

# CL-Anwendungen

## Fischöl

### Oxidationsstabilität von Fischöl - Bestimmung von Qualität und Haltbarkeit.

#### Einführung

Fischöle werden weit verbreitet als Nahrungsergänzung konsumiert, weil sie hohe Konzentrationen an Omega-3 Fettsäuren, Eicosapentaensäure (EPA, 20:5(n-3)) und Docosahexaensäure (DHA, 22:6( $\omega$ -3)) enthalten.

Experten gehen heute davon aus, dass Fishöl entzündungshemmend wirkt, das Risiko bestimmter Krebsarten reduziert und Cholesterin im menschlichen Körper positiv zu beeinflussen vermag. Die Cholesterin-Regulierung ereignet sich durch Wechselwirkungen zwischen EPA und DHA mit Peroxisome proliferator-aktivierten Rezeptor alpha (PPAR $\alpha$ ). DHA vermag zudem das Herzinfarktrisiko zu vermindern indem die Konzentration von Bluttriglyceriden reduziert wird. Tiefe DHA-Konzentrationen im menschlichen Körper bewirken die Reduktion von Serotonin im Gehirn und werden mit Aufmerksamkeitsdefizit-/Hyperaktivitätsstörung (ADHS), Alzheimer-Krankheit, Depressionen u.a. in Verbindung gebracht. Immer mehr medizinische Gutachten und Studien anerkennen die vorbeugenden Effekte der DHA-Nahrungsmittelergänzung gegenüber solchen Krankheiten.

Fische produzieren keine körpereigenen Omega-3 Fettsäuren, allerdings vermögen sie diese einerseits durch den Verzehr von Mikroalgen zu akkumulieren (welche diese Fettsäuren produzieren), oder durch das Fressen von Fischen welche ihrerseits Mikroalgen verzehren. Solche Raubfische (bspw. Makrelen, Forellen, Flundern, Tunfisch und Lachs) sind reich an Omega-3 Fettsäuren; nachteilig ist, dass diese Fische an der Spitze der Nahrungskette sind und somit auch toxische Substanzen akkumulieren. Die FDA empfiehlt einen eingeschränkten Verzehr gewisser Raubfische (bspw. Weisser Thun, Haifisch und Schwertfisch) aufgrund möglicher Kontamination mit Quecksilber, Dioxine, polychlorierte Biphenyle, Chlordane etc.).

### Problem Oxidation

Die Lagerfähigkeit von Lebensmitteln und Functional Food (Nutraceuticals) ist oftmals limitiert aufgrund ihrer geringen Oxidationsstabilität – dabei werden sie ranzig. Diese Veränderungen führen auch zu unerwünschten sensorischen Eigenschaften (Geschmack, Geruch, Farbe), was letztlich in der Ungeniessbarkeit endet.

Die Lebensmittelindustrie überprüft täglich die sensorische Qualität von Inhaltsstoffen und Produktionschargen. Aufgrund der intrinsisch geringen Oxidationsstabilität werden Fette und Öle routinemässig auf Peroxidgehalt und flüchtige Oxidationsprodukte überprüft. Die angewandten Methoden ermöglichen die objektive Bewertung von Oxidationszuständen ohne die subjektiven Eindrücke der Testperson. Allerdings sind die Methoden aufwändig und zur Prognose des Stabilitätsverhaltens ungeeignet. Für diese Bedürfnisse bietet die Chemilumineszenz (CL) Technologie von ACL Instruments eine wertvolle Alternative.

Die der Oxidation organischer Substanzen assoziierte CL-Emission findet eine weit verbreitete Anwendung zur Erfassung von Oxidationszuständen und der Oxidationskinetik. Die Eigenschaften der CL sind auch typisch für die Oxidation ungesättigter organischer Substanzen und wurden bei der Fettsäureoxidation gemessen: die Bildung der lumineszierenden angeregten Zustände basiert auf der Rekombination von Peroxyradikalen (Russel Mechanismus) und der Bildung von Dioxetan-Zwischenprodukten während dem Oxidationsprozess (im Falle der Dioxetanbildung bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren wird die Cyclisierung von Peroxiradikalen und/oder der Zerfall von Lipid-Hydroperoxiden angenommen).

### Beispiel: Fischöl

Nachfolgend werden die Resultate der Stabilitätsprüfung von Fischöl inklusive der Berechnung der Aktivierungsparameter aufgezeigt. Beim getesteten Fischöl handelt es sich kommerziell erhältliche Nahrungsergänzung, welche mittels Vitamin E (0,34% wt) stabilisiert ist und ein EPA:DHA Verhältnis von 25,7%:12,2% (wt:wt) aufweist; der Gesamtgehalt ungesättigter Fettsäuren beträgt 62,5% wt.

Die Datenerfassung der Fischöl Oxidation erfolgte bei isothermalen Temperaturbedingungen ( $T = 60..80^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T = 5\text{K}$ ) in synthetischer Luft mit der Basiskonfiguration 1<sup>10</sup> von ACL Instruments.

