



Universität Hamburg

DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG



# BESTIMMUNG VON ANTIOXIDATIV WIRKSAMEN VERBINDUNGEN AUS KALTGEPRESSTEN PFLANZENÖLEN MITHILFE DES HPLC-ONLINE-TEAC ASSAYS

**Caterina Hünninger**

Institut für Lebensmittelchemie, Hamburg

HAMBURG SCHOOL OF FOOD SCIENCE

E-mail: [caterina.huenniger@chemie.uni-hamburg.de](mailto:caterina.huenniger@chemie.uni-hamburg.de)

Tel.: +49 40 42838 4341



Caterina Hünninger

[www.hsfs.org](http://www.hsfs.org)

## Kaltgepresste Pflanzenöle

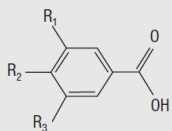
---

- bekannteste Vertreter: Olivenöl
- positiven Einfluss auf die menschliche Gesundheit
  - Fettsäureprofil
  - phenolische Verbindungen
- Angebot an weiteren kaltgepressten Pflanzenölen nimmt zu
- Phenolische Zusammensetzung weitestgehend unbekannt

**➔ Ziel: Identifizierung und Charakterisierung phenolischer Verbindungen aus kaltgepressten Pflanzenölen**

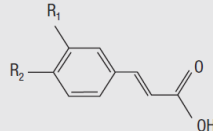
## Phenolische Verbindungen

### Hydroxybenzoic acids



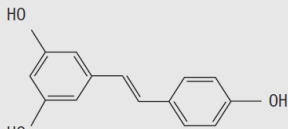
$R_1=R_2=R_3=OH$ : Gallic acid  
 $R_1=R_2=OH, R_3=H$ : Protocatechuic acid

### Hydroxycinnamic acids



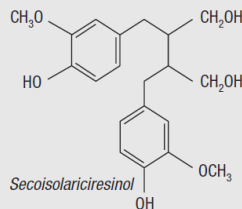
$R_1=OH$ : Coumaric acid  
 $R_1=R_2=OH$ : Caffeic acid

### Stilbenes



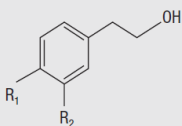
Resveratrol

### Lignans



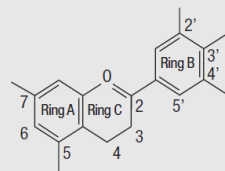
Secoisolariciresinol

### Phenolic alcohols



$R_1=OH, R_2=H$ : Tyrosol  
 $R_1=R_2=OH$ : Hydroxytyrosol

### Flavonoids

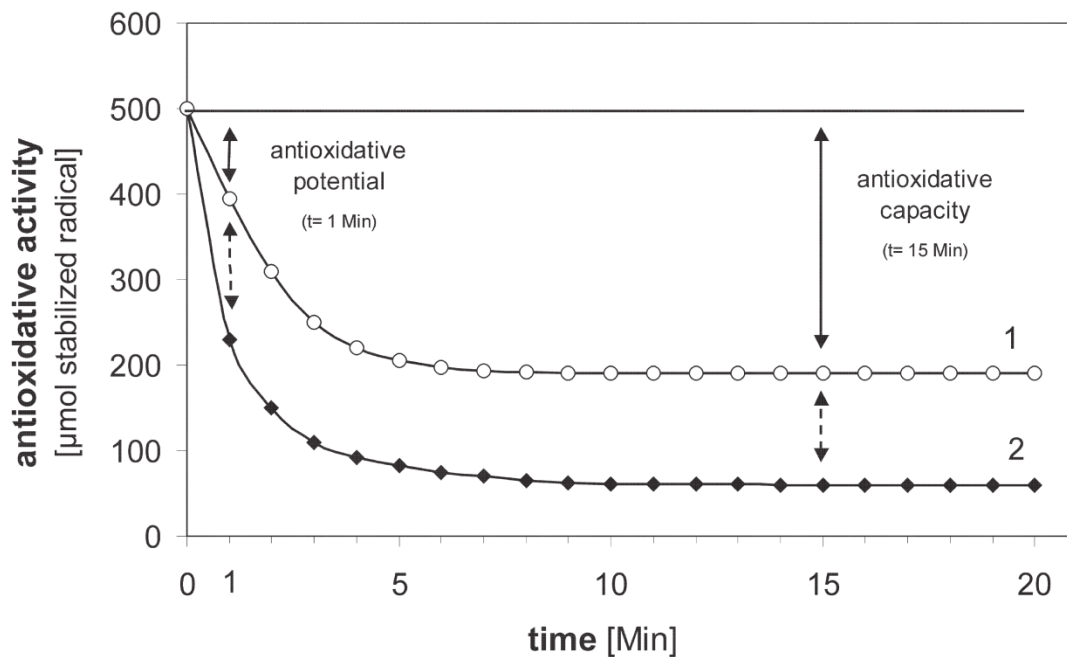


(See Figure 2)

