rapskuchen oder Rapsexpeller fielen durch sehr geringe Rohfettgehalte, vergleichsweise hohe GSL-Gehalte zwischen 19 und 35 $\mu\text{mol/g}$ und geringe Anteile an Indol-GSLen auf (Tabelle 12, 2.2). Ob es sich bei diesem Material um scharf abgepresste Expeller oder um falsch deklarierte Rapsschrote handelte, die aus Rapssaaten mit sehr hohen GSL-Gehalten hergestellt wurden, kann nicht sicher entschieden werden. Diese Partien stammten ausschließlich aus Importen aus Tschechien, Polen und dem Baltikum.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der GSL-Gehalt in RK zunächst vom GSL-Gehalt der gepressten Saat und dem Grad des Fettentzuges abhängt. Hohe Samen-GSL-Gehalte und niedrige Restfettgehalte im Kuchen führen zu hohen GSL-Gehalten im Pressgut. Der nach Gleichung [2] theoretisch zu erwartende GSL-Gehalt wird allerdings nur dann erreicht, wenn beim Pressen weder thermischer noch hydrolytischer GSL-Abbau stattgefunden hat. Beide Abbaumechanismen führen zu niedrigeren GSL-Werten als $\text{GSL}_{\text{RKmax}}$, wobei die Abbaurate nach Gleichung [3] errechnet werden kann. Ein partieller thermischer GSL-Abbau tritt bei der Erwärmung des Presskuchens auf Temperaturen $>100\text{ }^\circ\text{C}$ z.B. vor einer 2. Pressung auf und wird an geringen Anteilen an Indol-GSLen von zumeist $< 20\%$ erkannt. Die üblicherweise während des Pressvorganges auftretenden Temperaturen von bis zu $80\text{ }^\circ\text{C}$ verursachen keinen nennenswerten GSL-Abbau. Sie können jedoch wegen des vergleichsweise hohen Temperaturoptimums der Myrosinase einen hydrolytischen GSL-Abbau begünstigen, sofern genügend Feuchtigkeit vorhanden ist. Die Hydrolyse verläuft nur bei Feuchtegehalten des Pressgutes $\geq 10\%$ mit hoher Geschwindigkeit. Wird dagegen trockener Raps mit Saatfeuchten $\leq 7\%$ gepresst, findet kaum eine hydrolytische Zersetzung statt.

5. Schlussfolgerungen

Aus den vorliegenden Untersuchungen zum GSL-Gehalt von in Deutschland erzeugten und verarbeiteten Rapssaaten und Rapsfuttermitteln lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- **Glucosinolatgehalte in Winterrapssorten**

Winterrapssorten weisen im Merkmal GSL-Gehalt erhebliche Differenzen auf. Beispielsweise beträgt die Streuung der GSL-Gehalte beim Kontrollanbau von Z-Saatgut handelsüblicher Winterrapssorten in einzelnen Jahren bis zu 18 $\mu\text{mol/g}$. Eine ähnlich hohe Spannweite zwischen den Sortenmittelwerten kann in den Bundes- und EU-Sortenversuchen beobachtet werden und auch in den Landessortenversuchen liegen die Sortenunterschiede immerhin noch bei etwa 6 bis 8 $\mu\text{mol/g}$. Die dreijährige Auswertung der LSV-Ergebnisse zeigt jedoch, dass die meisten Sorten mit größerer wirtschaftlicher Bedeutung über ein stabil niedriges GSL-Niveau von ca. 10 bis 15 $\mu\text{mol/g}$ verfügen. Sortenmittelwerte $>18 \mu\text{mol/g}$ werden im LSV nur selten erreicht. Im BSV/EUV kommt dies durchaus häufiger vor und an der Sorte Consort wird deutlich, dass sich vereinzelt Kandidaten in der Prüfung befinden, die mit GSL-Gehalten $>25 \mu\text{mol/g}$ nicht mehr als 00-Sorten anzusehen sind.

