

# Carotinoide, Vitamin E und weitere qualitätsrelevante Bestandteile der Saat, des Presskuchens und des Öles von Raps, Sonnenblume, Lein und Distel

S. Franke, K. Fröhlich, S. Werner, T. Graf, V. Böhm, F. Schöne

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Speiseöle repräsentieren einen großen Teil unseres Nahrungsfettes. Sie sind fast ausschließlich pflanzlichen Ursprungs und werden aus ölreichen Früchten und Samen durch Pressen oder Extraktion gewonnen. Je nach Verfahren unterscheidet man zwischen kaltgepressten und raffinierten Speiseölen. Durch die Raffination werden zum einen unerwünschte Begleitstoffe, wie zum Beispiel Spurenelemente als Prooxidantien, aus den Speiseölen entfernt, zum anderen gehen dabei Aromakomponenten und ernährungsphysiologisch relevante Inhaltsstoffe verloren. Aufgrund dessen unterscheiden sich kaltgepresste und raffinierte Speiseöle neben bestimmten Inhaltsstoffen auch in Merkmalen wie Geruch, Geschmack, Farbe oder Haltbarkeit (SEHER et al., 1998; DEUTSCHES LEBENSMITTELBUCH, 2003).

Wichtige Qualitätsmerkmale der Speiseöle sind die essentiellen Fettsäuren – hierunter vor allem die **n-3-Fettsäuren und Vitamin E**. Unter dem Begriff Vitamin E werden acht Substanzen,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tocopherol sowie  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tocotrienol, zusammengefasst. Diese bestehen aus einem Chromanring und einer Phytyl-Seitenkette mit 16 Kohlenstoffatomen. Die Seitenkette der Tocopherole ist gesättigt, die der Tocotrienole mit drei *trans*-Doppelbindungen ungesättigt (ELMADFA und LEITZMANN, 2004). Die  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Formen der Tocopherole und Tocotrienole – zusammengefasst auch als Tocochromanole - unterscheiden sich in Anzahl und Stellung der Methylgruppen am Chromanring (Abb. 1).

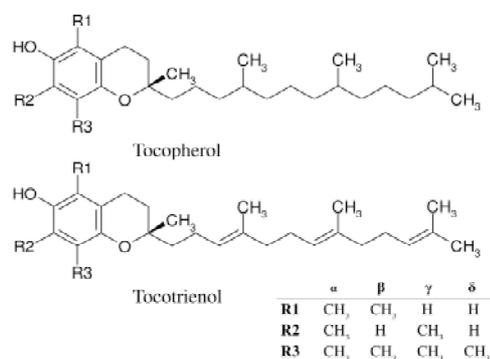


Abb. 1: Struktur der Tocopherole und Tocotrienole

Vitamin E kommt in fast allen Lebensmitteln vor, wobei die Gehalte in den pflanzlichen aufgrund der Eigensynthese höher sind. Als reichhaltige Vitamin-E-Quellen gelten Pflanzenkeime und -saaten sowie die daraus hergestellten Öle bzw. Margarinen, aber auch Nüsse, Mandeln und Getreide (BIESALSKI und GRIMM, 2004). Die Tocochromanole weisen unterschiedliche biologische Aktivitäten auf (BENDER et al., 2003). Diese bezieht man auf das  $\alpha$ -Tocopherol als die Verbindung mit der höchsten Vitamin-E-Wirksamkeit und deshalb wird der Vitamin-E-Gehalt eines Lebensmittels als Summe der  $\alpha$ -Tocopherol-Äquivalente ( $\alpha$ -TÄ) angegeben (Tab. 1).

Tab. 1: Vitamin-E-Aktivität der Tocopherole und Tocotrienole (McLAUGHLIN und WEIHRAUCH (1979), zit. nach KONINGS et al., 1996):  $\alpha$ -Tocopherol besitzt die höchste biologische Aktivität und ist Hauptform des Vitamins in Plasma und Geweben

<b>Vitamin E</b>	<b>mg <math>\alpha</math>-TÄ/mg Substanz</b>
$\alpha$ -Tocopherol	<b>1,00</b>
$\beta$ -Tocopherol	<b>0,40</b>
$\gamma$ -Tocopherol	<b>0,10</b>
$\delta$ -Tocopherol	<b>0,01</b>
$\alpha$ -Tocotrienol	<b>0,30</b>
$\beta$ -Tocotrienol	<b>0,05</b>
$\gamma$ -Tocotrienol	<b>0,01</b>
$\delta$ -Tocotrienol	<b>keine Angabe</b>

Vitamin E wirkt sowohl in der Pflanze als auch im Tier unter anderem als lipophiles Antioxidans. Dabei inhibiert es die Lipidperoxidation und fängt reaktive Sauerstoffspezies ab (KRUK et al., 2005). Als lipophiles Agens wird Vitamin E in die Zellmembran eingelagert und schützt die ungesättigten Fettsäuren vor oxidativer Schädigung (ELMADFA und WAGNER, 1997). Neben den Membranlipiden wirkt Vitamin E auch für die Lipoproteine und Depotfette als Antioxidans.

**Carotinoide** gehören zu den sekundären Pflanzenstoffe, welche für den Menschen als nicht essentiell, jedoch als gesundheitsfördernd gelten. Als fettlösliche Farbpigmente pflanzlichen Ursprungs sind sie auch im Tierreich weit verbreitet. Die Zahl der bisher bekannten natürlich vorkommenden Carotinoide ist in den letzten Jahren stark angestiegen. Bis heute konnten mehr als 750 isoliert und charakterisiert werden (BRITTON et al., 2004). Zur Synthese sind nur höhere Pflanzen, Bakterien, Algen und Pilze befähigt. Carotinoide zählen chemisch zu den Terpenoiden. Sie sind Tetraterpene, die aus acht Isoprenoideinheiten aufgebaut sind. In der Regel besitzt die isoprenoide Seitenkette mindestens neun konjugierte Doppelbindungen

und verfügt an ihrem Ende zum Teil über einen  $\beta$ -Ionon-Ring (Abb. 2). Aufgrund der konjugierten Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette sind die Carotinoide empfindlich gegenüber Licht, Hitze, Sauerstoff und Säuren (HUMPHRIES et al. 2004).

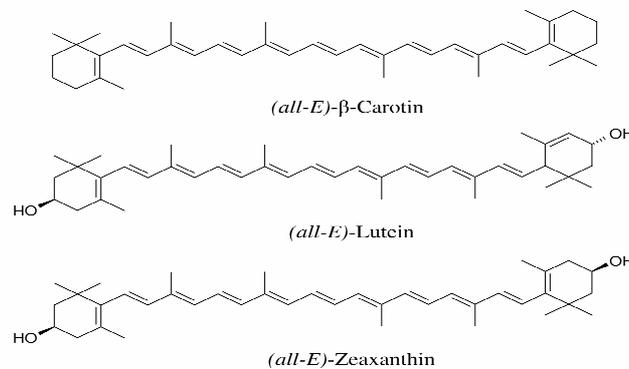


Abb. 2: Struktur ausgewählter Carotine und Xanthophylle

Carotinoide werden in zwei Hauptgruppen unterteilt: Die Carotine bestehen ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff und sind damit reine Polyen-Kohlenwasserstoffe. Vertreter der Carotine sind  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin und Lycopin. Die zweite Gruppe, die Xanthophylle (Oxycarotinoide), enthalten ein oder mehrere Sauerstoffatome. Vertreter sind Lutein, Zeaxanthin und  $\beta$ -Cryptoxanthin. Etwa 50 der über 750 bekannten Carotinoide bilden mit unterschiedlicher Effizienz Retinol (Vitamin A). Diese Vitamin-A-wirksamen Carotinoide werden überwiegend durch Carotine repräsentiert, da das Vorhandensein von mindestens einem unsubstituierten  $\beta$ -Ionon-Ring Voraussetzung für die Provitamin-A-Wirkung ist (ELMADFA und LEITZMANN, 2004). Mit Ausnahme von  $\beta$ -Cryptoxanthin haben Xanthophylle wegen ihres hydroxylierten  $\beta$ -Ionon-Rings keine Provitamin-A-Wirkung.