- sehr heterogene und komplexe Gruppe aus nieder- und hochmolekularen aromatischen Verbindungen
- antioxidative Eigenschaften bieten Schutz vor oxidativen Schäden
  - kardiovaskuläre Schäden (z.B. Arteriosklerose)
  - degenerative Schäden (z.B. Parkinson)
  - Diabetes
  - Krebs
  - ...
- Kaltpressung
  - schonende mechanische Verfahren ohne äußere Wärmezufuhr
    - ➔ Erhalt von sekundären Pflanzenstoffen
  - organoleptische Eigenschaften (Aroma, adstringierend)
  - Stabilität ➔ Schutz vor Lipidautoxidation

D'Archivio, M. *et al.* (2007) *Ann Ist Super Sanita* 43(4): 348-361

# Antioxidative Eigenschaften



Rohn, S., Kroh, L.W. (2005) Mol Nutr Food Res 49(10): 898-907

## Antioxidatives Potential

Geschwindigkeit/Rate mit der Antioxidantien ein vorgelegtes Radikal abbauen

## Antioxidative Kapazität

(Antioxidative Aktivität)

Menge an Radikal, die von einem bekannten (unbekannten) Antioxidans über einen bestimmten Zeitraum abgebaut wird

## Antioxidative Kapazität (AK)

---

### **HAT (*Hydrogen Atom Transfer Reaction*)**

ORAC (oxygen radical absorbance capacity)

TRAP (total radical-trapping antioxidant parameter)

### **SET (*single Electron-Transfer reaction*)**

TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity)

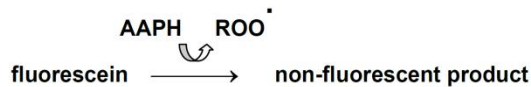
DPPH (2,2-di(4-*tert*-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl)

FRAP (ferric ion reducing antioxidant parameter)

# Antioxidative Kapazität (AK)

## HAT (Hydrogen Atom Transfer Reaction)

### ORAC (oxygen radical absorbance capacity)

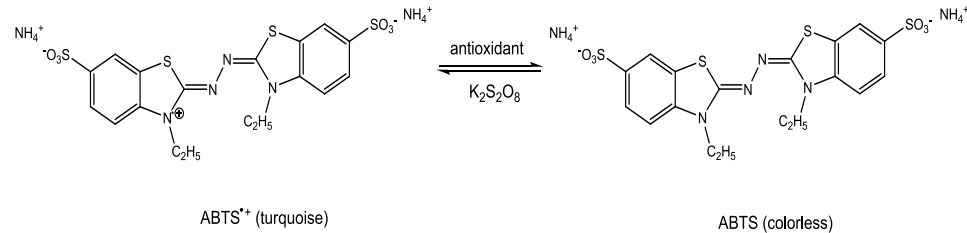


[Antioxidants inhibit the oxidation of fluorescein by hydrogen atom transfer]

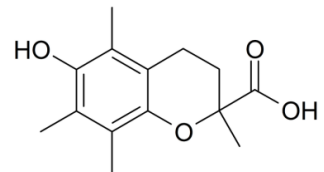
## SET (single Electron-Transfer reaction)

### TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity)

- Radikalkation:  $\text{ABTS}^{\bullet+}$   
(2,2'-Azino-di-(3-ethylbenzthiazolin)-6-sulfonsäure)