Wenn Rapssorten mit einem GSL-Niveau oberhalb von 18 bis 20 $\mu\text{mol/g}$ eine größere Anbaubedeutung erlangen, besteht die Gefahr, dass es zum Anstieg der GSL-Gehalte in Raps-Konsumware kommt. Andererseits wäre es dem Landwirt prinzipiell möglich, bei der vorhandenen großen Streubreite der GSL-Gehalte in sonst vergleichbar leistungsfähigen Sorten auch das Merkmal GSL-Gehalt in seine Sortenentscheidung einzubeziehen. Diese Möglichkeit bleibt gegenwärtig jedoch auf Grund der fehlenden wirtschaftlichen Bedeutung des GSL-Gehaltes weitgehend ungenutzt. Insofern sind die Beschlüsse des VLK-Arbeitskreises sowie des UFOP/SFG-Fachausschusses zu begrüßen, ab 2004 keine Sorten mit $>18 \mu\text{mol/g}$ in die LSV bzw. den BSV/EUV aufzunehmen. Sie verfolgen das Ziel, ähnlich wie in Kanada verstärkt über den Faktor Sorte Einfluss auf das GSL-Niveau im Konsumraps zu nehmen. Für die Rapszüchtung ergibt sich daraus die Aufgabe, auch zukünftig Sorten mit stabil niedrigen bzw. sehr niedrigen GSL-Gehalten bereitzustellen.

Angesichts der in den Bundesländern für die GSL-Bestimmung eingesetzten Methodenvielfalt und möglicher Probleme hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Ergebnisse erscheint es dringend angezeigt, im Sortenversuchswesen der Länder eine einheitli-

che Untersuchungsmethodik einzuführen. Als geeignete Methode kommt die NIRS in Frage, die in ein leistungsfähiges NIRS-Netzwerk integriert sein sollte.

- **Glucosinolatgehalte in Rapssaat-Handelspartien**

Der Sortenfortschritt bei den meisten verbreiteten Rapssorten hat in Verbindung mit dem rückläufigen Durchwuchs von glucosinolathaltigem Altraps zu einer Absenkung des GSL-Niveaus im Handelsraps geführt. Heute weist Raps aus deutscher Produktion mittlere GSL-Gehalte von etwa 13 bis 14,5 $\mu\text{mol/g}$ lufttrockener Saat auf. Damit liegt das GSL-Niveau von deutschen Rapssaaten nur noch etwa 2 bis 3 $\mu\text{mol/g}$ über den Werten für Canola-Handelsware und deutlich niedriger, als in der EU für 00-Raps vorgeschrieben ist. Der bisherige Höchstgehalt von 25 $\mu\text{mol/g}$ ist daher wenig geeignet, zur weiteren Reduzierung der GSL-Gehalte im Raps beizutragen. Die Einführung eines strengeren Qualitätsstandards für Rapssaat-Handelspartien von z.B. 18 $\mu\text{mol/g}$ Saat erscheint daher möglich und sinnvoll. Gleichzeitig würde damit einer mehrfach erhobenen Forderung von deutschen Tierernährern entsprochen werden.

Allerdings besteht zwischen einzelnen Handelspartien eine große Schwankungsbreite und bei Anwendung eines Qualitätsstandards von 18 $\mu\text{mol/g}$ zeigt sich, dass gegenwärtig zwischen 6 und 15 % der Untersuchungsmuster diese Qualität noch nicht erreichen. Ein besonderes Risiko besteht auch beim Import von Rapssaaten aus einigen osteuropäischen Ländern, in denen häufig hohe bis sehr hohe GSL-Gehalte nachgewiesen werden. Um bei der weiteren Verarbeitung des Rapses in der Ölmühle eine gleichbleibend hohe Qualität des Schrotes zu gewährleisten ist es notwendig, derartige Partien rechtzeitig zu erkennen und einer gesonderten Behandlung zuzuführen. Dies erfordert eine regelmäßige Kontrolle der GSL-Gehalte, die z.B. am Wareneingang der Ölmühlen mittels NIRS ohne zusätzlichen Aufwand gemeinsam mit der Rohfettbestimmung stattfinden könnte.