Weil die Xanthophylle Lutein und Zeaxanthin in den untersuchten Speiseölen dominieren, sind sie für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung. Beide besitzen zwar keine Provitamin-A-Wirkung, reichern sich aber im menschlichen Auge an und stehen in Zusammenhang mit dem Schutz vor häufig auftretenden Augenerkrankungen wie altersbezogener Makuladegeneration, Katarakten oder Retinitis pigmentosa (FULLMER und SHAO, 2001).

Die **Hochleistungsflüssigkeitschromatografie** (HPLC) ist als Analysenverfahren sowohl für die Tocochromanole als auch die Carotinoide die Methode der Wahl. In der vorliegenden Arbeit musste für die Bestimmung des Carotinoidgehaltes in den Ölen bzw. dem ölhaltigen Material eine geeignete Methode entwickelt werden, da die einzelnen Carotinoide

unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften besitzen und sich die lipophile Probenmatrix teils als Störfaktor herausstellte. Die Carotine als reine Kohlenwasserstoffe sind sehr unpolar, während die mit Sauerstoff substituierten Xanthophylle einen polareren Charakter aufweisen. Diese molekularen Unterschiede zum einen und das gleichzeitige Vorkommen vieler verschiedener geometrischer Isomere zum anderen machen die qualitative und quantitative Analyse sehr schwierig. Für die Trennung wäre sowohl Normal- als auch Umkehrphasen-HPLC geeignet. Im Hinblick auf die Xanthophylle (*all-E*)-Lutein und (*all-E*)-Zeaxanthin als die Haupt-Carotinoide in den untersuchten Proben, wurde deren Trennung in den Mittelpunkt gestellt und eine Normalphasen-HPLC verwendet. Hierbei stört die lipophile Probenmatrix auch dann nicht, wenn die Fette und Öle in großem Überschuss vorliegen, da diese Verbindungen kurz nach der Totzeit eluieren (BALZ et al., 1992). Trotz ihres lipophilen Charakters können die Proben direkt oder in Form einer verdünnten Lösung in die HPLC eingespritzt werden. Auch eine gesonderte Aufarbeitung ist nicht notwendig.

**Ziele der vorliegenden Arbeit** waren die Bestimmung der Gehalte an Carotinoiden und Vitamin E in verschiedenen kaltgepressten und raffinierten Speiseölen aus dem Handel und in den Ölen aus Pressversuchen in einer kleinen Ölmühle, letztere unter Einbeziehung von Saat und Presskuchen. Der Kuchen als Nebenprodukt der Ölgewinnung dient der Tierfütterung. Bei den Handelsproben war der Einfluss des Herstellungsverfahrens auf das Endprodukt zu untersuchen. In der Saat, dem Presskuchen und dem Öl von Raps, Sonnenblume, Lein und Distel aus der dezentralen Ölmühle sollte über die Gehaltsbestimmungen hinaus das Vorkommen und die Verteilung von Carotinoiden und Vitamin E zwischen den verschiedenen Verarbeitungsstufen im Sinne einer Bilanz untersucht werden. Zum Vergleich waren als carotinoideiche Materialien Palmfett, Karotte und Maismehl in die Untersuchungen einzubeziehen. Für eine kombinierte Bestimmung von Carotinoiden und Vitamin E mittels HPLC musste die Probenaufbereitung, besonders die Extraktion der Saaten und Presskuchen, für maximale Ausbeuten optimiert werden. Des Weiteren war als Schnellverfahren eine photometrische Carotinoidbestimmung vergleichend mit der HPLC zu testen.

## 2 MATERIAL UND METHODEN

### 2.1 Proben

Die Proben aus dem Handel umfassten 12 verschiedene Raps- und Sonnenblumenöle – davon waren sechs raffiniert und sechs kaltgepresst (jeweils dreimal Raps bzw. Sonnenblume). Die Öle wurden Ende 2007/Anfang 2008 in verschiedenen Jenaer Supermärkten erworben. Zum Zeitpunkt der Analysen hatte keine der Proben die erste Hälfte der angegebenen Mindesthaltbarkeit von zwölf bis zu 18 Monaten überschritten. Die Untersuchungsmuster der zweiten Probenserie - Saat, Presskuchen und Öl, jeweils von Raps, Sonnenblume, Lein und Distel - stammten aus dem Zentrum für Nachwachsende Rohstoffe der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft in Dornburg/Jena. Die Verarbeitung erfolgte in einer Komet Ölpresse, Typ CA 59 G (IBG Monforts Oekotec GmbH & Co. KG, Mönchengladbach) mit einer Kapazität von 5 bis 8 kg Saat/Stunde. Die Pressgeschwindigkeit betrug 26 (Distel) bis 30 U/min (Raps, Sonnenblume, Lein) mit folgender Presseneinstellung: Düse 10-12 (Raps und Sonnenblume) bis 12-15 mm (Lein und Distel).

Als bekanntermaßen carotinoidreiches Vergleichsmaterial wurden in die Carotinoid-Analyse ein nicht raffiniertes Palmfett (hergestellt 2008, ÖHMI Magdeburg) sowie pürierte Karotten und Maismehl aus dem Handel einbezogen.

### 2.2 Probenaufarbeitung

Die **Ölproben**, sowohl die Handelsproben als auch die Öle aus der Ölmühle, wurden für die flüssigchromatographische Bestimmung des Carotinoid- und Vitamin-E-Gehaltes direkt mit den entsprechenden Lösungsmitteln verdünnt (1:4 bzw. 1:50) und analysiert (siehe Abschnitt 2.3). Die **Saaten und Presskuchen** aus der Ölmühle mussten vor der Analyse für eine möglichst quantitative Extraktion der Carotinoide und Vitamin E aufgearbeitet werden. Nach intensiver Literaturrecherche zur Probenaufarbeitung wurden dafür folgende Methoden ausgewählt:

- Extraktion mit Methanol/Tetrahydrofuran (1+1, v/v) mit Hilfe des Homogenisierstabes Ultra-Turrax (Typ T 25; IKA Labortechnik, Staufen)
- heiße Verseifung und anschließende Extraktion mit n-Hexan/Ethylacetat (9+1, v/v)
- Soxhlet-Extraktion mit *tert*-Methylbutylether (Soxtherm-2000-Extraktor Typ S 306 AK; Gerhardt, Königswinter)

