

Rapssamenproteine – Struktur, Eigenschaften, Gewinnung und Modifizierung

Jürgen Kroll¹, Jens-Peter Krause^{2#} und Harshadrai M. Rawel¹

¹ Universität Potsdam, Institut für Ernährungswissenschaft, Arthur-Scheunert Allee 114–116, D-14558 Nuthetal, OT Bergholz-Rehrbrücke

² Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg, Berliner Chaussee 66, D-39114 Magdeburg

Zusammenfassung

Die Speicherproteine Cruziferin (Globulin) und Napin (Albumin) aus Rapssamen werden hinsichtlich Aufbau, Struktur, physikochemischer und technofunktionaler Eigenschaften charakterisiert. Möglichkeiten der Proteingewinnung und -Modifizierung werden aufgezeigt.

Summary

The rape seed proteins cruciferin (globulin) and napin (albumin) are characterized in terms of their structure, conformation, physico-chemical and techno-functional properties. Various methods of protein extraction and modification are discussed.

Keywords: Rapssamen, Proteine, Cruziferin, Napin, Eigenschaften, Gewinnung, Modifizierung / Rape seeds, proteins, cruciferin, napin, protein properties, extraction, modification

Einleitung

Raps wird seit Jahrhunderten vor allem wegen des hohen Ölgehaltes kultiviert. Die größten europäischen Produzenten sind Deutschland, Frankreich und Großbritannien. Die enormen Steigerungsraten bei Rapsanbau und -verarbeitung (allein in Deutschland wird 2007 mit einer Verarbeitungskapazität von ca. 7,5 Mio t Rapssaar gerechnet), sinkende Rapsschrotpreise und zunehmende Konkurrenz auf dem Tierfuttermarkt lassen die Gewinnung von Proteinen aus Raps zunehmend interessanter erscheinen. Proteine machen neben Polysacchariden und Lipiden etwa 20–25 % der Hauptinhaltsstoffe im Rapssamen aus. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass in der Vergangenheit im Schrifttum zur Umrechnung des Proteingehaltes auf der Basis des analytisch ermittelten Stickstoffgehaltes (Kjeldahl-Verfahren) ein Wert von 6,25 angewendet wurde und partiell auch noch herangezogen wird. Dieser Wert hat sich jedoch als zu hoch herausgestellt¹. Auf der Basis der Aminosäurezusammensetzung der Proteinhauptfraktionen ist ein Umrechnungsfaktor von 5,7 ermittelt worden. Dieser Wert wird nunmehr als Umrechnungsbasis vom Stickstoffgehalt auf den Proteingehalt beim Rapsprotein herangezogen¹. Entsprechend niedriger sind die oben angegebenen Proteingehalte in Ansatz zu bringen. Bei den Rapssamenproteinen handelt es sich um Komponenten mit wertvollen ernährungsphysiologischen und technofunktionalen Eigenschaften. Als native Minorkomponenten sind in Rapssamen

verschiedene sekundäre Inhaltsstoffe (Glucosinolate, phenolische Verbindungen, Phytinsäure) enthalten.

Aufbau und Struktur

Die Rapssamenproteine bestehen wie alle pflanzlichen Speicherproteine aus verschiedenen Fraktionen. Dabei sind sowohl Parallelen in Aufbau und Struktur als auch charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen Pflanzenarten zu erkennen. Unterteilt man die Proteine nach ihrer Löslichkeit in wässrigen Medien, eine der verschiedenen Möglichkeiten einer Klassifizierung dieser Biopolymere, dann hat nach wie vor die klassische Einteilung nach Osborne²) ihre Gültigkeit und vor allem auch im Hinblick auf eine mögliche technologische Gewinnung der Samenproteine ihre Vorteile. Danach werden vier Hauptfraktionen unterschieden: die wasserlöslichen *Albumine*, die bei einer bestimmten Ionenstärke (Salzlösungen) löslichen *Globuline*, die alkohollöslichen *Prolamine* und die alkalilöslichen *Gluteline*. Die beiden letztgenannten Fraktionen spielen bei den Rapssamenproteinen keine Rolle; sie sind Bestandteile von Getreideproteinen. Bei den Ölsamenproteinen handelt es sich hauptsächlich um Albumine und Globuline. Diese Speicherproteine bestehen aus Untereinheiten, die in wässrigen Lösungen mittels der Ultrazentrifugation auf Grund ihres verschiedenen Sedimentationsverhaltens (ein Maß dafür ist der Sedimentationskoeffizient, den man nach dem Altmeister der Ultrazentrifugationstechnik Svedberg als S bezeichnet) getrennt werden können. Danach wird bei den pflanzlichen Speicherproteinen zwischen 2-S-, 7-S-, 11- bzw. 12-S- und 15-S-Proteinen unterschieden, eine Einteilung, die letztlich mit der Molmasse korreliert³.

Bei den Rapssamenproteinen handelt es sich um Albumine und Globuline^{4–7}). Auf der Basis der Klassifikation mittels Ultrazentrifugation sind es 2-S- und 11- bzw. 12-S-Proteine: *Napin* und *Cruziferin*^{8–19}). Das 12-S-Rapssamen-Protein (*Cruziferin*) ist erstmals von *Bhatty, McKenzie et al.*⁴) aus entöltem Rapsmehl isoliert worden. In einer Übersichts-

Korrespondenz an: Dr. Jens-Peter Krause, E-Mail: jpkrause@ppm-magdeburg.de, Fax: 0391-8189-299, Tel.: 0391-8189-156 oder PD. habil Dr. Harshadrai M. Rawel, E-Mail: rawel@uni-potsdam.de, Fax: 033200-88582, Tel.: 033200-88525

Tab. 1 Physikochemische Eigenschaften und Molmasse von 12-S-Proteinen aus Raps und Sonnenblume²⁰⁾

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

arbeit hat *Schwenke*²⁰⁾ auf der Basis von eigenen Untersuchungen und Literaturbefunden charakteristische Eigenschaften dieses Proteins im Vergleich zum 12-S-Globulin der Sonnenblumensamen zusammengestellt, die partiell in der Tabelle 1 dokumentiert sind.

Aus den Spektren von Versuchen mit Röntgen-Kleinwinkelstreuung, quasielastischer Lichtstreuung und Circular-dichroismus sind wichtige molekulare Größen (Tab. 1) sowie die in Abbildung 1 dargestellte Quartärstruktur dieses Globulins abgeleitet worden^{21,22)}. Demzufolge bildet das 12-S-Rapssamen-Globulin ein trigonales Antiprisma, das aus 6 Untereinheiten zusammengesetzt ist, wobei jede dieser Untereinheiten wiederum aus 2 Domänen besteht. Diese 2-Domänenstruktur der Untereinheiten ist auch in 11-S-Proteinfraktionen anderer Pflanzensamen nachgewiesen worden²¹⁾. Die Domänen sind Polypeptidketten: ein saures Polypeptid (α -Kette) mit einer Molmasse von 30 000–40 000 g/mol und ein basisches Polypeptid (β -Kette) mit einer Molmasse von etwa 20 000 g/mol²³⁾. Die beiden Ketten sind über Disulfid-

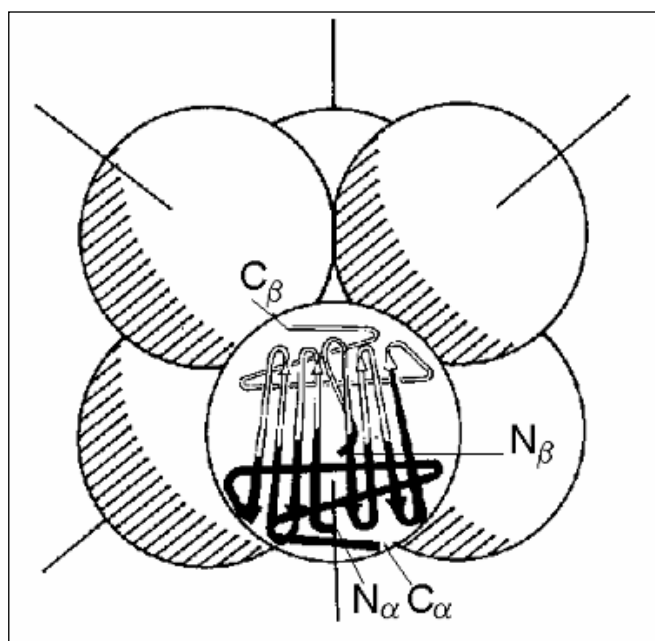


Abb. 1 Modell des Cruciferins (Auszug aus Ref.²¹⁾)

brücken verbunden; zitiert Ref.²⁰⁾. Diese beiden Klassen von Polypeptiden sind auch im Rapssamen-Globulin nachgewiesen worden^{5,24)}.

Bei dem „kleinen“ Rapssamenprotein (2-S-Protein) handelt es sich um ein vergleichsweise niedrigmolekulares (Masse 12 000–14 000g/mol) basisches Albumin mit einem isoelektrischen Punkt von über 10²⁰⁾. Dieses Albumin, nach seiner Herkunftspflanze *Brassica napus* als „Napin“ bezeichnet, besteht aus einer größeren und einer kleineren Peptidkette, die über eine Disulphidbrücke verbunden sind^{20,25)}.