- **Glucosinolatgehalte in Rapsextraktionsschrot**

Rapsextraktionsschrot aus deutschen Ölmühlen zeichnet sich mit durchschnittlich 7 bis 10 $\mu\text{mol/g}$ durch eine gute 00-Qualität aus. Schrotpartien mit GSL-Gehalten >18 $\mu\text{mol/g}$ sind selten und machen nur etwa 1 % des Gesamtaufkommens aus. Zwischen den Rapsschroten aus einzelnen Ölmühlen gibt es allerdings erhebliche Qualitätsunterschiede, die hauptsächlich durch unterschiedliche Temperaturen beim Toastprozess hervorgerufen werden. Der mittlere GSL-Gehalt von Rapsschrot aus verschiedenen Ölmühlen schwankt dadurch in dem weiten Bereich von ca. 3 bis 15 $\mu\text{mol/g}$. Hier sollte eine Vereinheitlichung der Verarbeitungstechnologie angestrebt werden.

Dabei muss berücksichtigt werden, dass eine zu intensive Wärmebehandlung zu unerwünschter Proteinschädigung führen kann. Deshalb sollte die Temperaturführung beim Toasten dahingehend optimiert werden, dass bei möglichst geringer Beeinträchtigung der Protein- und Aminosäurenverdaulichkeit ein weitgehender GSL-Abbau erreicht wird. Hinsichtlich der konkreten Gefahren einer verschlechterten Eiweißqualität durch zu starkes Toasten besteht dringend Untersuchungsbedarf.

Die Verarbeitung von Rapsschrot im Mischfutter erfolgt gegenwärtig ohne jede analytische Kontrolle des GSL-Gehaltes. Werden einzelne Mischfutterbetriebe vorwiegend von bestimmten Ölmühlen beliefert, kann das aufgrund der z.T. gravierenden Qualitätsunterschiede zwischen Schrotten einzelner Ölmühlen zu stark schwankenden GSL-Konzentrationen im Mischfutter führen. Viele Betriebe verarbeiten ständig Schrot mit niedrigen GSL-Gehalten, so dass bei der Verfütterung dieser Mischungen eine hohe Sicherheit besteht. In anderen Mischfutterwerken ist diese Sicherheit nicht gegeben, da häufig Rapsschrot mit höheren bzw. stark schwankenden GSL-Gehalten verwendet wird. Eine noch größere Unsicherheit für die Mischfutterherstellung ergibt sich beim Einsatz von importierten Rapsschrotten, insbesondere solchen aus osteuropäischen Herkünften, die mit 15 $\mu\text{mol/g}$ im Durchschnitt wesentlich höhere GSL-Gehalte als deutsche Ware aufweisen.

Angesichts der möglichen Risiken, die sich durch die Verfütterung von Schrotpartien mit unerkannt hohen GSL-Gehalten ergeben können, erscheint eine regelmäßige analytische Kontrolle des GSL-Gehaltes in Rapsfuttermitteln unerlässlich. Die GSL-Untersuchung könnte mit vertretbaren Analysenkosten am Warenausgang der Ölmühlen erfolgen und dann zur Deklaration des GSL-Gehaltes in den ausgelieferten Schrotpartien führen. Sofern die Analyse in den Mischfutterbetrieben vorgenommen wird, ist insgesamt mit höheren Kosten zu rechnen. Diese Variante ermöglicht aber eine lückenlose Qualitätskontrolle, die auch auf Rapskuchen sowie importierte Rapsfuttermittel ausgedehnt werden muss.