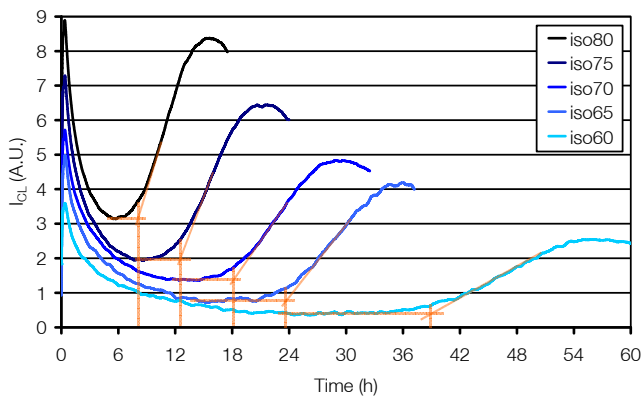


Abb. 1: Fischöl Oxidation Datenerfassung mit der Chemilumineszenz Methode bei verschiedenen isothermalen Temperaturprofilen (60..80°C,  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ ) in synthetischer Luftatmosphäre (20ml/min).

Der Verbrauch des Antioxidants führt zu einer charakteristischen Veränderung des CL-Kurvenverlaufs (Abb. 1); die orangen vertikalen Hilfslinien repräsentieren die Oxidations Induktions Zeiten (OIT) für die jeweiligen Experimente. Die OIT-Werte wurden anhand der Tangentialmethode konstruiert. Die erhöhten Werte der CL-Intensität ( $I_{CL}$ ) resultieren durch die akkumulierte Peroxid-Konzentration in den Proben (Oxidationszustand).

Die kinetischen Parameter der Oxidationsreaktion wurden einerseits mittels einfacher Arrhenius-Linearisierung (Abb. 2) der sog. Oxidation Onset Ereignisse und andererseits durch die differentielle isokonversionelle Analyse (Funktion der Aktivierungsenergie in Relation zum Reaktionsfortschritt, Abb. 3) berechnet.

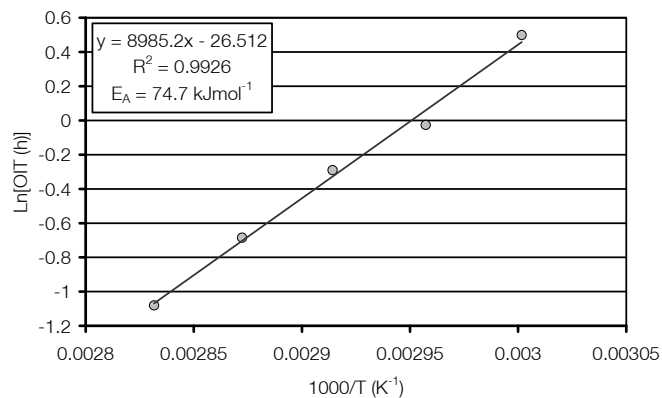


Abb. 2: Die Punkte im Arrhenius Diagramm repräsentieren das Ende der Oxidation Induction Time OIT (Oxidation Onset: Beginn der Oxidation) jeweiliger Experimente. Mittels linearer Regression der Datenwerte erfolgt die Berechnung der Aktivierungsenergie für das Oxidation Onset Ereignis (nicht für den gesamten Oxidationsverlauf).

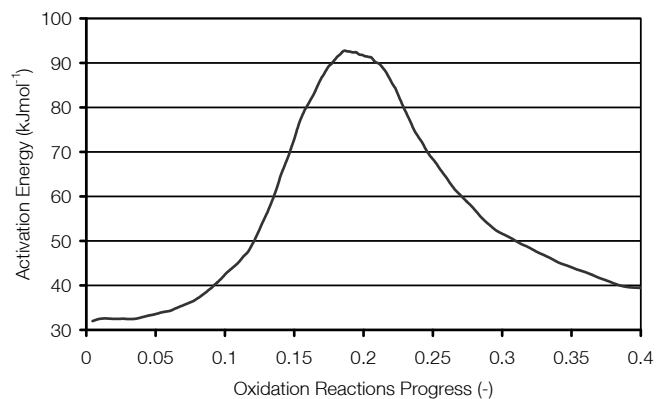


Abb. 3: Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts (0..40%) berechnet mittels differentieller isokonversioneller Analyse (AKTS Thermokinetics Software 3.00 [www.akts.com](http://www.akts.com)).

Die mittels CL-Methode erfassten und mittels differentiellen isokonversionellen Analyse berechneten Aktivierungsparameter können nun für die präzise Prognose der Oxidationsstabilität bei beliebigen individuellen Anwendungsbedingungen (bspw. Lagertemperatur etc.) bei gezogen werden (Abb. 4).

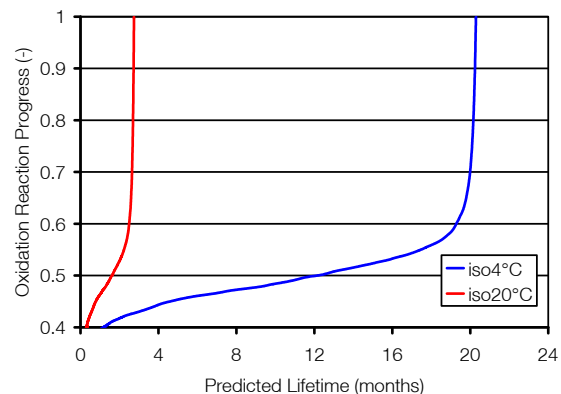


Abb. 4: Prognose der Oxidationsstabilität von Fischöl bei 4°C (Kühlschrank) und bei 20°C (Raumtemperatur).