Für die Vitamin-E-Bestimmung ergab die Soxhlet-Extraktion im Vergleich die höchsten Vitamin-E-Gehalte. Dagegen führten die Soxhlet-Extraktion aber auch die heiße Verseifung mit anschließender Extraktion zu großen Carotinoidverlusten. Die Carotinoide limitierten demnach die Entwicklung einer kombinierten Extraktionsmethode. Für eine kombinierte Aufarbeitung von Saat und Presskuchen zur Carotinoid- und Vitamin-E-Bestimmung erwies sich die Ultra-Turrax-Extraktion als vertretbarer Kompromiss. Dafür wurden 0,3 g Probe in einem 50-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 200 mg Magnesiumhydroxidcarbonat und jeweils 100 µl der jeweiligen internen Standards ( $\alpha$ -Tocopherolacetat, Bixin) versetzt. Die Probe wurde mit 35 ml MeOH/THF (1+1, v/v, mit 0,1 % BHT) 5 Minuten unter Kühlung im Eisbad mit dem Ultra-Turrax homogenisiert. Der Überstand wurde über einen Büchner-Trichter unter Vakuum filtriert. Die Extraktion mit je 35 ml Lösungsmittelgemisch und anschließender Filtration wurde zweimal wiederholt. Die vereinigten Extrakte wurden im braunen 250-ml-Rundkolben am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck bei  $30 \pm 1$  °C bis auf etwa 10 ml eingengt und anschließend in braune 50-ml-Spitzkolben überführt und bis zur Trockene eingedampft. Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben, der Rückstand in 5 ml n-Hexan/iso-Propanol (95+5, v/v) gelöst und zur chromatographischen Bestimmung des Carotinoidgehaltes verwendet (siehe Abschnitt 2.3). Für die flüssigchromatographische Vitamin-E-Bestimmung (siehe Abschnitt 2.3) wurden 500 µl dieser Analysenlösung unter Stickstoffstrom eingedampft ( $30 \pm 1$  °C) und in 2 ml n-Hexan/ MtBE (98+2, v/m) gelöst.

Alle Analysen wurden jeweils als Dreifachbestimmung (n = 3) durchgeführt.

### 2.3 Chemisch-analytische Methoden

#### *Ausgewählte Parameter zum Nähr- und Futterwert der Öle, Saaten und Presskuchen*

In den Saaten und Presskuchen wurden Trockenmasse, Asche, Rohprotein, Rohfett, Rohfaser, Neutrale-Detergenz-Faser (NDF), Säure-Detergenz-Faser (ADF) und Lignin (nach vorheriger Entfettung) nach den Vorschriften des VDLUFA-Methodenbuches analysiert (VDLUFA, 2003).

In den Ölproben wurde die Fettsäuren-Zusammensetzung analysiert. Dafür wurden 60 mg eingewogen und mit 10 ml n-Hexan und 0,6 ml Natriummethylat versetzt. Nach 30-minütiger Inkubationszeit wurde eine Spatelspitze Natriumchlorid hinzugegeben und es schloss sich eine zweistündige Wartezeit an. Anschließend wurde die Lösung mit Hilfe einer Einwegspritze mit Vorsatzfilter (Polytetrafluorethylen-Membran) filtriert. Von diesem klaren Filtrat wurde 1 µl in den Gaschromatographen 3400 CX (Varian, Darmstadt) injiziert.

## GC-Bedingungen

Säule:	BPX70; 30 m; ID 0,25 mm; Schichtdicke 0,25 µm (Varian, Darmstadt)
Detektion:	Flammenionisationsdetektor (Varian, Darmstadt)
Detektionstemperatur:	250 °C
Injektionstemperatur:	250 °C
Temperaturprogramm:	Anfangstemperatur 130 °C 3 °C pro Minute steigend Endtemperatur 240 °C 0,04 minütige Haltezeit
Flussrate:	1,5 ml/min
Laufzeit:	36,7 min

## *Bestimmung des Vitamin-E-Gehaltes*

Die Analyse der Tocochromanole erfolgte mittels HPLC nach der modifizierten Methode von BALZ et al. (1993). Die Saaten und Presskuchen aus der Ölmühle wurden dafür, wie im Abschnitt 2.2 beschrieben, aufgearbeitet und anschließend flüssigchromatographisch analysiert. Für die Bestimmung in den Ölproben wurden 0,2 g in einen 10-ml-Maßkolben eingewogen, 100 µl  $\alpha$ -Tocopherolacetat ( $c \approx 5$  mg/ml) (Sigma-Aldrich Chemie, Taufkirchen) als interner Standard hinzugegeben und mit mobiler Phase n-Hexan/MtBE (98+2, v/m) aufgefüllt. Nach 30 Sekunden Schütteln mit dem Vortexer und 5 Minuten Zentrifugieren bei 5000 U/min wurde die Probe in Braunglas-V-Vials abgefüllt und flüssigchromatographisch analysiert. Für die Standardkalibrierung wurden aus den Stammlösungen von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tocopherol ( $c \approx 1$  mg/ml) sowie  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tocotrienol ( $c \approx 1$  mg/ml) (Tocopherole,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tocotrienol: Calbiochem, Darmstadt;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tocotrienol: Davos LifeScience, Singapur) folgende Verdünnungen hergestellt: 1:100, 1:500, 1:1000, 1:2000 und 1:5000.

## HPLC-Bedingungen

Säule:	Eurospher 100 DIOL; 250 x 4,0 mm; 7 µm (Knauer, Berlin)
Mobile Phase:	n-Hexan/MtBE (98+2, v/m), isokratisch
Säulentemperatur:	35 ± 1 °C
Flussrate:	1,5 ml/min
Injektionsvolumen:	20 µl
Laufzeit:	45 min
Detektion:	Fluoreszenz-Detektor (Merck, Darmstadt) Anregung: 292 nm; Emission: 330 nm

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden ausgehend vom Basislinienrauschen festgelegt (Tab. 2). Für die Ermittlung der Nachweisgrenze wurde ein Signal/Rausch-

Verhältnis von 3:1 und für die Bestimmungsgrenze von 10:1 angenommen.

Tab. 2: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Tocopherole und Tocotrienole

Vitamin E	Nachweisgrenze		Bestimmungsgrenze	
	[µg/ml]	[mg/100 g FM]	[µg/ml]	[mg/100 g FM]
α-Tocopherol	0,032	0,158	0,105	0,526
β-Tocopherol	0,023	0,117	0,078	0,391
γ-Tocopherol	0,027	0,137	0,092	0,458
δ-Tocopherol	0,025	0,125	0,083	0,417
α-Tocotrienol	0,028	0,141	0,094	0,472
β-Tocotrienol	0,034	0,172	0,114	0,572
γ-Tocotrienol	0,027	0,135	0,090	0,450
δ-Tocotrienol	0,028	0,142	0,095	0,474

#### *Chromatographische Bestimmung des Carotinoidgehaltes*

Die Analyse der Carotinoide erfolgte mittels NP-HPLC nach der Methode von PANFILI et al. (2004). Die Saaten und Presskuchen aus der Ölmühle wurden dafür, wie im Abschnitt 2.2 beschrieben, aufgearbeitet und anschließend flüssigchromatographisch analysiert. Die Bestimmung wurde möglichst schnell und unter reduziertem Licht ausgeführt. Für die Ölproben wurden 0,5 g in einen 2-ml-Maßkolben eingewogen, 40 µl Bixin ( $c \approx 50 \mu\text{g/ml}$ ) als interner Standard hinzugegeben und mit dem Lösungsmittel n-Hexan/iso-Propanol (9+1, v/v) aufgefüllt. Nach 30 Sekunden Schütteln mit dem Vortexer und 5 Minuten Zentrifugieren bei 5000 U/min wurde die Probe in Braunglas-V-Vials abgefüllt und flüssigchromatographisch analysiert. Für die Standards wurden die Stammlösungen von (*all-E*)-Lutein und (*all-E*)-Zeaxanthin ( $c \approx 50$  bis  $100 \mu\text{g/ml}$ ) im Verhältnis 1:50 mit dem Lösungsmittel der Proben verdünnt.