Die Struktur des Napins ist durch eine hohe Ordnung charakterisiert mit einem vergleichsweise hohen Anteil an α -Helix^{17,20)}. Diese 2-S-Proteine sind auch in anderen Pflanzenspezies, z. B. Leinsamen, Sonnenblumensamen, als Speicherproteine enthalten. Charakteristisch ist deren hoher Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren und an helikaler Struktur, zit. nach Ref.²⁰⁾. Die Primärstruktur der beiden Polypeptidketten des Napins haben *Ericson et al.*⁸⁾ untersucht. In Abbildung 2 sind Elektropherogramme beider Hauptfraktionen sowie eines Isolates dargestellt.

Neben Cruziferin und Napin sind weitere Proteine, allerdings in vergleichbar geringen Mengen, in Rapssamen nachgewiesen worden. Das Membranprotein „Oleosin“ bildet mit Phospholipiden eine sehr stabile, etwa 2,5 nm starke, negative geladenen Monoschicht um die lipidtragenden Oleosomen im Rapssamen^{26,27)}. Der durch isoelektrischer Fokussierung ermittelte isoelektrische Punkt liegt bei pH 6,5. Die Angaben zum Anteil des Oleosins am Gesamtproteingehalt schwanken in der Literatur zwischen 7–8 %²⁸⁾ und 20–25 %²⁹⁾. *Falk et al.*³⁰⁾ isolierten verschiedene Myrosinase bindende Proteine. Diese Proteine wurden hinsichtlich ihrer Aminosäurezusammensetzung, ihrer Peptidsequenz und der isoelektrischen Punkte charakterisiert. Die Molmassen dieser Präparate wurden mit 30–110 kDa ermittelt³⁰⁾. Alkalase-Inhibitoren sind ebenfalls in Rapssamen gefunden worden³¹⁾. Auf den Myrosinase-Komplex, dem Enzymsystem, das die Glucosinolate spaltet, soll hier nicht näher eingegangen werden. Diese spezielle „Rapsproblematik“ ist in einer Reihe von Übersichtsarbeiten abgehandelt worden^{32–35)}.

Was das Verhältnis der beiden Hauptproteinfraktionen der Rapssamen anbetrifft, so ergeben sich im Vergleich zu anderen Pflanzensamenproteinen (Sojabohne, Sonnenblumensamen) charakteristische Unterschiede. Die Albuminfraktion, die in der Sojabohne und im Sonnenblumensamen bezogen auf den Gesamtproteingehalt nur etwa 10 % beträgt, macht im Gegensatz dazu 40–50 % der Rapssamenproteine aus und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Globulinfraktion (demgegenüber Globulingehalt in der Sojabohne etwa 90 %). Hinzuweisen ist weiterhin darauf, dass es sich bei der Rapsalbuminfraktion um ein ernährungsphysiologisch hochwertiges Pflanzenprotein handelt. Die

Aminosäuresequenz einzelner Proteinfractionen ist aufgeklärt³⁶⁻³⁸).

Physikochemische Eigenschaften

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

Schmidt, Renard et al.¹⁷) isolierten aus Rapsamen-Mehl (Var. Express) mittels Extraktion und nachfolgender chromatographischer Reinigung Napin und bestimmten ausgewählte physikochemische Eigenschaften dieses Proteins. Sie ermittelten einen isoelektrischen Punkt von etwa pH 10,7, eine Molmasse von 13 919 g/mol und einen hydrodynamischen Radius von 1,98 nm. Das Napin zeigte unabhängig vom pH-Wert (pH-Werte 3–11) eine gute Löslichkeit (94 %) in wässrigen Lösungen. Die Autoren bestätigten die an anderer Stelle beschriebene hohe Stabilität des Napins¹⁷). So wurden unabhängig vom pH-Wert (eingestellte pH-Werte 3; 4,6; 7 und 12) und von verschiedenen Puffersystemen keine Konformationsveränderungen beobachtet. Damit im Zusammenhang wird der hohe Anteil an helicaler Struktur (48,6–57,9 %) im Vergleich zu 7–15,3 % β -Faltblatt-Struktur diskutiert¹⁷).

Hinsichtlich ausgewählter physikochemischer Proteineigenschaften von 12-S-Proteinen aus Rapsamen und Sonnenblumensamen sei auf Tabelle 1 verwiesen. Das 11- bzw. 12-S-Rapsamenprotein ist als Globulin in Salzlösungen bestimmter Ionenstärke löslich, außerdem in Säuren und Laugen entsprechender pH-Werte (Abb. 3). Der isoelektrische Punkt wurde bei einem pH-Wert von 7,2 ermittelt²⁰). Damit handelt es sich bei diesem Protein im Vergleich zu anderen Ösamenglobulinen (z. B. Sonnenblumen, Sojabohnen, Erdnuss), deren isoelektrischer Punkt im Sauren liegt³), um ein „neutrales“ Globulin. Mohamed Salleh et al.³⁹) haben ausgewählte physikochemische Eigenschaften von Cruciferin und Soja-Glycinin miteinander verglichen. Das Rapsamenprotein zeigte dabei eine höhere Oberflächenhydrophobizität, eine geringere Hitzestabilität und in Bezug auf unterschiedliche Ionenstärken ein differentes Löslichkeitsverhalten im Vergleich zum Sojaprotein.

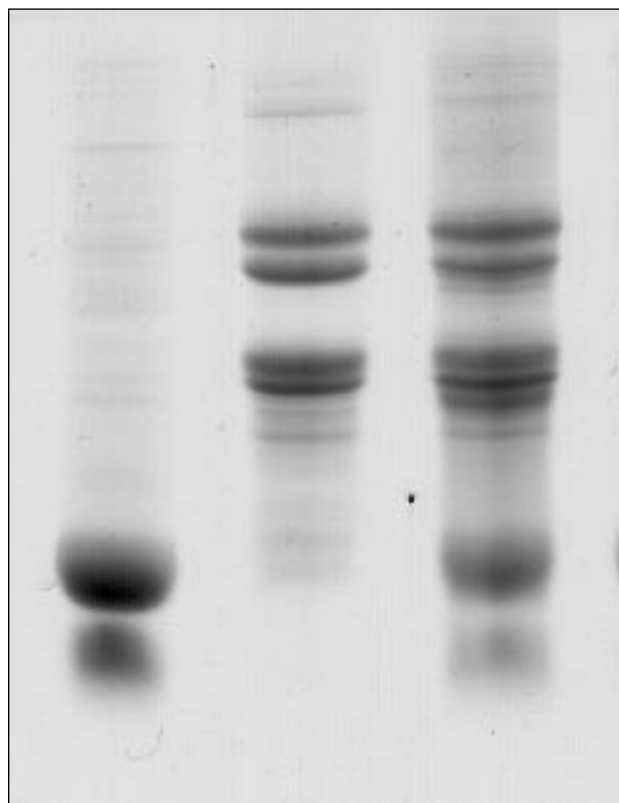


Abb. 2 Elektropherogramm (SDS-PAGE) des Napins (links), Cruciferins (Mitte) und eines Isolates (rechts) (Auszug aus Ref.⁶⁰)

Technofunktionelle Eigenschaften/Funktionelles Potenzial von Rapsproteinen

Der Begriff „funktionelle Eigenschaften von Lebensmittelbestandteilen“ ist in den 60er Jahren des 20. Jahrhundert geprägt worden. Unter funktionell werden Eigenschaften von Lebensmittelbestandteilen verstanden, die Rückschlüsse auf das verfahrens- und anwendungstechnische Verhalten der entsprechenden Stoffe erlauben. Begriffsbestimmung

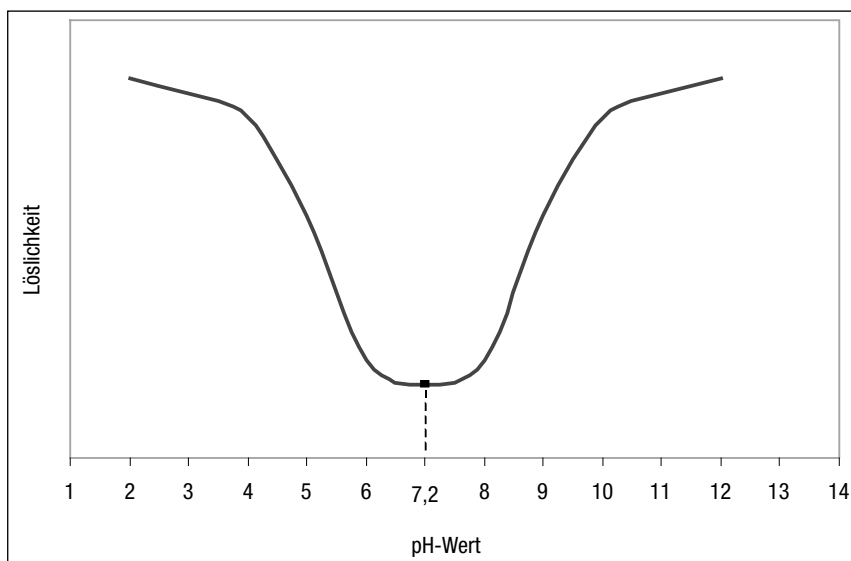


Abb. 3 Abhängigkeit der Löslichkeit des Rapsamenglobulins vom pH-Wert

Tab. 2 Allgemeine und funktionelle Eigenschaften von Proteinen (Kinsella⁴⁰)

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

und -umfang sind allerdings nicht einheitlich. Um eine klare Abgrenzung gegenüber der biologischen Bedeutung des Begriffes „funktionell“ zu dokumentieren, hat sich zu mindestens partiell der Begriff „technofunktionelle Eigenschaften von Lebensmittelbestandteilen“ eingebürgert. Dieser Praxis schließen sich die Verfasser dieser Übersichtsarbeit an, obwohl im Sinne der zitierten Original-Literatur diese Begriffsbestimmung nicht immer korrekt eingehalten werden kann. Kinsella⁴⁰ hat einen Zusammenhang zwischen allgemeinen und (techno)funktionellen Eigenschaften von Proteinen hergestellt (Tab. 2). Die technofunktionellen Eigenschaften von Lebensmittelbestandteilen stellen demzufolge eine zweite Ebene von Stoffkennwerten dar. Die Basis bilden jene Kenngrößen, die sich unmittelbar aus dem molekularen Aufbau der Bestandteile herleiten lassen, z. B. für Proteine die Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur.