- **Glucosinolatgehalte in Rapskuchen**

Bei der Verarbeitung von Raps zu Rapskuchen bzw. Rapsexpellen werden die GSLe im Pressrückstand aufkonzentriert und durch das Fehlen einer thermischen Nachbehandlung weisen die Produkte in der Regel höhere GSL-Gehalte auf als die verarbeitete Rapssaat. Hohe Abpressgrade führen zu niedrigen Restfettgehalten und primär zu höheren GSL-Gehalten in den Rapskuchen. Allerdings kann ein parallel verlaufender partieller thermischer oder hydrolytischer GSL-Abbau, der aber mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Temperaturen $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei Feuchtegehalten $\geq 10\text{ }\%$ statt-

findet, auch deutlich niedrigere GSL-Gehalte zur Folge haben. Insgesamt kommt es auf Grund erheblicher technischer und technologischer Unterschiede in den zumeist dezentralen Verarbeitungsanlagen zu einer großen Variation der GSL-Gehalte (<10 µmol/g bis zu 35 µmol/g) und der Restfettgehalte (9 bis 28 %) in den Rapskuchen. Die Analyse beider Futterwert bestimmenden Inhaltsstoffe ist daher zwingend erforderlich.

Die Ergebnisse des Projektvorhabens dokumentieren den erreichten Stand zur Höhe des Glucosinolatgehaltes in Raps und Rapsfuttermitteln in der gesamten Warenkette vom Sortensaatgut über Anbau, Handel und Verarbeitung bis hin zum Einsatz im Mischfutter. Es wird gezeigt, dass das GSL-Niveau von deutschen Rapssaaten nur noch 2 bis 3 µmol/g über Canola-Handelsware liegt und Rapsschrot aus deutschen Ölmühlen mit 7 bis 10 µmol/g eine gute 00-Qualität aufweist. Die Veröffentlichung von Teilergebnissen (SCHUMANN, 2003 a,b) hat dazu beigetragen, dass gegenwärtig die Qualität von Rapsprodukten erneut diskutiert wird. Dabei wird das Ziel verfolgt, die Wertschätzung von Rapsschrot und Rapskuchen als wertvolle einheimische Eiweißfuttermittel zu erhöhen und durch weitere Qualitätsverbesserung neue Absatzmöglichkeiten auf dem Futtermittelmarkt zu erschließen. Dies kann nur durch die weitere konsequente Absenkung der GSL-Gehalte in Rapsorten und die Optimierung des Toastprozesses in den Ölmühlen gelingen. Darüber hinaus ist eine durchgängige Qualitätskontrolle von der Rapsproduktion bis zur Verfütterung erforderlich, die ggf. in akkreditierten Zentrallaboren mit einheitlicher Analytik erfolgen kann.

Auf dem 11. Internationalen Rapskongress in Kopenhagen wurden Empfehlungen zu Höchstwerten für den GSL-Gehalt in Raps-Handelspartien sowie zur Deklaration des GSL-Gehaltes in Rapsfuttermitteln formuliert. Diese Empfehlungen könnten die Grundlage für die Weiterführung eines europaweit gültigen Qualitätsmaßstabes für 00-Rapssaaten und daraus erzeugten Rapsfuttermitteln bilden.

Danksagung

Der Autor dankt der UFOP e.V., Berlin, für die Finanzierung des Projektvorhabens (Nr. 521/001). Besonderer Dank gilt Frau Dr. M. Specht für die stets gewährte Unterstützung bei der Vorbereitung und Durchführung des Projektes. Weiterhin sei allen Beteiligten für ihre Kooperation und große Hilfsbereitschaft gedankt, insbesondere