#### HPLC-Bedingungen

Säule:	Luna Silica; 250 x 4,6 mm; 5 µm (Phenomenex, Aschaffenburg)
Mobile Phase:	n-Hexan/iso-Propanol (95+5, v/v), isokratisch
Säulentemperatur:	25 ± 1 °C
Flussrate:	1,5 ml/min
Injektionsvolumen:	50 µl
Laufzeit:	20 Minuten
Detektion:	Diode Array Detektor (Merck, Darmstadt)

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden, wie bereits bei der Vitamin-E-Bestimmung beschrieben, festgelegt (Tab. 3).

Tab. 3: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Carotinoide

Carotinoide	Nachweisgrenze		Bestimmungsgrenze	
	[µg/ml]	[mg/100 g FM]	[µg/ml]	[mg/100 g FM]
(all-E)-Lutein	0,0112	0,004	0,0372	0,015
(all-E)-Zeaxanthin	0,0267	0,011	0,0891	0,036

*Photometrische Bestimmung des Carotinoidgehaltes*

Die photometrische Bestimmung des Carotinoidgehaltes erfolgte nach der Methode von GUIZHEN et al. (2007) mit einem UV/Vis-Spektrophotometer V-530 (JASCO, Groß-Umstadt). Saat und Presskuchen wurden homogen zerkleinert und jeweils 0,3 g in einen 50-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen. Nach Zugabe von 9 ml Petrolether/Aceton (1+1, v/v) wurde die Probe 6 Stunden im Dunkeln unter Verwendung eines Environmental Shaker Typ ES-20 (PeqLab, Erlangen) bei 100 U/min geschüttelt. Anschließend wurde die Mischung 5 Minuten lang bei 5000 U/min zentrifugiert, die klare Analysenlösung abgenommen und bei 445 nm photometrisch gemessen. Die Ölproben wurden mit Petrolether/Aceton (1+1, v/v) verdünnt. Für die kaltgepressten Öle wurden 0,5 g und für die raffinierten Öle 1 g auf 2 ml Lösungsmittel eingewogen, gut geschüttelt und photometrisch bei 445 nm gemessen.

Die Absorption des Lösungsmittelgemisches Petrolether/Aceton (1+1, v/v) diene als Blindwert und wurde von den Absorptionswerten der Proben abgezogen. Über die folgende Formel wurde der Carotinoidgehalt ermittelt:

$$X(\text{mg}/100\text{ g}) = \frac{A * y * 10^6}{A_{1\text{cm}}^{\%} * 1000 * g}$$

X – Carotinoidgehalt [in mg/100 g]

A – Absorption bei 445 nm

y – Endvolumen [in ml]

g – Einwaage [in g]

$A_{1\text{cm}}^{\%}$  – mittlerer Absorptionskoeffizient der Carotinoide = 2500

GUIZHEN et al. (2007) beschrieben lediglich die Direktbestimmung des Carotinoidgehaltes nach Einweichen der Ölsaaten in Petrolether/Aceton (1+1, v/v). Für eine vergleichende Betrachtung erfolgte zusätzlich die Verdünnung der Ölproben mit Petrolether/Aceton (1+1, v/v), woran sich die Photometrie und Berechnung, wie beschrieben, anschlossen.

### *Statistische Auswertung*

Mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms Microsoft Office Excel 2003 wurden von jeder Dreifachbestimmung der arithmetische Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und der Variationskoeffizient (VK) berechnet. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der Statistik- und Analyse-Software SPSS 11.5 für Windows (SPSS Inc., Chicago, Illinois) auf signifikante Unterschiede geprüft. Dafür wurde bei zwei miteinander zu vergleichenden unabhängigen Stichproben der t-Test nach Student und bei mehr als zwei zu vergleichenden unabhängigen Stichproben eine einfache Varianzanalyse (einfaktorielle ANOVA) durchgeführt. Waren die zu vergleichenden Proben voneinander abhängig und der Stichprobenumfang  $> 2$  wurde das univariate allgemeine lineare Modell (GLM) verwendet. Als Post-Hoc-Test kam der Student-Newman-Keuls-Test (SNK-Test) zur Anwendung. Den Unterschieden zwischen den Mittelwerten wurde ein Signifikanzniveau von  $P \leq 0,05$  zugrunde gelegt.

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1 Ausgewählte Parameter zum Nähr- und Futterwert der Öle, Saaten und Presskuchen

Die kaltgepressten Sonnenblumenöle sowohl aus dem Handel als auch aus der dezentralen Ölmühle stammten von high oleic acid-Sorten. Diese Neuzüchtungen weisen einen sehr hohen Ölsäuregehalt auf, welcher mit dem von Olivenöl vergleichbar ist. Der Linolsäureanteil ist von circa 60 % auf 5 % und weniger abgesunken.

Die Fettsäuren und die Fettsäuregruppen für die weiteren untersuchten Raps-, Sonnenblumen-, Lein- und Distelöle waren in den im Deutschen Lebensmittelbuch (2003) angegebenen Bereichen. Zwischen den kaltgepressten und den raffinierten Ölen aus der Rapssaat zeigte sich kein Unterschied in den aufgeführten Fettsäuren (siehe Anhangstabelle 1).

Die untersuchten futterwertrelevanten Bestandteile Trockenmasse, Asche, Rohfett, Rohfaser, NDF, ADF, Lignin (Tab. 4) entsprachen in den Größenordnungen den Literaturangaben (siehe Anhangstabelle 2).