Neben dem Begriff funktionelle (technofunktionelle) Eigenschaften ist im Zusammenhang mit der Charakterisierung von Pflanzenproteinen als potenzielle Lebensmittelbestandteile der Begriff „funktionelles Potenzial“ definiert worden⁴¹. Das funktionelle Potenzial wird als struktur-

stoff^{41,42}. Zu diesen im weitesten Sinne „intrinsischen“ Faktoren kommen technologiebedingte äußere Faktoren als relevante, die Funktionalität beeinflussende Größen wie Temperatur- und pH-Einflüsse. Gezielte Modifizierung kann darüber hinaus zu drastischen Veränderungen von Proteinstruktur und Funktionalität führen (siehe unten). Die Modifizierbarkeit ist somit ebenso wie die Wechselwirkungsfähigkeit ein integraler Bestandteil des funktionellen Potenzials eines Proteins. Die Berücksichtigung der Komplexität der Systeme und Einflussgrößen – Proteinstruktur, Proteinwechselwirkungen, Proteinmodifizierung, technologiebedingte Proteinveränderung – ist deshalb eine Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen über die Funktionalität von Pflanzenproteinen unterschiedlicher Herkunft. Proteinfunktionalität wird nicht nur durch die physikochemischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials, sondern auch durch die Prozessbedingungen während der Proteinisolierung sowie durch die Wechselwirkungen mit Nichtproteinbestandteilen bestimmt^{43,44}.

Die aus Proteinstruktur, Proteinwechselwirkungen, Proteinmodifizierung und Technologie resultierende hohe Komplexität des Systems „Protein“ erschwert die Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen über funktionelle Eigenschaften von Pflanzenproteinen unterschiedlicher Herkunft. Dazu kommt noch, dass kaum standardisierte Methoden zur Bestimmung technofunktioneller Eigenschaften von Proteinpräparaten zur Verfügung stehen. So werden partiell für einzelne Eigenschaften (z. B. für die Schaumeigenschaften) unterschiedliche Methoden angewendet. Das erschwert in manchen Fällen den Vergleich von auf unterschiedlichen Wegen erhaltenen Ergebnissen; obwohl die generelle Aussage zur jeweiligen technofunktionellen Eigenschaft dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Tab. 3 Funktionelle Eigenschaften von Raps(RI)- und Sonnenblumen(SI)-Proteinisolaten (Basis Sojaproteinisolat = 1 gesetzt)

Isolat	Absorptionsverhalten			Emulgierverhalten		Schaumbildung		Literatur
	NSI	Wasser	Fett	Kapazität	Stabilität	Volumen	Stabilität	
SI-M	1,1	0,37	2,15	1,15		1,00	0,92	[95]
SI-IP	0,8	0,29	2,79	1,38		0,88	0,85	[96–98]
SI-W		0,65	1,34	1,57	0,93			[99]
RI						1,14	1,1	[67]
RI-HPA	0,1	1,57	1,26	0,57	1,23	1,14	1,09	[47, 69]
RI-LPA	0,9	1,32	0,61	0,60	1,40	1,02	1,14	[47, 69]

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

Hinsichtlich der technofunktionellen Eigenschaften von Rapsamenproteinen existiert eine Vielzahl von Publikationen⁴⁵⁻⁶⁵. Sie alle belegen, dass proteinhaltige Präparate aus Rapsamen ein gutes Potenzial an technofunktionellen Eigenschaften besitzen. Das betrifft in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen und von der Zusammensetzung der Produkte die Löslichkeit, die Schaum- und Emulgierereigenschaften, das Wasserbindungsvermögen. Nachfolgende Übersicht (Tab. 3) vergleicht ausgewählte Parameter von Raps- und Sonnenblumen mit Sojaproteinisolaten⁶⁶.

Rapsisolate besitzen im Vergleich zu Sojaisolaten (SI) die gleiche Emulgieraktivität, jedoch eine höhere Schaumkapazität und -stabilität. *Sosulski et al.*⁶⁷ fanden, dass die Extraktion von Glucosinolaten und anderen niedermolekularen Bestandteilen zu einer erhöhten Wasser- und Fettbindungskapazität sowie verbesserten Schaum- und Emulgierereigenschaften von Rapsisolaten führt. Durch eine Salzextraktion und nachfolgender Dialyse (Ausfällung der Globuline durch Herabsetzung der Ionenstärke) gewonnene Rapsprotein-Isolate („Mizell-Verfahren“) besaßen die höchste Emulgierkapazität, während säuregefällte Rapsisolate die stabilsten Emulsionen bildeten. *Ohlson und Anjou*⁶⁸ konnten funktionellen Eigenschaften eines unter technischen Bedingungen hergestellten Rapsamen-Proteinisolates durch nachfolgende Modifizierung deutlich verbessern. *Dev und Mukherjee*⁶⁹ fanden, dass ein hoher Phytinsäuregehalt die Emulgierereigenschaften verschlechtert, jedoch kaum das Schaumbildungsverhalten beeinflusst. In Mizellform gewonnene Proteinisolate besitzen besondere viskoelastische Eigenschaften und spezielles Faserbildungsvermögen, wie am Beispiel von Ackerbohnenproteinen festgestellt wurde⁷⁰. Ähnliche Eigenschaften sollen Mizell-Proteinisolate aus Saflor und anderen Ölsamen besitzen⁷¹. Aus der Literatur lässt sich folgern, dass mizellare Proteinisolate infolge ihres nativen Zustandes und geringeren Gehalten an anderen Sameninhaltsstoffen i. a. eine höhere Funktionalität aufweisen als alkaliextrahierte, isoelektrisch gefällte Proteinisolate. Es wird immer wieder auf den engen Zusammenhang zwischen Qualität des Mehles und den erreichbaren funktionellen Eigenschaften der Proteine hingewiesen^{72,73}. Cruciferin besitzt herausragende Schaumbildungseigenschaften, die beim Napin sogar mit Hühnereiweiß vergleichbar sind⁷⁴. Die Gelbildung beider Proteine unterscheiden sich deutlich⁶⁰. Während Cruciferin bereits bei 70 °C, pH 5,5 geliert, benötigt Napin 95 °C und pH-Werte > 7 (Abb. 4).

Untersuchungen zum Verhalten der Einzelkomponenten und eines Isolates an Grenzflächen ergaben einige weitere interessante Hinweise auf funktionelle Besonderheiten⁴⁸. Adsorptionsmessungen zeigten für das Napin deutlich höhere Diffusionsraten und geringere kritische Konzentration für eine vollständige Belegung der Wasser/Luft-Grenzflächen mit Molekülen als für das Cruciferin und das Isolat. Die erreichbare Senkung der Grenzflächenspannung beträgt dagegen nur etwa die Hälfte (Abb. 5). Napin könnte bevorzugt z. B. als Pre-Emulgator und für schnell ablaufende

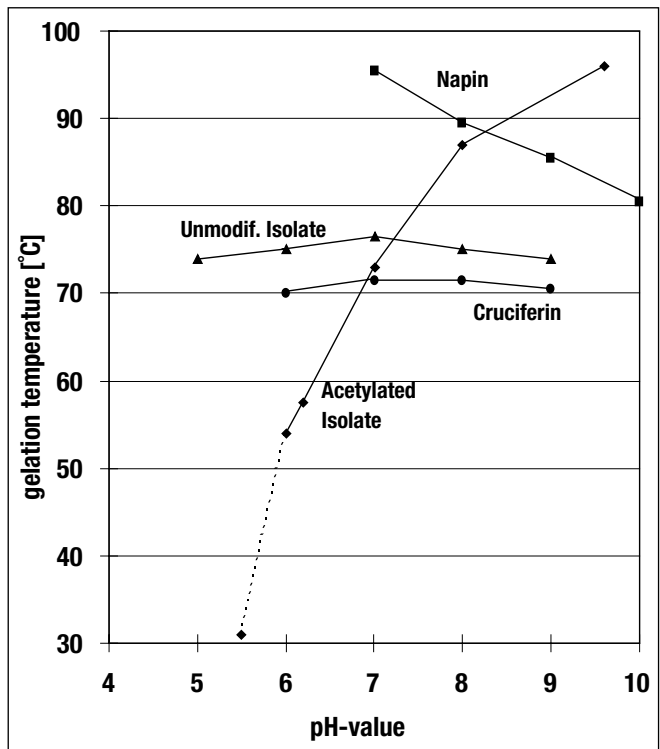


Abb. 4 pH-Abhängigkeit der Gelbildungstemperatur von Rapsproteinen (Auszug aus Ref.⁶⁰)

Grenzflächenstabilisierungsprozesse eingesetzt werden. Ebenso interessant sind die Filmbildungseigenschaften, die zu Veränderung der Benetzungseigenschaften von Oberflächen führen können.