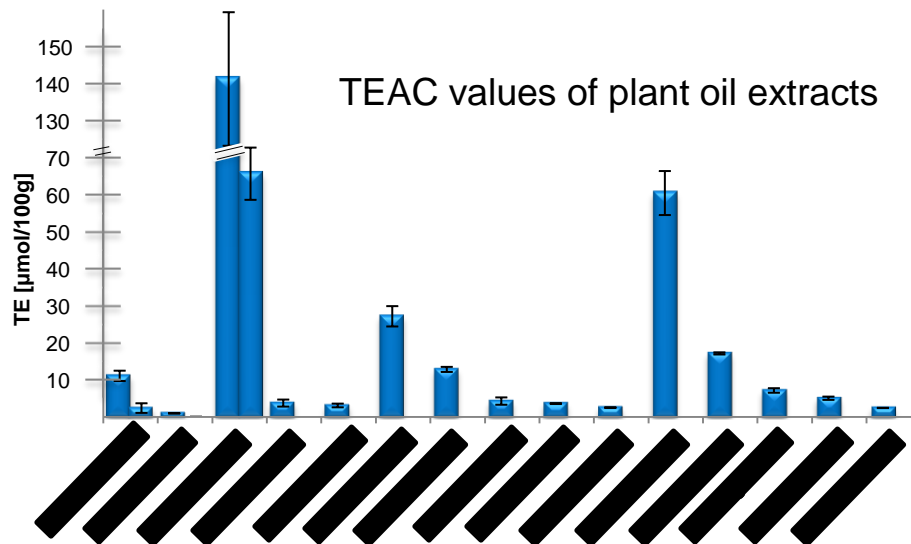


- Messung nach 6 Min bei 734 nm
- Referenz: Trolox

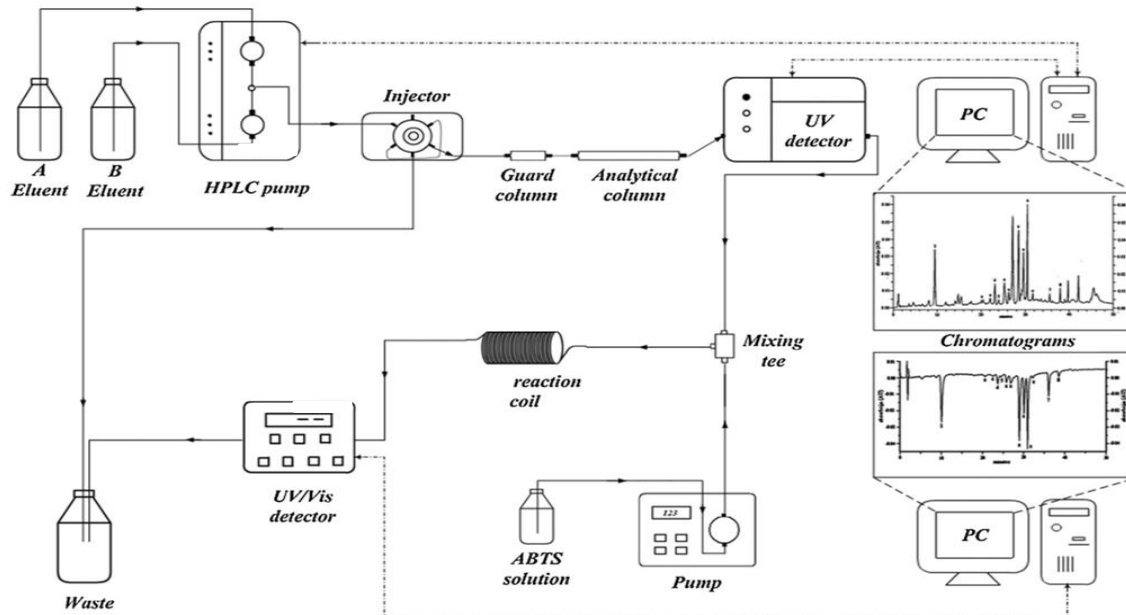


Rohn, S. *et al.* (2004) J Agr Food Chem 52(15): 4725-4729