Tab. 4: Futterwertrelevante Bestandteile der untersuchten Saaten (S) und Presskuchen (P)

	Raps		Sonnenblume		Lein		Distel	
	S	P	S	P	S	P	S	P
Trockenmasse [g/kg]	942	928	960	933	947	928	943	941
Asche [g/kg]	44	63	40	64	31	49	29	34
Rohprotein [g/kg]	236	333	148	231	212	330	126	144
Rohfett [g/kg]	392	159	493	152	455	158	206	86
Rohfaser [g/kg]	81 <sup>1)</sup>	106	127 <sup>1)</sup>	213	51 <sup>1)</sup>	79	341	392
NDF [g/kg]	182 <sup>1)</sup>	238	216	323	129 <sup>1)</sup>	184	537 <sup>1)</sup>	610
ADF [g/kg]	109 <sup>1)</sup>	142	160	243	70 <sup>1)</sup>	100	385 <sup>1)</sup>	438
Lignin [g/kg]	55 <sup>1)</sup>	72	48	73	29 <sup>1)</sup>	41	136 <sup>1)</sup>	154

Abk.: ADF - Acid Detergent Fibre (Säure-Detergenz-Faser), NDF – Neutral-Detergenz-Faser  
1) vorläufige Werte

Da die Presskuchen als Nebenprodukt der Speiseölgewinnung in kleineren Ölmühlen anfallen, dienen sie neben den Saaten ebenso als eiweißreiches Futtermittel für Nutztiere. Die Faser, die im Wesentlichen aus Schalenbestandteilen resultiert, nimmt einen großen Teil ein und vermindert die Verdaulichkeit bzw. die Verfügbarkeit der Energie. Ein hoher Futterwert resultiert daher aus niedrigen Faser- und hohen Restölanteilen. Carotinoide spielen in der

Tierernährung eine Rolle als Vitamin-Quelle und als Dotterfarbstoffe über das Futter der Legehennen.

Bis auf die Distelsaat und den Presskuchen entsprach der Rohproteingehalt den Angaben der Literatur (DLG, 1997; NRC, 2001). Die Faser war entsprechend den Schalenanteilen am stärksten in der Distelsaat vertreten, danach folgten Sonnenblumen-, Raps- und Leinsaat. In Bezug auf die Asche erwies sich die Distel als die Saat mit den geringsten Gehalten. Für die Presskuchen erfolgten Modellberechnungen inwieweit sich die Nicht-Fett-Bestandteile entsprechend dem Fettentzug anreicherten. Nach den in den Presskuchen analysierten Fettgehalten würden aus jeweils 1 kg Saat mit dem gegebenen (analysierten) Fettgehalt 723 g Rapspresskuchen, 598 g Sonnenblumenpresskuchen, 647 g Leinpresskuchen und 869 g Saflorpresskuchen entstanden sein. Hiernach zeigen für Raps, Lein und Distel die im Presskuchen, verglichen mit der Saat, analysierten höheren Gehalte an Asche und Rohprotein gute Übereinstimmung mit den entsprechend dem Massenverlust durch den Fettentzug errechneten Konzentrationen (Werte bei der TLL). Für den Sonnenblumenpresskuchen blieben die Asche und das Rohprotein in der Größenordnung von 4 - 8 % unter dem berechneten Erwartungswert. Der Vergleich weiterer analysierter futterwertrelevanter Bestandteile jeweils des Presskuchens und der Saat wird noch an anderer Stelle erfolgen. Es sei darauf verwiesen, dass die Presskuchen in Relation zur Saat die erwartete Anreicherung der Mengen- und Spurenelemente als Nicht-Fett-Bestandteile zeigten. Demgegenüber unterscheiden sich viele Inhaltsstoffe der Saat und der Presskuchen laut Tabellenangaben (DLG, 1997; NRC, 2001) nicht oder nur gering, was einer Plausibilitätsprüfung nicht standhält.

### 3.2 Vitamin-E-Gehalt

Sowohl in den Handelsproben als auch in den Versuchsmustern aus der Ölmühle wurden Tocopherole, jedoch keine Tocotrienole quantifiziert. In großer Menge kamen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Tocopherol vor, während  $\beta$ - und  $\delta$ -Tocopherol nur in Spuren nachweisbar waren. Bei den Handelsproben waren im Rapsöl  $\alpha$ -Tocopherol und  $\gamma$ -Tocopherol in nahezu gleichen Anteilen vertreten; im Sonnenblumenöl dominierte  $\alpha$ -Tocopherol mit über 90 % des Gesamtgehaltes der Tocochromanole. Bei den Saat- und Presskuchenproben aus der Ölmühle waren ebenfalls nur Tocopherole nachzuweisen und die Unterschiede des Tocopherol-Musters zu dem der Öle waren minimal. In Sonnenblume und Distel dominierte  $\alpha$ -Tocopherol, im Lein  $\gamma$ -Tocopherol. Dafür enthielten Sonnenblume und Distel nur geringe Mengen  $\gamma$ -Tocopherol, während Lein

kaum  $\alpha$ -Tocopherol aufwies. Nahezu gleiche Gehalte an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Tocopherol besaß dagegen der Raps (Tab. 5).

Tab. 5: Tocopherolgehalte der Handelsproben und der Proben aus der Ölmühle (n = 3)

Probe	Tocopherole MW $\pm$ SD [ $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ ]			
	$\alpha$ -Tocopherol	$\beta$ -Tocopherol	$\gamma$ -Tocopherol	$\delta$ -Tocopherol
<u>Handelsproben</u>				
R/kp-1	<b>62,7</b> $\pm$ 1,4	n. n.	<b>86,2</b> $\pm$ 1,1	<b>2,1</b> $\pm$ 0,1
R/kp-2	<b>63,1</b> $\pm$ 1,5	n. n.	<b>91,1</b> $\pm$ 1,5	<b>2,2</b> $\pm$ 0,1
R/kp-3	<b>60,9</b> $\pm$ 1,0	n. n.	<b>93,3</b> $\pm$ 2,6	<b>2,0</b> $\pm$ 0,1
R/rf-1	<b>69,5</b> $\pm$ 2,7	n. n.	<b>89,4</b> $\pm$ 3,2	<b>2,1</b> $\pm$ 0,1
R/rf-2	<b>64,7</b> $\pm$ 1,7	n. n.	<b>91,5</b> $\pm$ 1,6	<b>2,6</b> $\pm$ 0,0
R/rf-3	<b>64,2</b> $\pm$ 0,9	n. n.	<b>84,9</b> $\pm$ 0,6	<b>2,1</b> $\pm$ 0,1
S/kp-1	<b>163,7</b> $\pm$ 2,8	<b>6,2</b> $\pm$ 0,1	<b>1,7</b> $\pm$ 0,0	n. b.
S/kp-2	<b>147,5</b> $\pm$ 0,7	<b>5,6</b> $\pm$ 0,0	<b>7,4</b> $\pm$ 0,2	n. b.
S/kp-3	<b>167,6</b> $\pm$ 3,2	<b>6,5</b> $\pm$ 0,1	<b>1,7</b> $\pm$ 0,1	n. b.
S/rf-1	<b>141,2</b> $\pm$ 0,7	<b>5,5</b> $\pm$ 0,1	<b>1,1</b> $\pm$ 0,1	n. n.
S/rf-2	<b>130,0</b> $\pm$ 3,8	<b>5,4</b> $\pm$ 0,2	<b>1,8</b> $\pm$ 0,1	n. n.
S/rf-3	<b>106,1</b> $\pm$ 1,9	<b>4,1</b> $\pm$ 0,1	<b>1,8</b> $\pm$ 0,1	n. n.
<u>Proben Ölmühle</u>				
R	<b>84,2</b> $\pm$ 5,6	n. b.	<b>120,0</b> $\pm$ 7,6	<b>3,5</b> $\pm$ 0,1
RS	<b>35,1</b> $\pm$ 1,4	n. n.	<b>44,6</b> $\pm$ 1,8	n. b.
RP	<b>23,4</b> $\pm$ 0,3	n. n.	<b>22,8</b> $\pm$ 0,4	<b>1,0</b> $\pm$ 0,1
S	<b>141,3</b> $\pm$ 0,6	<b>5,4</b> $\pm$ 0,1	<b>2,0</b> $\pm$ 0,0	n. n.
SS	<b>62,5</b> $\pm$ 0,5	<b>3,3</b> $\pm$ 0,1	<b>1,3</b> $\pm$ 0,0	<b>2,6</b> $\pm$ 0,1
SP	<b>19,3</b> $\pm$ 0,4	<b>1,3</b> $\pm$ 0,1	n. b.	n. b.
L	<b>1,5</b> $\pm$ 0,0	n. n.	<b>99,1</b> $\pm$ 0,6	<b>1,4</b> $\pm$ 0,1
LS	<b>1,7</b> $\pm$ 0,1	n. n.	<b>44,6</b> $\pm$ 0,6	n. n.
LP	n. n.	n. n.	<b>9,2</b> $\pm$ 0,4	n. n.
D	<b>153,0</b> $\pm$ 3,4	<b>4,3</b> $\pm$ 0,1	<b>1,7</b> $\pm$ 0,0	n. n.
DS	<b>36,2</b> $\pm$ 0,5	<b>1,6</b> $\pm$ 0,1	n. n.	n. b.
DP	<b>6,3</b> $\pm$ 0,1	n. n.	n. n.	n. n.