Die amphiphilen Eigenschaften der Proteine gestatten es, hydrophile und hydrophobe Oberflächen gleichermaßen mit Filmen zu belegen und die Benetzungseigenschaften zu verändern, wobei die Ausprägung wiederum strukturabhängig ist (Abb. 6).

Prinzipiell wird bei Ölsamenproteinprodukten zwischen vollfetten Samenmehlen, entfetteten Samenmehlen (durch Lösungsmittelextraktion), Proteinkonzentraten und Proteinisolaten unterschieden (nähere Ausführungen dazu

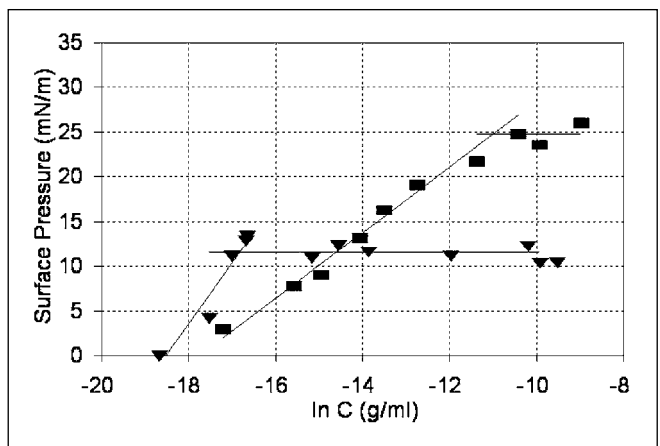


Abb. 5 Grenzflächenadsorptionsisotherme (Auszug aus Ref.⁴⁸)

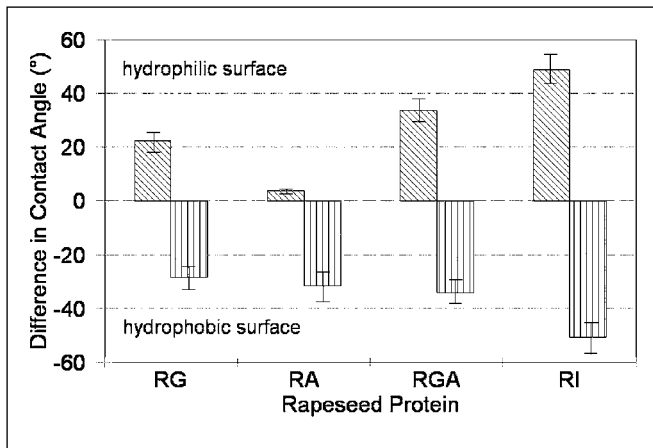


Abb. 6 Veränderung des Kontaktwinkel hydrophober und hydrophiler Oberflächen durch Rapsproteine (RG = Cruciferin, RA = Napin, RGA = Mischung, RI = Isolat) aus Ref.⁴⁸⁾

weiter unten). Die Löslichkeit unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung erheblich. Außerdem wird das Löslichkeitsverhalten von Proteinpräparaten im entscheidenden Maße von deren technologischer Vorgeschichte beeinflusst. Hinsichtlich der Löslichkeit von Rapssamenproteinprodukten sei auf die vorangegangenen Ausführungen hingewiesen. Demzufolge sind die Rapssamenalbumine in Wasser löslich. Daher besitzen Rapssamenpräparate mit einem vergleichsweise hohen Albumingehalt eine hohe Wasserlöslichkeit. Präparate mit einem hohen Globulinanteil bzw. solche, die ausschließlich aus Globulinen bestehen, sind nicht bzw. nur zu einem geringen Anteil in Wasser löslich. Wie bei allen Globulinen ist die Löslichkeit der Rapsoglobuline vom pH-Wert und von der Ionenstärke (Salzkonzentration) abhängig. Der isoelektrische Punkt (u.a. charakterisiert durch die geringste Löslichkeit des Proteins) des Rapsoglobulins ist bei einem pH-Wert von 7,2 ermittelt worden (siehe oben). Oberhalb und unterhalb des i.P. steigt die Löslichkeit an (Abb. 3), wie auch in Gegenwart von einer nicht zu hohen Konzentration an Kationen (Einsalzeffekt).

Aus den zahlreichen Publikationen (siehe unten) zur Funktionalität von Rapssamenproteinen kann gefolgert werden, dass die technofunktionellen Eigenschaften von der Art des Rapsproteinproduktes (Mehl, Konzentrat, Isolat) und damit von deren Zusammensetzung, von der Technologie der Produktherstellung und von Wechselwirkungen zwischen einzelnen Inhaltsstoffen (darauf wird weiter unten eingegangen) abhängig sind. Generell ist gezeigt worden, dass Rapsproteinkonzentrate ein hohes Wasserbindungsvermögen besitzen und dass Isolate mit einem hohen Anteil an Albuminen (Napin) hervorragende Schaumeigenschaften aufweisen^{20,50)}. Die Löslichkeit der Rapsproteinisolate, soweit sie aus Globulinen bestehen (Cruciferin), ist naturgemäß von der Ionenkonzentration und dem pH-Wert der Lösung abhängig und ist mit der Löslichkeit anderer Ölsamenproteinisolate vergleichbar.

Proteintechnologie

Proteinisolierung/-gewinnung

Zur Isolierung von Proteinen aus pflanzlichen Materialien stehen Standardverfahren zur Verfügung. Nach der Entölung der Saat können aus den Schrotten drei Grundprodukte gewonnen werden, die nach dem Proteingehalt in (entfettete) Samenmehle (Proteingehalt 40–50 %), Proteinkonzentrate (Proteingehalt > 60 %) und Proteinisolate (Proteingehalt > 85 %) unterteilt werden. Die entfetteten Samenmehle (mit einem technologisch festgelegten Restfettgehalt) fallen nach der üblichen Ölabtrennung aus den entsprechenden, vorbehandelten (u.a. partielle oder vollständige Schälung) Saaten an. Samenmehle eignen sich auf Grund der typischen arteigenen sensorischen Eigenschaften nur bedingt für den direkten Einsatz in Produkte für die Humanernährung. Proteinkonzentrate werden in der Weise gewonnen, dass durch eine Behandlung (Waschung) von entfetteten Samenmehlen mit Wasser oder wässrigen Lösungen, in denen der Hauptteil der Proteine (Globuline) nicht löslich ist, die entsprechen löslichen Komponenten (lösliche, niedermolekulare Kohlenhydrate; typische Geschmacksstoffe, die beim Einsatz entsprechender Produkte stören würden; aber auch in dem eingesetzten Lösungsmittel gelöste Proteine, wie die Albumine) entfernt werden. Nach weitgehender Abtrennung der wässrigen Lösung durch Zentrifugation oder Siebtechnik und nachfolgender Trocknung resultiert ein Proteinkonzentrat mit einem Proteingehalt von etwa 60 %, wobei dieser Wert von dem Proteinspektrum der jeweiligen Saat und von der Saatbehandlung (u.a. Grad der Schälung) abhängig ist. Der Rest der Trockenmasse besteht zum großen Teil neben geringen Mengen an Lipiden, wasserunlöslichen sekundären Pflanzeninhaltsstoffen sowie Mineralstoffen aus Polysacchariden. Solche Konzentrate sind natürlich nicht wasserlöslich, haben aber ein hohes Wasserbindungsvermögen.

Das Prinzip der Gewinnung von Proteinisolaten besteht darin, dass die in dem entfetteten Samenmehl enthaltenen Proteine durch Einsatz eines geeigneten wässrigen Lösungsmittels (Laugen, Salzlösungen einer bestimmten Ionenstärke) weitgehend (in Abhängigkeit von der Samenvorbehandlung z.B. Konditionierung) gelöst werden. Das geschieht durch eine wässrige Extraktion, deren spezielle Bedingungen (pH-Wert, Ionenstärke) sich nach der Art der im Samenmehl enthaltenen Proteine richtet. Nach Abtrennung des verbleibenden Rückstandes (Siebtechnik oder Zentrifugation) werden im Filtrat/Zentrifugat die darin gelösten Globuline isoelektrisch gefällt. Der Niederschlag wird nach Waschung getrocknet. Es resultiert ein Proteinisolat mit einem Proteingehalt von ca. 90 %.