- den Länderdienststellen in Bayern, Hessen, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Sachsen, Schleswig-Holstein und Thüringen für die Überlassung ihrer GSL-Ergebnisse aus den Landessortenversuchen;
- der Sortenförderungsgesellschaft Bonn für die Bereitstellung von Probenmaterial aus den Bundessorten-/EU-Sortenversuchen;
- den Landhandelsunternehmen Hanse-Saaten Rostock, Norddeutsche Saat- und Pflanzgut AG Neubrandenburg und der Rudloff Feldsaaten GmbH für die Hilfe bei der Probenahme aus Z-Saatgutgebinden;
- Herrn Dr. Sauermann, LWK Schleswig-Holstein für den Kontrollanbau von Z-Saatgut;
- dem Deutschen Raiffeisenverband, Bonn, dem Bundesverband der Agrargewerblichen Wirtschaft e.V., Bonn und dem Verband Deutscher Ölmühlen e.V., Berlin für ihre Unterstützung bei den umfangreichen Probenahmen beim genossenschaftlichen und privaten Landhandel sowie bei den Ölmühlen;
- den über 100 beteiligten Unternehmen des ländlichen Erfassungshandels für die Beprobung von Raps-Erntepartien;
- den beteiligten Ölmühlen und dezentralen Ölsaatenverarbeitungsanlagen für die Bereitstellung von Proben aus Raps-Handelspartien sowie von Rapsschrot- bzw. Rapskuchenproben aus ihrer Produktion
- sowie den beteiligten Mischfutterbetrieben für die Bereitstellung von Rapsfuttermitteln aus ihrer Verarbeitung.

Meinen Mitarbeitern Regina Post, Petra Schuster und Eckhard Radicke danke ich herzlich für die zuverlässige analytische Bearbeitung des umfangreichen Materials.

6. Literatur

ANJOU, K. (1972): Manufacture of Rapeseed Oil and Meal. In: L.-A. APPELQVIST and R. OHLSON (Eds.): Rapeseed. Cultivation, composition, processing and utilization. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 198-217

- ANONYM (1990): Bestimmung des Ölsaaten Glucosinolatgehaltes durch HPLC. In: Anhang VIII VO (EWG) Nr. 1864/90 vom 29.6.90, Amtsblatt Nr. L 170 vom 3.7.90, 28-34
- ANONYM (1996): Verordnung (EG) Nr. 658/96 vom 9.4.1996 über die Voraussetzungen für die Ausgleichszahlungen im Rahmen der Stützungsregelung für Erzeuger bestimmter landwirtschaftlicher Kulturpflanzen. Amtsblatt Nr. 91 vom 12.4.96, 46ff
- BELLOF, G. und M. KRAUS (1999): Der Einsatz von Rapskuchen in der Lämmermast unter besonderer Berücksichtigung steigender Glucosinolatgehalte. UFOP-Schriften, Heft 13, 37-46
- BOENISCH, A. (2000): Wertvolles aus norddeutschem 00-Raps für Mensch und Tier. In: UFOP-Sonderdruck „25 Jahre Qualitätsraps“, 11-12
- CAMPBELL, L.D. und B.A. SLOMINSKI (1990): Extent of Thermal Decomposition of Indole Glucosinolates During the Processing of Canola Seed. JAOCS, Vol. 67, 73-75
- CAMPBELL, L.D. und F. SCHÖNE (1998): Effects of antinutritional factors in rapeseed. Proc. 3th Int. Workshop on "antinutritional factors in legume seeds and rapeseed", Wageningen, EAAP Publication No. 93, 185-198
- DECLERCQ, D.R. und J.K. DAUN (2002): Report of the Quality of 2002 Western Canadian Canola. Canadian Grain Commission, Grain Research Laboratory. Winnipeg, Manitoba.
- DIEDRICH, M. und M. KUJAWA (1987): Degradation of progoitrin and its breakdown product VOT by microorganisms of intestine of rats *in vitro*. Proc. 7th Int. Rapeseed Congr., Paris, 1710-1716
- EN ISO 9167-1 (1992): Rapeseed – Determination of glucosinolates content – Part 1: Method using high-performance liquid chromatography; German version EN ISO 9167-1 : 1995
- FRIEDT, W. (2003): Züchtung von glucosinolatarmen Sommer- und Winterrapssorten – Historie und internationaler Stand. UFOP-Statusseminar „Glucosinolate in Raps und Rapsfuttermitteln“, Berlin, 27. Mai, (www.ufop.de)
- GRAF, T., H. LÜDKE und B. PILZ (1996): Qualitätsaspekte bei der dezentralen Verarbeitung von Ölsaaten. VDLUFA-Schriftenreihe **44**, Kongressband Trier, 167-170
- HARTUNG, H., J. BARGHOLZ, G. MÜLLER, L. HEROLD, G. JAHREIS, W. SCHUMANN und F. SCHÖNE (2003): Rapeseed qualities of Thuringian harvests from 1992 to 2002. Proc. 11th Int. Rapeseed Congr., Copenhagen, Denmark. 785-787