Abk.: MW - Mittelwert, SD - standard deviation (Standardabweichung), R - Rapsöl, S - Sonnenblumenöl, L - Leinöl, D - Distelöl, kp - kaltgepresst, rf - raffiniert, RS - Rapssaat, RP - Rapspresskuchen, SS - Sonnenblumensaar, SP - Sonnenblumenpresskuchen, LS - Leinsaar, LP - Leinpresskuchen, DS - Distelsaar, DP - Distelpresskuchen, n. n. - nicht nachweisbar, n. b. - nicht bestimmbar

Für die Rapsöle betragen die Gesamt-Tocopherolgehalte 151 bis 161  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$  – ohne Unterschied zwischen den kaltgepressten und den raffinierten Ölen. Für die Sonnenblumenöle wurden Gesamt-Tocopherolgehalte von 112 bis 176  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$  ermittelt. Es ergab sich ein Mindergehalt von lediglich 1/10 bis 1/5 der Raffinate im Vergleich mit den kaltgepressten

Ölen, dieser Unterschied war aber signifikant ( $P < 0,05$ ).

Die in den untersuchten Ölarten ermittelten Gesamt-Tocopherolgehalte (Abb. 3) stimmten mit den in der Literatur angegebenen Bereichen überein (BALZ et al., 1992; GRUSZKA und KRUK, 2007; GLISZCZYNSKA-SWIGLO und SIKORSKA, 2004). Je nach Pflanzenart ließen sich ein charakteristischer Gehalt und ein spezifisches Muster der Tocopherole erkennen, welches eine Einteilung der Öle in  $\alpha$ -Tocopherol-Öle und  $\gamma$ -Tocopherol-Öle zulässt (COORS et al., 1991). Neben der Spezies beeinflussen die Sorte, das Klima während Wachstum und Reife, der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren sowie Ernte, Verarbeitung und Lagerung den Gehalt und das Muster der Tocopherole (KARAALI, 1985; BALZ et al., 1992; GOFFMAN und MÖLLERS, 2000).

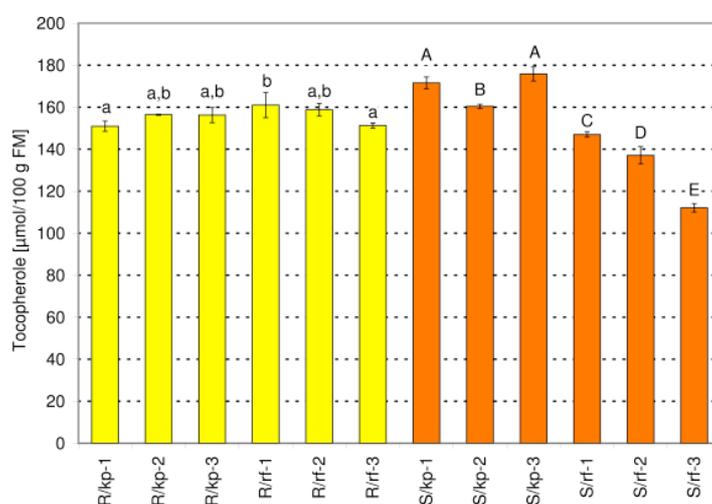


Abb. 3: Gesamt-Tocopherolgehalte der Handelsproben (n = 3)  
 Säulen mit unterschiedlichen Buchstaben unterscheiden sich signifikant ( $P < 0,05$ )  
 a – b Rapsöl, A – E Sonnenblumenöl  
 Abk.: R - Rapsöl, S - Sonnenblumenöl, kp - kaltgepresst, rf - raffiniert

Ungeachtet der Herkunft der Handelsproben aus verschiedenen Ölmühlen mit variierenden Verarbeitungsbedingungen der Raffination waren die Unterschiede zu den kaltgepressten Ölen nicht so eindeutig wie verschiedentlich in der Literatur beschrieben (Tab. 6).

Tab. 6: Vitamin-E-Verluste bei der Raffination von Speiseölen

Autoren	Speiseöl	Verlust
KARAALI (1985)	Sonnenblumenöl	33 %
ALPASLAN et al. (2001)	Sonnenblumenöl	25 bis 26 %
TASAN und DEMIRCI (2005)	Sonnenblumenöl	30 bis 36 %
SCHÖNE et al. (1998)	Rapsöl	12 %
GOGOLEWSKI et al. (2000)	Rapsöl	30 %
CMOLIK et al. (2000)	Rapsöl	30 bis 35 %

Die Raffination durchläuft mehrere Stufen, um das Rohöl zu entschleimen, zu entsäuern, zu bleichen und zu dämpfen (desodorieren). Dabei wirken Alkalien, Wasser, Adsorbentien (Bleicherde) sowie Temperaturen bis 220 °C auf die Öle ein. Folglich kann eine Zerstörung von biologisch aktiven Inhaltsstoffen resultieren. Von besonderem Interesse ist in den meisten Untersuchungen das Vitamin E, welches vor allem durch die große Hitzeeinwirkung in der Desodorierung verloren geht (SCHÖNE et al., 1998; GOGOLEWSKI et al., 2000).