Neben diesen „Standardverfahren“ der Herstellung von Proteinprodukten aus Rückständen der Ölsamenverarbeitung sind in der Literatur weiterer Möglichkeiten der Gewinnung entsprechender Produkte beschrieben. Dazu zählen die Fällung der Proteine durch Komplexbildner

(polyanionische Verbindungen) wie Alginat, Pektinat, Carboxymethylcellulose, Dextransulfat und Polyphosphate³³. Diese Verfahrensvariante wird vor allem dann angewendet, wenn die Albumine, die im Allgemeinen durch Einstellung des isoelektrischen Punktes nicht fällbar sind, gewonnen werden sollen. Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass der eingesetzte Komplexbildner im ausgefällten Protein verbleibt und dessen

Eigenschaft so verändert, dass eine eingeschränkte Verwendung resultiert. Weitere „Labor“-Varianten zur Gewinnung proteinhaltiger Produkte aus Rapssamen bzw. -mehl oder -schrot sind in Ref.⁷⁵ beschrieben. Dazu zählen auch Verfahren von Tzeng und Diosady⁷⁶⁻⁷⁸. Eine interessante Technologie zur Gewinnung von Proteinen aus unterschiedlichen Quellen stellt die Ultrafiltration dar. Das Prinzip dieser Filtrationstechnik besteht darin, dass gelöste Makromoleküle in Abhängigkeit von der Porengröße der verwendeten Membranen während der Filtration im Retentat^a zurückgehalten werden, während die gelösten niedermolekularen Verbindungen (niedermolekulare Kohlenhydrate, Peptide, Aminosäuren, sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe im Falle der Gewinnung pflanzlicher Proteinpräparate, Mineralstoffe u. a.) die Membran passieren und sich im resultierenden Permeat wiederfinden. Auf diese Weise wird während der Ultrafiltration eine Konzentrierung der gelösten Makromoleküle erreicht. Eine weitere Reinigung der im Retentat enthaltenen Moleküle kann durch eine nachfolgende Diafiltration erzielt werden. Das bedeutet, dass ab einem gewissen, wählbaren Konzentrationsgrad dem Retentat kontinuierlich oder periodisch eine Waschlösung zugegeben wird und dass diese Lösung als Permeat mit darin enthaltenen weiteren niedermolekularen Verbindungen ständig aus dem Prozess entfernt wird. Dadurch werden z. B. hochreine Proteinlösungen erhalten. Die Gewinnung der Proteine aus dem Retentat kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Zum einen kann das Retentat direkt getrocknet werden (z. B. Sprühtrocknung). Im Falle der Trocknung des Retenates nach Diafiltration fallen Proteinisolate mit Proteingehalten von über 90 % in 100 %iger Ausbeute an. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass aus dem Retentat die Proteine am isoelektrischen Punkt der Globuline isoelektrisch ausgefällt werden. Bedingt durch die hohe Konzentration an Gesamtproteinen wird in diesem Falle beim gleichzeitigen Vorliegen von Albuminen ein Teil dieser Fraktion quasi mitgerissen und findet sich so im Präzipitat wieder. Der Einsatz der Ultrafiltration zur Gewinnung reiner Rapssamenproteine ist von uns an anderer Stelle beschrieben worden^{50, 79-83}.

^a retenieren: zurückhalten, nicht durch die Poren durchgehend

Tab. 4 Möglichkeiten der Proteinmodifizierung

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

Proteinmodifizierung

Die technofunktionellen Eigenschaften von Proteinen lassen sich gezielt beeinflussen, indem Struktur- und physikochemische Eigenschaften dieser Biopolymere bewusst verändert werden. Prinzipiell sind dazu mehrere Wege möglich (Tab. 4). Die physikalische Modifizierung, vom Grundsatz her der einfachste und in den meisten Fällen auch der ökonomischste Weg um eine Proteinveränderung zu erreichen, beruht in ihrer Wirkung eher auf unspezifischen Veränderungen der Proteineigenschaften, die sich aber letztlich positiv auf die gewünschte Technofunktionalität der Präparate auswirken können. So lassen sich schlecht oder in wässrigen Lösungen sogar unlösliche Proteine (im gewählten Beispiel aus der Literatur Fischproteine) durch Schwingmahlung in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen (Füllverhältnisse in den Mahlgefäßen, Zeitdauer der Mahlung) in gut lösliche Produkte mit guten Schaumeigenschaften verwandeln^{84,85}. Die Wirkung der Schwingmahlung beruht auf einer unspezifischen Spaltung (tribochemische Reaktion) der Proteine zu niedermolekularen Produkten (elektrophoretisch nachweisbar). Es lassen sich damit die Löslichkeit und damit auch andere technofunktionelle Eigenschaften, die von der Löslichkeit abhängig sind, gezielt einstellen^{85,86}.

Die chemische Modifizierung beruht zum einen auf selektiven Reaktionen an bestimmten funktionellen, reaktiven Proteingruppen. Eine solche Gruppe ist die ε-Aminogruppe des Lysins, deren Beteiligung an der Maillard-Reaktion (nichtenzymatische Bräunung) lange bekannt ist. Diese ε-Aminogruppe kann alkyliert oder acyliert (z. B. acetyliert oder succinyliert) werden. Die Sulfhydryl(Thiol)-gruppe des Cysteins lässt sich ebenfalls alkylieren; besonders leicht aber verläuft die Oxidation der SH-Gruppen zu Disulfidgruppen. Umgekehrt lassen sich exponierte Disulfidgruppen leicht zu Thiolgruppen spalten. Saure Proteinseitengruppen (Carboxylgruppen der Glutamin- und Asparaginsäure) lassen sich mit Alkoholen verestern. Umgekehrt kann die OH-Gruppe des Serins, des Threonins bzw. des Tyrosins phosphoryliert werden. Eine weitere Möglichkeit der chemischen Proteinmodifizierung stellt die gezielte Hydrolyse dar. Dabei werden Peptidbindungen gespalten, und in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen kann jeder gewünschte Hydrolysegrad und damit eine gewünschte Löslichkeit erzielt werden. Proteine lassen sich chemisch auch vernetzen, z. B. mit Formaldehyd. Dadurch entstehen höhermolekulare Pro-

dukte mit veränderten Eigenschaften. In jedem Fall kann durch die chemische Modifizierung – ob durch selektive Reaktionen an funktionellen Gruppen (Proteinderivatisierung) oder hydrolytische Spaltung (Molekülabbau) oder Vernetzung (Molekülvergrößerung) – eine gezielte Veränderung von Proteineigenschaften und damit auch technofunktionaler Eigenschaften erreicht werden. Die ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Proteine werden allerdings in vielen Fällen durch solche Maßnahmen herabgesetzt, vor allem dann, wenn essentielle Aminosäuren (z.B. Lysin) an der Reaktion beteiligt sind.

Der dritte Weg einer Proteinmodifizierung beruht auf enzymatischen Verfahren. Hier ist vor allem die gezielte Hydrolyse von Peptidbindungen, aber auch von Esterbindungen bei Phosphoproteinen, durch proteolytische Enzyme zu nennen. Weiterhin lassen sich durch Enzyme Transferreaktionen (Einführung von Phosphorsäuregruppen, von Acylresten, von Zuckerresten, von Methylgruppen) realisieren. Eine Vernetzung von Proteinen gelingt mittels Transglutaminasen⁸⁷. Darüber hinaus lassen sich Proteine natürlich auch über den Weg des genetischen Engineering modifizieren^{88–90}.

All diese Modifizierungen wirken sich auf Struktur und Eigenschaften der Proteine aus. Damit sind dem „Proteintechnologen“ verschiedene Möglichkeiten gegeben, gezielt die technofunktionalen Eigenschaften dieser Biopolymere zu verändern. Bei der technischen Realisierung dieser Verfahren steht die Ökonomie der einzelnen Maßnahmen im Vordergrund. Dabei ist zu konstatieren, dass nur ansatzweise die genannten Verfahren im technischen Maßstab erprobt sind.

Was die Modifizierungen von Rapsproteinen anbetreffen, so sind vor allem Untersuchungen zur Acylierung (Acetylierung und Succinylierung) dokumentiert^{74,91}. Im Arbeitskreis von Schwenke sind eine Reihe von Untersuchungen zur chemischen Modifizierung (Acetylierung und Succinylierung) sowohl von 11-S- als auch von 2-S-Rapsproteinen durchgeführt worden, die zeigen, wie sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Acylierungsgrad physikochemische und technofunktionelle Proteineigenschaften verändern und dass es sowohl zu N- als auch zu O-Acetylierungen (an freien Amino- und freien OH-Gruppen der Proteine) kommt^{20,74,92–94}. Schmandke u.a.⁵⁹ haben gefunden, dass sich das Löslichkeitsprofil eines Rapsproteinisolates nach Acetylierung (Acetylierungsgrad 95 %) vermindert.

Schlussbetrachtung

Rapssamenproteine weisen eine charakteristische Zusammensetzung mit einem vergleichsweise hohen Anteil an wasserlöslicher, ernährungsphysiologisch hochwertiger Albuminfraktion auf. Im Zusammenhang mit einer Gewinnung von Proteinpräparaten in hoher Ausbeute sind Verfahren von Bedeutung, die der spezifischen Proteinzusammenset-

zung dieser Ölsaaten (etwa gleiche Anteile an Albuminen und Globulinen) Rechnung tragen. Proteinpräparate aus Rapsamen besitzen ein gutes Potenzial an technofunktionalen Eigenschaften. Über Wechselwirkungen, die zwischen weiteren Rapsamen-Inhaltsstoffen (Glucosinolate, phenolische Verbindungen, Phytinsäure) und Proteinen bei der Be- und Verarbeitung von Rapsamen möglich sind, werden wir in einer weiteren Arbeit berichten.