## TEAC Assay: kaltgepresste Pflanzenöle



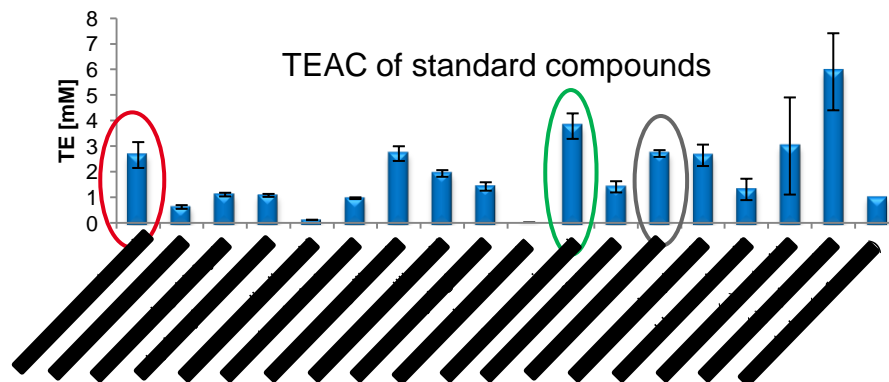
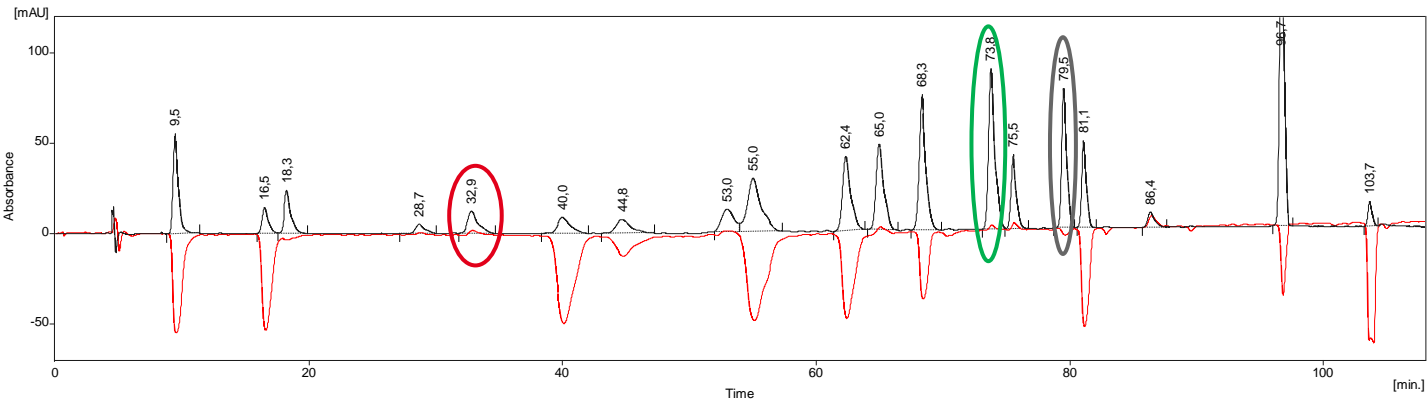
## HPLC-online-TEAC Assay