- HENKEL, H. (1996): Beim Toasten in Ölmühlen werden Glucosinolate abgebaut. VeredlungsProduktion, 3/1996, 71
- HENKEL, H. und R. MOSENTHIN (1989): Rapssaat und Rapsprodukte in der Tierernährung. Übers. Tierernährg. **17**, 139-190
- HICKLING, D. (2001): Canola meal – feed industry guide. 3rd Edition. Canola Council of Canada. 39 pp.
- JEROCH, H., J.G. BRETTSCHEIDER und S. DÄNICKE (1997): Rapssaat und Rapskuchen in der Legehennenfütterung. UFOP-Schriften, Heft 4, 19-56
- JEROCH, H. und J.G. BRETTSCHEIDER (2001): Rapsprodukte in der Legehennenfütterung. 1. Litauisch-Deutscher Rapstag, Kaunas-Akademie Litauen. Beiträge zur Tagung, 56-59
- KRACHT, W. (1996): Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Rapsextraktionsschrot und Rapskuchen in der Fütterung von Mastschweinen und Broilern. Proc. 4. Tagung Schweine- und Geflügelernährung, Halle (Saale), 17-32
- KRACHT, W. et al. (1998): Futterwert von Extraktionsschrot aus geschälter Rapssaat für Mastschweine, Ferkel, Broiler, und Legehennen und von Rapschalen für Schafe. Ufop-Schriften, Heft 10, 9-74
- LE DILOSQUER, A. und A. MERRIEN (2003) : Moins de glucosinolates dans la récolte colza 2002. Oleoscope N° 70, Mai 2003, 27-28
- LINSINGER, T., N. KRISTIANSEN, N. BELOUFA, H. SCHIMMEL, J. PAUWELS (2001): EUR 19764: The certification of the total glucosinolate and sulphur contents of three rapeseed (colza) materials BCR-190R, -366R and -367R. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 34 pages, ISBN 92-894-0892-8
- LUDWIG, E. (1996): Aminosäuren, Peptide, Proteine. In: C. FRANZKE (Hrsg.): Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Behr's Verlag, Hamburg, 9-56
- MICHEL, V. (2004): unveröffentlicht
- MÜNCH, E. (2003): Rapssaatverarbeitung in den Ölmühlen – Einflussmöglichkeiten auf die Qualität des Schrotes. UFOP-Statusseminar „Glucosinolate in Raps und Rapsfuttermitteln“. Berlin, 27. Mai, (www.ufop.de)
- NEWKIRK, R.W. und H.L. CLASSEN (2000): The effects of standard oil extraction and processing on the nutritional value of canola meal for broiler chickens. Poult. Sci., **79** (Suppl. 1), 10
- NEWKIRK, R.W. (2003): Canola Product Quality and Processing Parameters. Proc. 11th Int. Rapeseed Congr., Copenhagen, Denmark. 1244-1246
- QUINSAC, A. (2001): Bonne teneur en huile du colza mais hausse des impuretés en 2001. Oleoscope N° 63, Novembre 2001, 22-24