Referenzen

- 1) Schwenke, K. D.: Rapeseed proteins. In: Hudson, B. J. F. (Ed.): New and developing sources of food proteins. P. 281–306 (1994).
- 2) Osborne, T. B.: The vegetable proteins. In: Monographs in Biochemistry. Longmans, London (1924).
- 3) Prakash, V., and M. S. Rao: Physicochemical properties of oilseed proteins. CRC Crit Rev Biochem **20** (3), 265–363 (1986).
- 4) Bhatti, R. S., S. L. McKenzie, and A. J. Finlayson: The proteins of rapeseed (*Brassica napus* L.) soluble in salt solutions. Can J Biochem **46** (10), 1191–1197 (1968).
- 5) Dalgalarondo, M., J. M. Robin, and J. L. Azanza: Subunit Composition of the Globulin Fraction of Rapeseed (*Brassica Napus* L). Plant Science **43** (2), 115–124 (1986).
- 6) Gururaj Rao, A., and M. S. Narasinga Rao: Comparative study of the high molecular weight protein fraction of mustard (*B. juncea*) and rapeseed (*B. campestris*). Int J Pept Protein Res **18** (2), 154–161 (1981).
- 7) Schwenke, K. D., B. Raab, J. Uhlig, H. Tkocz, J. Behlke, M. Bottger, and U. Freimuth: Seed proteins. 3. Isolation and characterization of albumin of sunflowers and rapeseed. Nahrung **17** (8), 791–809 (1973).
- 8) Ericson, M. L., J. Rodin, M. Lenman, K. Glimelius, L. G. Josefsson, and L. Rask: Structure of the rapeseed 1.7 S storage protein, napin, and its precursor. J Biol Chem **261** (31), 14576–14581 (1986).
- 9) Gerbanowski, A., C. Malabat, C. Rabiller, and J. Gueguen: Grafting of aliphatic and aromatic probes on rapeseed 2S and 12S proteins: influence on their structural and physicochemical properties. J Agr Food Chem **47** (12), 5218–5226 (1999).
- 10) Gill, T. A., and M. A. Tung: Electrophoretic and Immunochemical Properties of the 12S Rapeseed Protein. Cereal Chem **55** (6), 809–817 (1978).
- 11) Goding, L. A., R. S. Bhatti, and A. J. Finlayson: The characterization of the 12 S “globulin” from rapeseed and its glycoprotein component. Can J Biochem **48** (10), 1096–1103 (1970).
- 12) Inquello, V., J. Raymond, and J. L. Azanza: Disulfide interchange reactions in 11S globulin subunits of Cruciferae seeds. Relationships to gene families. Eur J Biochem **217** (3), 891–895 (1993).
- 13) Josefsson, L. G., M. Lenman, M. L. Ericson, and L. Rask: Structure of a gene encoding the 1.7 S storage protein, napin, from *Brassica napus*. J Biol Chem **262** (25), 12196–12201 (1987).
- 14) Monsalve, R. I., C. Lopez-Otin, M. Villalba, and R. Rodriguez: A new distinct group of 2 S albumins from rapeseed. Amino acid sequence of two low molecular weight napins. FEBS Lett **295** (1–3), 207–210 (1991).
- 15) Raab, B., and K. D. Schwenke: Contribution to the Subunit Composition of the 11s Globulin from Rapeseed (*Brassica Napus* L). Nahrung-Food **30** (3–4), 395–396 (1986).
- 16) Rodin, J., M. L. Ericson, L. G. Josefsson, and L. Rask: Characterization of a cDNA clone encoding a *Brassica napus* 12 S protein (cruciferin) subunit. Relationship between precursors and mature chains. J Biol Chem **265** (5), 2720–2723 (1990).
- 17) Schmidt, I., D. Renard, D. Rondeau, P. Richomme, Y. Popineau, and M. A. Axelos: Detailed physicochemical characterization of the 2S storage protein from rape (*Brassica napus* L.). J Agr Food Chem **52** (19), 5995–6001 (2004).

- 18) Schwenke, K. D., M. Schultz, K. J. Linow, K. Gast, and D. Zirwer: Hydrodynamic and quasi-elastic light scattering studies on the 12S globulin from rapeseed. *Int J Pept Protein Res* **16** (1), 12–18 (1980).
- 19) Schwenke, K. D., B. Raab, K. J. Linow, W. Pahtz, and J. Uhlig: Isolation of the 12 S globulin from rapeseed (*Brassica napus* L.) and characterization as a "neutral" protein. On seed proteins. Part 13. *Nahrung* **25** (3), 271–280 (1981).
- 20) Schwenke, K. D.: Structural studies on native and chemically modified storage proteins from rapeseed (*Brassica napus* L.) and related plant proteins. *Nahrung* **34** (3), 225–240 (1990).
- 21) Plietz, P., and G. Damaschun: The Structure of the 11s Seed Globulins from Various Plant-Species – Comparative Investigations by Physical Methods. *Studia Biophys* **116** (3), 153–173 (1986).
- 22) Plietz, P., G. Damaschun, J. J. Müller, and K. D. Schwenke: The structure of 11-S globulins from sunflower and rape seed – A small-angle X-ray scattering study. *Eur J Biochem* **130**, 315–320 (1983).
- 23) Derbyshire, E., D. J. Wright, and D. Boulter: Legumin and Vicilin, Storage Proteins of Legume Seeds. *Phytochem* **15**, 3–24 (1976).
- 24) Schwenke, K. D., B. Raab, P. Plietz, and G. Damaschun: The Structure of the 12S-Globulin from Rapeseed (*Brassica Napus* L.). *Nahrung* **27**, 165–175 (1983).
- 25) Monsalve, R. I., M. Villalba, C. Lopez-Otin, and R. Rodriguez: Structural analysis of the small chain of the 2S albumin, napin nIII, from rapeseed. Chemical and spectroscopic evidence of an intramolecular bond formation. *Biochim Biophys Acta* **1078** (2), 265–272 (1991).
- 26) Tzen, J. T. C., Y. Cao, P. Laurent, C. Ratnayake, and A. H. C. Huang: Lipids, Proteins, and Structure of Seed Oil Bodies from diverse species. *Plant Physiol* **101**, 267–276 (1993).
- 27) Ratnayake, C. and A. H. C. Huang: Oil-bodies from sunflower (*Helianthus annuus* L.) seeds. *Biochem J* **317**, 955–958 (1996).
- 28) Tzen, J. T. C., Y. K. Lai, K. L. Chan, and A. H. C. Huang: Oleosin isoforms of high and low molecular weights are present in the oil bodies of diverse seed species. *Plant Physiol* **94**, 1282–1289 (1990).
- 29) Murphy, D. J., I. Cummins, and A. S. Kang: Synthesis of the major oil-body membrane protein in developing rapeseed (*Brassica napus*) embryos. Integration with storage-lipid and storage-protein synthesis and implications for the mechanism of oil-body formation. *Biochem J* **258** (1), 285–293 (1989).
- 30) Falk, A., J. Taipalensuu, B. Ek, M. Lenman, and L. Rask: Characterization of rapeseed myrosinase-binding protein. *Planta* **195** (3), 387–395 (1995).
- 31) Vioque, J., R. Sanchez-Vioque, A. Clemente, J. Pedroche, M. M. Yust, and F. Millan: Alcalase rapeseed inhibitors: Purification and partial characterization. *J Enzyme Inhib* **16** (1), 81–87 (2001).
- 32) Bell, J. M.: Nutrients and toxicants in rapeseed meal: a review. *J Anim Sci* **58** (4), 996–1010 (1984).
- 33) Mieth, G., K. D. Schwenke, B. Raab, and J. Bruckner: Rapeseed – Constituents and Protein Products. 1. Composition and Properties of Proteins and Glucosinolates. *Nahrung-Food* **27** (7), 675–697 (1983).
- 34) Lange, R., R. Baumgrass, M. Diedrich, K.-P. Henschel, and M. Kujawa: Glucosinolate in der Ernährung – Pro und Kontra einer Naturstoffklasse. *Ernährungs-Umschau* **39** (6), 252–257 (1992).
- 35) Fenwick, G. R., R. K. Heaney, and W. J. Mullin: Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *CRC Crit Rev Food Sci Nutr* **18**, 123 (1983).
- 36) Bhushan, R., V. K. Mahesh, and P. V. Mallikharjun: Complete amino acid sequence of a subunit from rapeseed high molecular weight protein. *Int J Pept Protein Res* **36** (5), 445–449 (1990).
- 37) Bhushan, R., and A. K. Tyagi: Complete amino acid sequence of a subunit from rapeseed protein. *J Plant Biochem Biotechnol* **7** (1), 13–21 (1998).
- 38) Monsalve, R. I., M. A. Gonzalez de la Pena, C. Lopez-Otin, A. Fianzor, C. Fernandez, M. Villalba, and R. Rodriguez: Detection, isolation and complete amino acid sequence of an aeroallergenic protein from rapeseed flour. *Clin Exp Allergy* **27** (7), 833–841 (1997).
- 39) Mohamed Salleh, M. R., N. Maruyama, M. Adachi, N. Hontani, S. Saka, N. Kato, Y. Ohkawa, and S. Utsumi: Comparison of protein chemical and physicochemical properties of rapeseed cruciferin with those of soybean glycinin. *J Agr Food Chem* **50** (25), 7380–7385 (2002).
- 40) Kinsella, J. E.: *Crit Rev Food Sci Nutr* **7**, 219 (1976).
- 41) Schwenke, K. D.: Reflections about the functional potential of legume proteins. A review. *Nahrung* **45** (6), 377–381 (2001).
- 42) Schwenke, K. D.: Exploitation of the functional potential of legume proteins. *Nahrung* **45** (6), 369–370 (2001).
- 43) Biliaderis, C. G.: Differential scanning calorimetry in food research – a review. *Food Chem* **10** (4), 239–264 (1983).
- 44) Schwenke, K. D.: Funktionelle Eigenschaften von Pflanzenproteinen aus lebensmittelchemischer Sicht. *Ernährungsforschung* **27**, 50–56 (1982).
- 45) Ghodsvali, A., M. H. H. Khodaparast, M. Vosoughi, and L. L. Diosady: Preparation of canola protein materials using membrane technology and evaluation of meals functional properties. *Food Res Int* **38** (2), 223–231 (2005).
- 46) Khalil, M., M. Ragab, and F. R. Hassanien: Some functional properties of oilseed proteins. *Nahrung* **29** (3), 275–282 (1985).
- 47) Kodagoda, L. P., S. Nakai, and W. D. Powrie: Some Functional Properties of Rapeseed Protein Isolates and Concentrates. *Can Inst Food Sci Technol J* **6** (4), 266–269 (1973).
- 48) Krause, J. and K. D. Schwenke: Behaviour of a protein isolate from rapeseed (*Brassica napus*) and its main protein components – globulin and albumin – at air/solution and solid interfaces, and in emulsions. *Colloids Surf B Biointerfaces* **21** (1–3), 29–36 (2001).
- 49) Krause, J. P.: Comparison of the effect of acylation and phosphorylation on surface pressure, surface potential and foaming properties of protein isolates from rapeseed (*Brassica napus*). *Ind Crops Products* **15** (3), 221–228 (2002).
- 50) Kroll, J.: Selected Functional-Properties of Detoxified Rapeseed Protein Preparations Effected by Phytic Acid. *Nahrung-Food* **35** (6), 619–624 (1991).
- 51) Leger, L. W., and S. D. Arntfield: Thermal Gelation of the 12S Canola Globulin. *J Am Oil Chem Soc* **70** (9), 853–861 (1993).
- 52) Mahajan, A., and S. Dua: Comparison of processing treatments on the composition and functional properties of rapeseed preparations (*Brassica campestris* L. var. *toria*). *Nahrung* **38** (6), 578–587 (1994).
- 53) Mahajan, A., S. Bhardwaj, and S. Dua: Traditional processing treatments as a promising approach to enhance the functional properties of rapeseed (*Brassica campestris* var. *toria*) and sesame seed (*Sesamum indicum*) meals. *J Agr Food Chem* **47** (8), 3093–3098 (1999).
- 54) Mahajan, A., S. Dua, and S. Bhardwaj: Simple physical treatment as an effective tool to improve the functional properties of rapeseed (*Brassica campestris* var. *toria*) and sesame seed (*Sesamum indicum*) meals. *Int J Food Sci Nutr*, **53**, (6), 455–463 (2002).
- 55) Mansour, E. H., J. Peredi, and E. Dworschak: Preparation and Functional-Properties of Rapeseed Protein Products. *Acta Alimentaria* **21** (3–4), 293–305 (1992).
- 56) McCurdy, S. M.: Effects of Processing on the Functional-Properties of Canola Rapeseed Protein. *J Am Oil Chem Soc* **67** (5), 281–284 (1990).
- 57) McCurdy, S. M.: Effects of Processing on the Functional-Properties of Canola/Rapeseed Protein. *J Am Oil Chem Soc* **64** (5), 648–648 (1987).
- 58) Sanchez-Vioque, R., C. L. Bagger, C. Larre, and J. Gueguen: Emulsifying properties of acylated rapeseed (*Brassica napus* L.) peptides. *J Colloid Interface Sci* **271** (1), 220–226 (2004).
- 59) Schmandke, H., B. Hartmann, and M. Schultz: The Modification of Functional-Properties of Casein and Sunflower Seed and Rapeseed Protein Isolates by Acetylation. *Nahrung-Food* **25** (5), 479–484 (1981).
- 60) Schwenke, K. D., A. Dahme, and T. Wolter: Heat-induced gelation of rapeseed proteins: Effect of protein interaction and acetylation. *J Am Oil Chem Soc* **75** (1), 83–87 (1998).
- 61) Thompson, L. U., R. F. K. Liu, and J. D. Jones: Functional-Properties and Food Applications of Rapeseed Protein-Concentrate. *J Food Sci* **47** (4), 1175–1180 (1982).