Raudonis, R., et al. (2010) J Chromatogr A 1217(49): 7690-7698

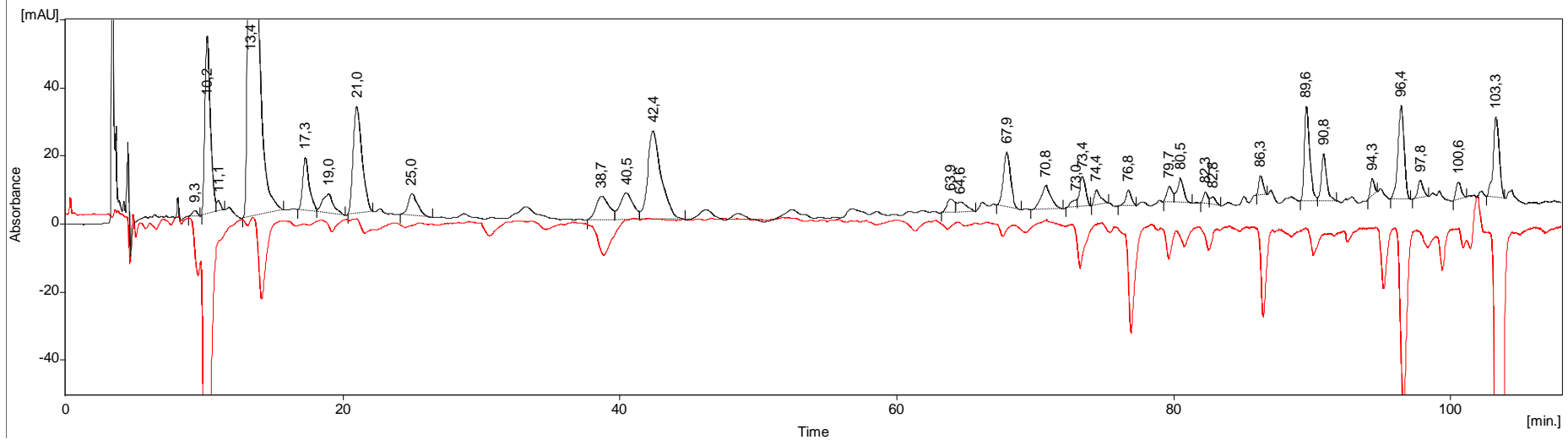


## Vergleich: photometrischer TEAC $\longleftrightarrow$ HPLC-online-TEAC

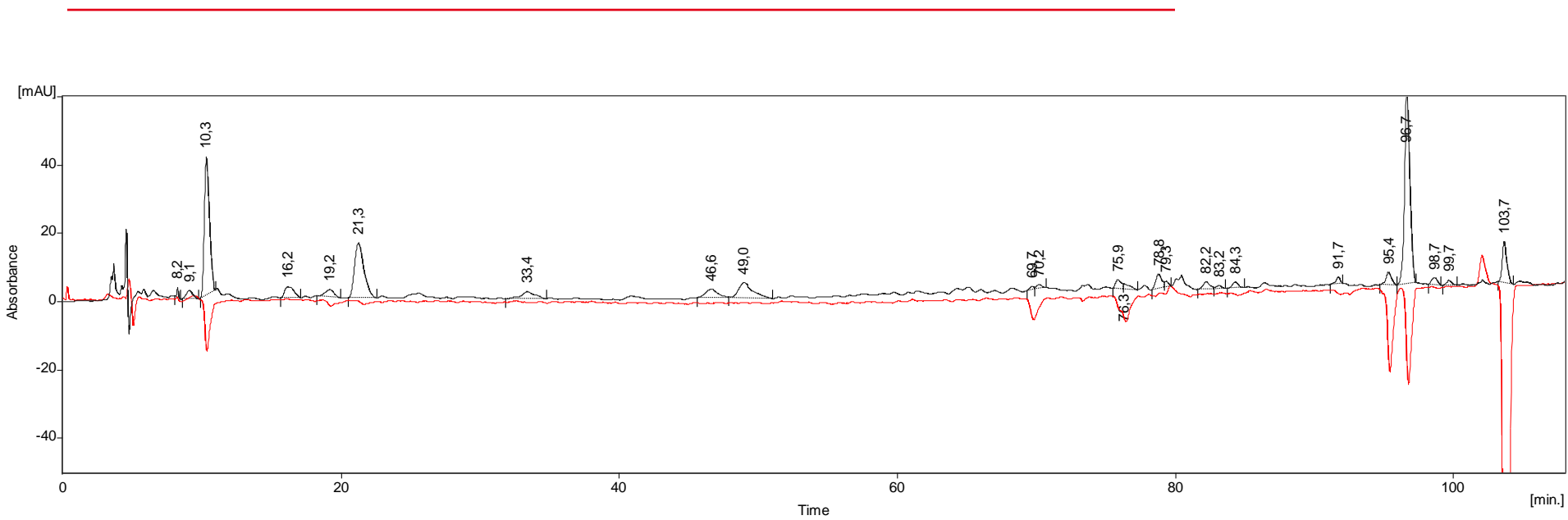


Retentionszeit [min]	Substanz
9.5	
16.5	
18.3	
28.7	
32.9	
40.0	
44.8	
53.0	
55.0	
62.4	
65.0	
68.3	
73.8	
75.5	
79.5	
81.1	
86.4	
98.7	
103.7	