- RAKOW, G. und J.P. RANEY (2003): Die Bedeutung des Glucosinolatgehaltes für die Qualität von Rapsschrot und weitere Qualitätsmerkmale. UFOP-Statusseminar „Glucosinolate in Raps und Rapsfuttermitteln“. Berlin, 27. Mai.
- REINHARDT, T.-C. (1992): Entwicklung und Anwendung von Nah-Infrarot-spektroskopischen Methoden für die Bestimmung von Öl-, Protein-, Glucosinolat-, Feuchte- und Fettsäure-Gehalten in intakter Rapssaat. Cuvillier-Verlag, Göttingen. 129 S.
- REMMELE, E. und K. STOTZ (2003): Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich – Projektphase 1: Erhebung der Ölqualität und Umfrage in der Praxis. Abschlussbericht Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., FKZ 22004900. Straubing: Technologie- und Förderzentrum, Eigenverlag. 111 S.
- REUTER, L.B. (2000): Absatzwege von Raps. RAPS **18** (3), 158-159
- REUTER, L.B. (2003): Der Rapsmarkt auf einen Blick. RAPS **21** (4), 192-193
- RÖBBELEN, G. und M. FRAUEN (2003): Rapsschrot aus 00-Qualitätsrapssorten. RAPS **21** (4), 186-187
- SAUERMANN, W. und J. GRONOW (2001): Bundes- und EU-Sortenversuch 1999/2000. Ufop-Schriften, Heft 16, 11-42
- SCHÖNE, F., B. GROPPPEL, A. HENNING, G. JAHREIS und B. LANGE (1997): Rapeseed meals, Methimazole, Thiocyanate and Iodine Affect Growth and Thyroid. Investigations into Glucosinolate Tolerance in the Pig. J. Sci. Food Agric., **74**, 69-80
- SCHÖNE, F. (1998): Rapssaat und Rapsprodukte im Nahrungsbereich und als Futtermittel. Ber. Ldw. **76**, 441-457
- SCHÖNE, F. (2001): Rapsextraktionsschrot in der Schweinefütterung. VeredlungsProduktion, 4/2001, 77-80
- SCHÖNE, F. und G. JAHREIS (1993): Leitlinie zur Rapsfütterung. Sonderheft LUFA Thüringen, 15-28
- SCHÖNE, F., U. KIRCHHEIM, H. LÜDKE, G. RICHTER und T. GRAF (2002): Standpunkt zur Verwertung von Rapskuchen in der Thüringer Landwirtschaft. TLL Jena. 8 S.
- SCHUMANN, W. (1996): Wertbestimmende Inhaltsstoffe im Raps. Proc. 4. Tagung Schweine- und Geflügelernährung, Halle (Saale), 1-16
- SCHUMANN, W., R. POST und B. STÖLKEN (1999): Entwicklung des Glucosinolatgehaltes in Raps-Handelspartien seit der Anbauumstellung auf 00-Sorten. VDLUFA-Schriftenreihe **52**, Kongressband Halle, 259-262

- SCHUMANN, W. und R.-R. SCHULZ (2000): Entwicklung des Glucosinolatgehaltes in Raps-Handelspartien. *Raps*, **18** (4), 202-205
- SCHUMANN, W. (2003 a): GSL-Gehalt von Rapsextraktionsschrot und Rapskuchen aus Ölmühlen und von Wareneingängen deutscher Mischfutterwerke. UFOP-Statusseminar „Glucosinolate in Raps und Rapsfuttermitteln“. Berlin, 27. Mai, (www.ufop.de)
- SCHUMANN, W. (2003 b): Glucosinolate content of rapeseed and rapeseed products in Germany. Proc. 11th Int. Rapeseed Congr., Copenhagen, Denmark. 1265-1267
- WEIß, J. (2001): Einsatz von Rapsextraktionsschrot und Rapskuchen in der Schweinefütterung aus deutscher Sicht. 1. Litauisch-Deutscher Rapstag, Kaunas-Akademie Litauen. Beiträge zur Tagung, 51-55
- TILLMANN, P. und T.-C. REINHARDT (1999): Qualitätsbestimmung von Körnerraps mit der vernetzten Nahinfrarotspektroskopie (NIRS). UFOP-Schriften, Heft 12, 135-162
- YOUNGS, C.G. und L.R. WETTER (1969): Processing of rapeseed for high quality meal. Rapeseed Meal for Livestock and Poultry. Rapeseed Association of Canada. Publ. No. 3: 2-3.