- 62) *Vioque, J., R. Sanchez-Vioque, A. Clemente, J. Pedroche, and F. Millar*: Partially hydrolyzed rapeseed protein isolates with improved functional properties. *J Am Oil Chem Soc* **77** (4), 447–450 (2000).
- 63) *Aluko, R. E., and T. McIntosh*: Polypeptide profile and functional properties of defatted meals and protein isolates of canola seeds. *J Sci Food Agr* **81** (4), 391–396 (2001).
- 64) *Mahajan, A., and S. Dua*: Functional-Properties of Rapeseed Protein Isolates. *J Food Sci Technol – Mysore* **32** (2), 162–165 (1995).
- 65) *Tandang, M. R., N. Atsuta, N. Maruyama, M. Adachi, and S. Utsumi*: Evaluation of the solubility and emulsifying property of soybean proglycinin and rapeseed procruciferin in relation to structure modified by protein engineering. *J Agr Food Chem* **53** (22), 8736–8744 (2005).
- 66) *Schwenke, K. D., J.-P. Krause, S. Dudek, M. Schultz, R. Mothes, and A. Wäsche*: Untersuchungen zum funktionellen Potential von Proteinisolaten und Konzentraten aus Ölsaaten. Schlussbericht, FKZ: 98NR021, (2002).
- 67) *Sosulski, F., E. S. Humbert, K. Bui, and J. D. Jones*: Functional properties of rapeseed flours, concentrates and isolate. *J Food Sci* **41**, 1349–1352 (1976).
- 68) *Ohlson, R. and K. Anjou*: Rapeseed Protein Products. *J Am Oil Chem Soc* **56** (3), 431–437 (1979).
- 69) *Dev, D. K. and K. D. Mukherjee*: Functional-Properties of Rapeseed Protein Products with Varying Phytic Acid Contents. *J Agr Food Chem* **34** (5), 775–780 (1986).
- 70) *Murray, E. D., C. D. Myers, L. D. Barker, and T. J. Maurice*: Functional attributes to proteins – a noncovalent approach to processing and utilization plant proteins. In: *Stanley, D. W.* (Ed.): Utilization of protein resources. Food & Nutrit Press Inc., Westport, CT/USA, p. 158–176 (1981).
- 71) *Paredes-Lopez, O., H. Guzman-Maldonado, and C. Ordorica-Falomir*: Food proteins from emerging seed sources. In: *Hudson, B. J. F.* (Ed.): New and developing sources of food proteins, Chapman & Hall, London, p. 241–279 (1994).
- 72) *Bourdon, D., and A. Aumaitre*: Low-Glucosinolate Rapeseeds and Rapeseed Meals – Effect of Technological Treatments on Chemical-Composition, Digestible Energy Content and Feeding Value for Growing Pigs. *A Feed Sci Technol* **30** (3–4), 175–191 (1990).
- 73) *Murray, E. D., S. D. Arntfield, and M. A. H. Ismond*: The influence of processing parameters on food protein functionality II. Factors affecting thermal properties as analyzed by differential scanning calorimetry. *Can Inst Food Sci Technol J* **18**, 158–162 (1985).
- 74) *Nitecka, E., and K. D. Schwenke*: Functional-Properties of Plant-Proteins. 8. Effect of Succinylation on Some Functional-Properties of the Main Globulin Fraction from Rapeseed (*Brassica Napus* L.). *Nahrung* **30**, 969–974 (1986).
- 75) *Schwenke, K. D., J. Kroll, R. Lange, M. Kujawa, W. Schnaak, and A. Steinert*: Preparation of detoxified high functional rapeseed flours. *J Sci Food Agr* **51**, 391–405 (1990).
- 76) *Tzeng, Y. M., L. L. Diosady, and L. J. Rubin*: Preparation of Rapeseed Protein Isolates Using Ultrafiltration, Precipitation and Diafiltration. *Can Inst Food Sci Technol J* **20** (5), 317–317 (1987).
- 77) *Tzeng, Y. M., L. L. Diosady, and L. J. Rubin*: Preparation of Rapeseed Protein Isolates Using Ultrafiltration, Precipitation and Diafiltration. *Can Inst Food Sci Technol J* **21** (4), 419–424 (1988).
- 78) *Tzeng, Y. M., L. L. Diosady, and L. J. Rubin*: Preparation of Rapeseed Protein Isolate by Sodium Hexametaphosphate Extraction, Ultrafiltration, Diafiltration, and Ion-Exchange. *J Food Sci* **53** (5), 1537–1541 (1988).
- 79) *Kroll, J., R. Kröck, and B. Gaßmann*: Verfahren zur Gewinnung gereinigter Proteinisolate. Wirtschaftspatent (WP) 202 800 vom 28. 01.1982 (1982).
- 80) *Kroll, J., G. Mieth, R. Kröck, and E. Weigelt*: Verfahren zur Gewinnung schadstofffreier Globulin- und Albuminfraktionen. Wirtschaftspatent (WP) 217 701 vom 31. 08. 1983 (1983).
- 81) *Kroll, J., M. Kujawa, R. Mothes, R. Kröck, and W. Schnaak*: Verfahren zur Gewinnung gereinigter Proteinpräparate aus pflanzlichen thioglycosidhaltigen Rohstoffen. Wirtschaftspatent (WP) 275 393 vom 15. 09. 1988 (1988).
- 82) *Kroll, J., M. Kujawa, W. Schnaak, R. Kröck, and C. Schneider*: Verfahren zur Gewinnung von Thioglycosiden und Phytinsäure. Patent (AP) 284 470 vom 26. 05. 1989 (1989).
- 83) *Kroll, J., M. Kujawa, and W. Schnaak*: Preparation of rapeseed proteins by extraction, ultrafiltration and diafiltration. *Fat Sci Technol* **93** (2), 61–65 (1991).
- 84) *Kroll, J., T. Schweitzer, and A. Voigt*: Zur verfahrenstechnischen Optimierung der Mechanolyse mittels einer Kugelmühle am Beispiel von Casein. *Lebensmittelindustrie* **34** (1), 11–13 (1987).
- 85) *Kroll, J.*: Die Mechanolyse – Ein Weg zur Modifizierung von Proteinen. *ZfL, Int. Zeitschr. f. Lebensm.-Technik, Marketing, Verpackung und Analytik* **42** (7/8), FFS 45–47 (1991).
- 86) *Kroll, J., B. Gaßmann, S. Cifuentes, and W. König*: Mechanolytische Ausstattung von Fischproteinen mit funktionellen Eigenschaften. *Lebensmittelindustrie* **30** (3), 113–117 (1983).
- 87) *Menendez, O., U. Schwarzenbolz, H. Rohm, and T. Henle*: Casein gelation under simultaneous action of transglutaminase and glucono-delta-lactone. *Nahrung* **48** (3), 165–168 (2004).
- 88) *Prak, K., K. Nakatani, T. Katsube-Tanaka, M. Adachi, N. Maruyama, and S. Utsumi*: Structure-function relationships of soybean proglycinins at subunit levels. *J Agr Food Chem* **53** (9), 3650–3657 (2005).
- 89) *Tandang, M. R., M. Adachi, N. Inui, N. Maruyama, and S. Utsumi*: Effects of protein engineering of canola procruciferin on its physicochemical and functional properties. *J Agr Food Chem* **52** (22), 6810–6817 (2004).
- 90) *Tandang, M. R., N. Atsuta, N. Maruyama, M. Adachi, and S. Utsumi*: Evaluation of the solubility and emulsifying property of soybean proglycinin and rapeseed procruciferin in relation to structure modified by protein engineering. *J. Agr Food Chem* **53** (22), 8736–8744 (2005).
- 91) *Thompson, L. U., and Y. S. Cho*: Chemical-Composition and Functional-Properties of Acylated Low Phytate Rapeseed Protein Isolate. *J Food Sci* **49** (6), 1584–1587 (1984).
- 92) *Schwenke, K. D., B. Raab, W. Pähzt, D. Zirwer, and Y. H. Kim*: Modification of the Low-Molecular Weight Basic Albumin Fraction from Rapeseed (*Brassica Napus* L.) by Acetylation. 1. Chemical and Physicochemical Aspects. *J Food Biochem* **13**, 321–334 (1989).
- 93) *Nitecka, E., B. Raab, and K. D. Schwenke*: Chemical Modification of Proteins. 12. Effect of Succinylation on Some Physicochemical and Functional-Properties of the Albumin Fraction from Rapeseed (*Brassica Napus* L.). *Nahrung* **30**, 975–985 (1986).
- 94) *Gueguen, J., S. Bollecker, K. D. Schwenke, and B. Raab*: Effect of Succinylation on Some Physicochemical and Functional-Properties of the 12S Storage Protein from Rapeseed (*Brassica Napus* L.). *J Agr Food Chem* **38** (1), 61–69 (1990).
- 95) *Lin, M. J. Y., E. S. Humbert, and F. W. Sosulski*: Certain functional properties of sunflower meal products. *J Food Sci* **39**, 368–370 (1974).
- 96) *Inklaar, R. A., and J. Fortain*: Determining the emulsifying and emulsion stabilizing capacity of protein meat additives. *Food Technol* **23**, 103–107 (1969).
- 97) *Kabirullah, M., and R. B. H. Wills*: Characterization of sunflower protein. *J Agr Food Chem* **31**, 953–956 (1983).
- 98) *Sosulski, F.*: Food uses of sunflower proteins. *J Am Oil Chem Soc* **56**, 438–442 (1979).
- 99) *Canella, M., G. Castriotta, and G. Sodini*: Composizione e valore biologico delle mandorle di varietà di giraole coltivate in Italia. *Riv Ital Sost Grasse* **54**, 394 (1977).