Die untersuchten kaltgepressten und raffinierten Speiseöle aus dem Handel waren jeweils nicht aus einer Rohware hergestellt, sondern zufällig gezogene Proben. Unterschiede in den Saatherkünften könnten ein Grund dafür sein, dass sich die Gesamt-Tocopherolgehalte der raffinierten Rapsöle nicht von denen der kaltgepressten unterscheiden. Weiterhin ist üblich, die Verluste in der Raffination durch Zusetzen freier Tocopherole oder von Tocopherolkonzentraten auszugleichen (COORS, 1991). Außerdem kann synthetisches Vitamin E den Raffinaten gegen oxidativen Verderb und somit zur Verlängerung der Haltbarkeit zugesetzt werden (ELMADFA und WAGNER, 1997). Im Mittel aller raffinierten Öle ergab sich daher die gleiche Gesamt-Tocopherolkonzentration wie im Mittel der kaltgepressten Öle. Dies ist in Übereinstimmung mit JUILLET (1975), wonach die Verluste durch die Raffination selten unter 20 bis 25 % des Ausgangsgehaltes liegen und somit die Ölqualität nicht schmälerten. Die Gehalte der Speiseölraffinate würden immer noch ausreichen, um die empfohlene Vitamin-E-Zufuhr zu decken: Nach Angabe der Deutschen Gesellschaft für Ernährung e. V. sind das für Erwachsene 11 bis 15 mg  $\alpha$ -TÄ/Tag (DACH, 2000). Tab. 7 zeigt die Gesamtaktivität in  $\alpha$ -TÄ, wie eingangs zitiert (siehe Seite 2). Demzufolge haben zunächst die Sonnenblumenöle und dann die Rapsöle die größte biologische Aktivität. Bereits 2 Esslöffel (EL) (1 EL = circa 15 g) Sonnenblumenöl und 3 EL Rapsöl decken die täglich empfohlene Zufuhr an Vitamin E, unabhängig davon, ob es sich um kaltgepresste oder raffinierte Speiseöle handelt.

Tab. 7: Vitamin-E-Gesamtaktivität der Handelsproben [mg  $\alpha$ -TÄ/100 g]

Umrechnung siehe Anhangstabelle 3

<b>Probe</b>	<b>Vitamin-E-Gesamtaktivität</b>	<b>Probe</b>	<b>Vitamin-E-Gesamtaktivität</b>
R/kp-1	<b>30,6</b>	S/kp-1	<b>71,6</b>
R/kp-2	<b>31,0</b>	S/kp-2	<b>64,8</b>
R/kp-3	<b>30,1</b>	S/kp-3	<b>73,4</b>
R/rf-1	<b>33,7</b>	S/rf-1	<b>61,8</b>
R/rf-2	<b>31,7</b>	S/rf-2	<b>56,9</b>
R/rf-3	<b>31,2</b>	S/rf-3	<b>46,5</b>

Abk.: R - Rapsöl, S - Sonnenblumenöl, kp - kaltgepresst, rf - raffiniert

Aus den Tocopherolkonzentrationen der Öle und Presskuchen und den ermittelten Anteilen dieser Verarbeitungsprodukte bezogen auf die Ausgangssaat (Tab. 8) wurde eine Bilanz erstellt. In der Gegenüberstellung in Abb. 4 sollte im Idealfall die Summe des Gesamt-Tocopherolgehaltes von Öl und Presskuchen dem Gesamt-Tocopherolgehalt in der Saat entsprechen. Für alle Proben ergab sich jedoch ein signifikanter Unterschied und mit Ausnahme des Rapses ein signifikanter Vitamin-E-Verluste durch die Pressung (2 bis 25 %). Für den Raps war der Gesamt-Tocopherolgehalt in Öl und Presskuchen um 17 % höher als in der Ausgangssaat. Da eine Steigerung der Ausbeute nicht möglich ist, scheint die Extraktion von Vitamin E aus der Rapssaat nicht vollständig gewesen zu sein. Die größten Verluste entstanden bei der Distelprobe. Hier wurden lediglich 75 % des Gesamt-Tocopherolgehaltes der Distelsaat in Öl und Presskuchen wiedergefunden. Der größere Teil des Vitamin E befand sich nach der Pressung im Öl (61 bis 83 %) und nicht im Presskuchen (13 bis 41 %), was im Hinblick auf die Qualität der Öle positiv zu werten ist. Die Verluste könnten entweder bei der Pressung oder während der Lagerung zustande gekommen sein. Die Ölpressung führte zu einer Erwärmung der Proben, in deren Folge es zu Verlusten gekommen sein könnte. GOFFMAN und MÖLLERS (2000) untersuchten die Veränderung der Tocopherole von Rapssaat und Rapsöl während der Lagerung und fanden keine signifikanten Tocopherolverluste in der ganzen Saat. Die gemahlene Saat und das Öl waren jedoch deutlich anfälliger gegenüber Licht, Sauerstoff und Temperatur.

Tab. 8: Ausbeute der Proben aus der Ölmühle

<b>Probe</b>	<b>Saat [g]</b>	<b>Öl [g]</b>	<b>[%]</b>	<b>Presskuchen [g]</b>	<b>[%]</b>
Raps	1000	293	<b>29,3</b>	693	<b>69,3</b>
Sonnenblume	1000	374	<b>37,4</b>	605	<b>60,5</b>
Lein	1000	358	<b>35,8</b>	634	<b>63,4</b>
Distel	1000	145	<b>14,5</b>	826	<b>82,6</b>

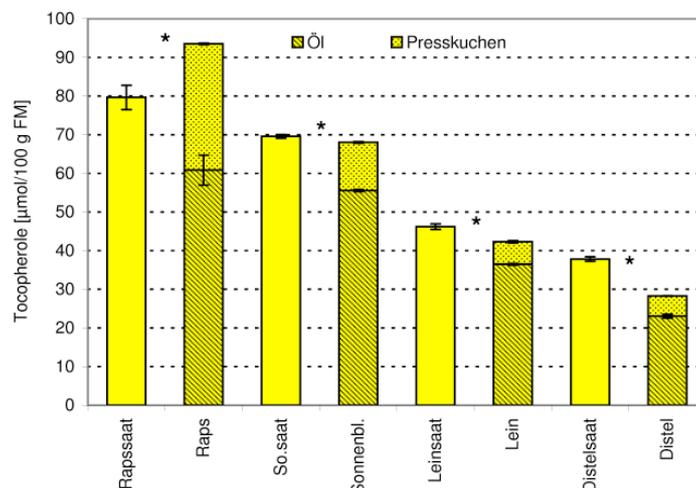


Abb. 4: Vergleich der Tocopherolgehalte von Saat, Presskuchen und Öl (n = 3)  
 Werte berechnet entsprechend der Ausbeute, \* signifikanter Unterschied (P < 0,05)

### 3.3 Carotinoidgehalt – chromatographische Bestimmung

Carotinoide waren nur in den kaltgepressten Ölen nachweisbar. Als Hauptcarotinoid konnte (*all-E*)-Lutein quantifiziert werden. In je einem kaltgepressten Raps- und Sonnenblumenöl war auch ein geringer Anteil (*all-E*)-Zeaxanthin bestimmbar (Tab. 9). Die Gesamt-Carotinoidgehalte lagen zwischen 0,05 und 1,52 mg/100 g Öl. Die kaltgepressten Rapsöle enthielten dabei mehr Carotinoide als die kaltgepressten Sonnenblumenöle.

Im Hinblick auf die in den Raffinaten nicht nachzuweisenden Carotinoide, dürfte die Raffination diese weitestgehend aus dem Rohöl entfernt haben. Während der Bleichung kommt es wahrscheinlich zu einer Adsorption der Carotinoide an die Bleicherde und in der anschließenden Desodorierung bei 220 °C im Vakuum zu einer vollständigen thermischen Zerstörung (VOGEL, 1977). Nach FRANZKE et al. (1972) sind die polarerer Carotinoide Lutein und Zeaxanthin labiler in der Raffination als unpolare Carotinoide. CMOLIK et al. (2000) untersuchten den Einfluss der Raffination auf die Rapsölqualität. Auch sie beschrieben einen nahezu vollständigen Verlust der Carotinoide während der Bleichung, wodurch die Farbgebung des Öls verschwindet bzw. stark vermindert wird. Zu der gleichen Aussage kamen ROSSI et al. (2001) für Palmöl, SU et al. (2002) für Olivenöl sowie MOREAU et al. (2007) für Maiskeimöl.