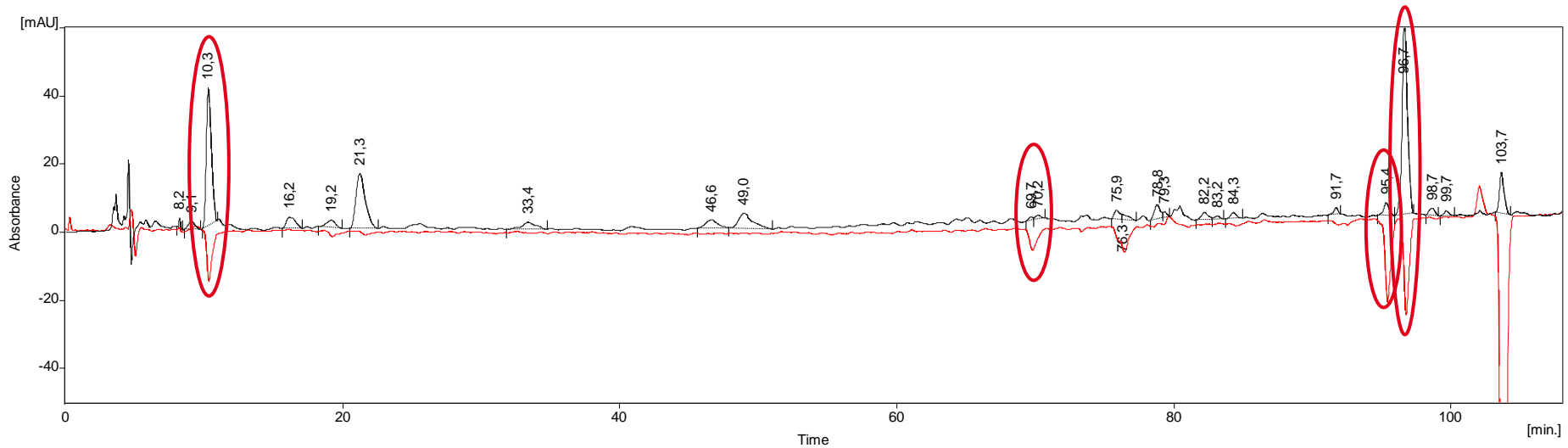
# HPLC-online-TEAC Assay: kaltgepresstes Pflanzenöl 1



## HPLC-online-TEAC Assay: kaltgepresstes Pflanzenöl 2

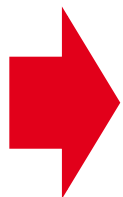


## HPLC-online-TEAC: kaltgepresstes Pflanzenöl 2

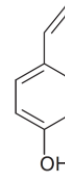


## 4-Vinyl-Derivate von Hydroxyzimtsäuren

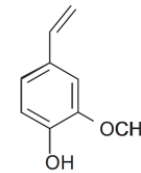
- entstehen durch thermische Behandlung oder Enzymaktivität
- sehr aktive Aromakomponenten
- AK größer als Ausgangsverbindung



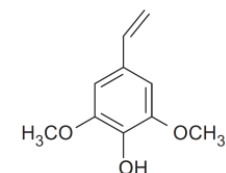
- 4-VS : Canolol
- 4-VG: typisches Weizenbieraroma, nelkenartig
- Raucharoma von geräucherten Fleischprodukten
- Off-Flavour



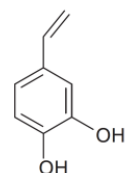
4-VP



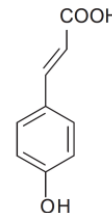
4-VG



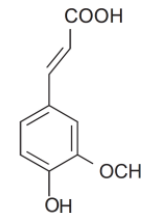
4-VS



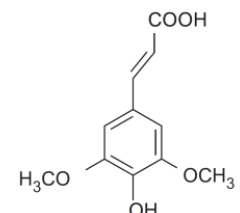
4-VC



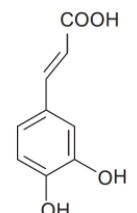
*p*-coumaric acid



ferulic acid



sinapic acid



caffeic acid

P. Terpinc, *et al.* (2011), *Food Chemistry*, 128 (1): 62-69

- antimutagene, antiinflammatorische, antikanzerogene Wirkung

## Zusammenfassung

---

- Photometrischer TEAC Assay liefert keine detaillierten Informationen über komplexe Extrakte
- HPLC-online-TEAC Assay eignet sich als Screeningmethode für antioxidativ wirksame Verbindungen
  - langsam reagierende Antioxidantien mit einer großen antioxidativen Kapazität werden nicht erfasst
- kaltgepresste Pflanzenöle enthalten eine Vielzahl an noch unbekanntem antioxidativ wirksamen Verbindungen



# Vielen Dank!

Prof. Markus Fischer

Prof. Sascha Rohn

Clemens Rehberg

meinen Diplomandinnen Susanne Schmelzer, Carolina Suaza Colorado und Bastienne Schneider

Eurofins Analytik GmbH



Institut für Humanernährung und Lebensmittelkunde, Abteilung Lebensmitteltechnologie, Universität Kiel