Impressum

Deutsche Lebensmittel-Rundschau

Herausgeber

Dr. Gabriele Lauser
(E-Mail: lauser.dlr@t-online.de)
Prof. Dr. Ingrid Steiner
(E-Mail: isteiner@mail.zserv.tuwien.ac.at)

Redaktion

Verantwortlich: Dr. Gabriele Lauser

Deutsches und Europäisches Recht,
DIN- und ISO-Normen:
Dr. Hans Ackermann, Postfach 10 10 61,
D-70191 Stuttgart

Rechtsprechung, Rechtsprechung in Kürze:
Rechtsanwalt Prof. Dr. Alfred Hagen Meyer,
Kanzlei meyer // meisterernst, Sophienstr. 5,
D-80333 München, E-Mail: meyer@meyer-
meisterernst.de

Anzeigenleitung: Kornelia Wind, Tel.: (0711)
2582-245, Fax: -252
Objektbetreuung: Karin Hoffmann, Tel.: (0711)
2582-242, Fax: -294

Verlag

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH,
Birkenwaldstraße 44, Postfach 10 10 61,
D-70191 Stuttgart, D-70009 Stuttgart,
Telefon: (07 11) 25 82-0,
Telefax: (07 11) 25 82-290

Einbanddecken für diese Zeitschrift können bestellt
werden bei Buchbinderei Schuster, Tel. 0711/60 54 18,
E-Mail: Mail@Buchbinderei-Schuster.de

Die DEUTSCHE LEBENSMITTEL-RUNDSCHAU er-
scheint monatlich. Preis im Abonnement jährlich
€ 312,00; Einzelheft € 35,00 (alle Preise zuzüg-
lich Versandkosten). Bestellungen nehmen jede
Buchhandlung im In- und Ausland sowie der Ver-
lag entgegen. Ein Abonnement gilt, falls nicht be-
fristet bestellt, zur Fortsetzung bis auf Widerruf.
Kündigungen des Abonnements können nur zum
Ablauf eines Jahres erfolgen und müssen bis zum
15. November des laufenden Jahres beim Verlag
eingegangen sein.

z. Z. gültiger Anzeigentarif Nr. 56 vom 1.10. 2006.

Mit Namen gezeichnete Artikel geben nicht unbe-
dingt die Meinung der Redaktion wieder. Der Ver-
lag haftet nicht für unverlangt eingereichte Manuskripte. Der Redaktion angebotene wissenschaftliche Beiträge dürfen nicht vorher oder gleichzeitig in anderen Zeitschriften veröffentlicht werden. Eine kurze Zusammenfassung in deutscher und englischer Sprache ist beizufügen. Mit der Annahme zur Veröffentlichung überträgt der Autor dem Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für die Zeit bis zum Ablauf des Urheberrechts. Eingeschlossen sind insbesondere auch das Recht zur Herstellung elektronischer Versionen und zur Einspeicherung in Datenbanken sowie das Recht zu deren Vervielfältigung und Verbreitung online und offline ohne zusätzliche Vergütung.

Alle in dieser Zeitschrift veröffentlichten Beiträge sind urheberrechtlich geschützt. Kein Teil dieser Zeitschrift darf außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ohne schriftliche Genehmigung des Verlags in irgendeiner Form reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen werden.

Ein Markenzeichen kann warenzeichenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt.

Die DEUTSCHE LEBENSMITTEL-RUNDSCHAU wird regelmäßig referiert in „Chemical Abstracts“,

„Chemical Engineering and Biotechnology Abstracts“, „Current Contents/Agriculture, Biology & Environmental Sciences“, „Science Citation Index“.

Hinweise für Autoren

Die Deutsche Lebensmittel-Rundschau veröffentlicht Beiträge aus allen Gebieten der Lebensmittelchemie, der Lebensmitteltechnologie, des Lebensmittelrechts und der Ernährungswissenschaften.

Grundsätzlich werden Originalarbeiten nur im Erstabdruck veröffentlicht, d.h. die Arbeit darf in keiner anderen Zeitschrift erschienen und auch nicht gleichzeitig bei einer weiteren Zeitschrift zur Veröffentlichung eingereicht worden sein. Tabellen und Abbildungen bitte nicht in den Text einfügen, sondern als Anlage bzw. bei Grafiken als eigene Dateien (tif-, eps-Format u.a.) beilegen. Bei Literaturzitierten bitte folgende Zitierweise anwenden, z.B. Maier, H., F. Schultz und M. Weiß: Deut. Lebensmittel-Rundsch. 88, 122–30 (1992).

Bei einem Beitrag in deutscher oder englischer Sprache bitten wir die Zusammenfassung, den Titel und Keywords in Deutsch und Englisch abzufassen.

Manuskripte können auch per E-Mail oder Diskette (Word 6.0/Word 97-Dokument) eingereicht werden.

Als Unkostenbeitrag werden je Druckseite € 25,60 gewährt. Bitte geben Sie beim Zurücksenden der Korrekturfahnen eine private Adresse sowie Ihr privates Bankkonto an.

Kontaktadresse: Dr. Gabriele Lauser, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, Postfach 101061, D-70009 Stuttgart oder lauser.dlr@t-online.de

Druck und Bindung: Röhm TYPOfactory Marketing GmbH, Dieselstraße 28–30, 70469 Stuttgart.

© 2006 Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart. Printed in Germany ISSN 0012-0413