Der analysierte Carotinoidgehalt der Ölproben aus der dezentralen Ölmühle stimmte weitestgehend mit dem der Handelsproben überein (Tab. 9). In Saat und Presskuchen von Sonnenblume und Distel waren Carotinoide nicht nachweisbar. Schlussfolgernd aus einem

sehr niedrigen Carotinoidgehalt der Öle hätten eventuell höhere Einwaagen der Saat oder eine Konzentrierung der Extrakte Carotinoidgehalte innerhalb des nachweisbaren Bereiches ergeben.

Tab. 9: Carotinoidgehalte der Handelsproben (n = 3)

Probe	Carotinoidgehalt MW $\pm$ SD [mg/100 g FM]			
	( <i>all-E</i> )-Lutein		( <i>all-E</i> )-Zeaxanthin	Summe
<u>Handelsproben</u>				
R/kp-1	<b>0,57 <math>\pm</math> 0,03<sup>c</sup></b>	*	n. n.	<b>0,57 <math>\pm</math> 0,03<sup>c</sup></b>
R/kp-2	<b>1,49 <math>\pm</math> 0,02<sup>a</sup></b>	*	<b>0,04 <math>\pm</math> 0,00</b>	<b>1,52 <math>\pm</math> 0,02<sup>a</sup></b>
R/kp-3	<b>1,16 <math>\pm</math> 0,07<sup>b</sup></b>	*	n. n.	<b>1,16 <math>\pm</math> 0,07<sup>b</sup></b>
R/rf-1	n. n.		n. n.	n. n.
R/rf-2	n. n.		n. n.	n. n.
R/rf-3	n. n.		n. n.	n. n.
S/kp-1	n. b.		n. b.	n. b.
S/kp-2	<b>0,05 <math>\pm</math> 0,00<sup>e</sup></b>	*	n. b.	<b>0,05 <math>\pm</math> 0,00<sup>e</sup></b>
S/kp-3	<b>0,07 <math>\pm</math> 0,00<sup>d</sup></b>	*	<b>0,09 <math>\pm</math> 0,00</b>	<b>0,16 <math>\pm</math> 0,00<sup>d</sup></b>
S/rf-1	n. n.		n. n.	n. n.
S/rf-2	n. n.		n. n.	n. n.
S/rf-3	n. n.		n. n.	n. n.
<u>Proben Ölmühle</u>				
R	<b>1,47 <math>\pm</math> 0,02<sup>a</sup></b>	*	n. b.	<b>1,47 <math>\pm</math> 0,02<sup>a</sup></b>
RS	<b>1,33 <math>\pm</math> 0,06<sup>b</sup></b>	*	n. n.	<b>1,33 <math>\pm</math> 0,06<sup>b</sup></b>
RP	<b>1,45 <math>\pm</math> 0,11<sup>a</sup></b>	*	n. n.	<b>1,45 <math>\pm</math> 0,11<sup>a</sup></b>
S	<b>0,03 <math>\pm</math> 0,00<sup>c</sup></b>	*	<b>0,04 <math>\pm</math> 0,00</b>	<b>0,07 <math>\pm</math> 0,01<sup>e</sup></b>
SS	n. n.		n. n.	n. n.
SP	n. n.		n. n.	n. n.
L	<b>0,37 <math>\pm</math> 0,01<sup>d</sup></b>	*	n. b.	<b>0,37 <math>\pm</math> 0,01<sup>c</sup></b>
LS	<b>0,25 <math>\pm</math> 0,01<sup>e</sup></b>	*	n. n.	<b>0,25 <math>\pm</math> 0,01<sup>d</sup></b>
LP	<b>0,09 <math>\pm</math> 0,01<sup>c</sup></b>	*	n. n.	<b>0,09 <math>\pm</math> 0,01<sup>e</sup></b>
D	<b>0,08 <math>\pm</math> 0,01<sup>c</sup></b>	*	<b>0,15 <math>\pm</math> 0,01</b>	<b>0,22 <math>\pm</math> 0,00<sup>d</sup></b>
DS	n. n.		n. n.	n. n.
DP	n. n.		n. n.	n. n.

Abk: MW - Mittelwert, SD - standard deviation (Standardabweichung), R - Rapsöl, S - Sonnenblumenöl, L - Leinöl, D - Distelöl, kp - kaltgepresst, rf - raffiniert, RS - Rapssaat, RP - Rapspresskuchen, SS - Sonnenblumensaar, SP - Sonnenblumenpresskuchen, LS - Leinsaar, LP - Leinpresskuchen, DS - Distelsaar, DP - Distelpresskuchen n. n. - nicht nachweisbar, n. b. - nicht bestimmbar

<sup>abcde</sup> Werte mit unterschiedlichen Buchstaben in der betreffenden Spalte unterscheiden sich signifikant (P < 0,05)

\* signifikanter Unterschied zwischen (*all-E*)-Lutein und (*all-E*)-Zeaxanthin (P < 0,05)

Die wichtigsten Luteinlieferanten sind Blattsalate, Blatt- und Fruchtgemüse. Zeaxanthin findet man vor allem in Mais, Spinat und Kohl (PELZ et al., 1998). In den Speiseölen wurden

bis zu 1,49 mg (*all-E*)-Lutein/100 g und bis zu 0,15 mg (*all-E*)-Zeaxanthin/100 g gefunden. Demnach tragen die Speiseöle nur wenig zur Carotinoidzufuhr bei. Ungeeignet sind Speiseöle außerdem zur Deckung des Vitamin-A-Bedarfs, da keine nennenswerten Mengen an Provitamin-A-wirksamen Carotinoiden vorkommen. Eine Ausnahme ist das Palmfett. Mit 7,7 mg (*all-E*)- $\alpha$ -Carotin/100 g und 16,7 mg (*all-E*)- $\beta$ -Carotin/100 g wurden im Palmfett besonders viele Provitamin-A-wirksame Carotinoide gefunden. Nach der Umrechnung der Deutschen Gesellschaft für Ernährung e.V. (DACH, 2000) würde allein die  $\beta$ -Carotin-Menge im Palmfett einer Vitamin-A-Aktivität von 2800  $\mu$ g Retinol-Äquivalenten (9500 IE) entsprechen. Eine Tagesmenge von 10 g Palmfett würde noch immer einen entscheidenden Beitrag zur Vitamin-A-Versorgung leisten.

Die in den Speiseölen hauptsächlich enthaltenen Xanthophylle (*all-E*)-Lutein und (*all-E*)-Zeaxanthin spielen, wie bereits auf Seite 3 erwähnt, bei der Prävention von Augenerkrankungen, und hier der altersbezogenen Makuladegeneration oder der Katarakte, eine wichtige Rolle (FULLMER und SHAO, 2001). Allerdings sind dunkelgrüne Blattgemüse, wie Grünkohl oder Spinat, deutlich bessere Quellen für diese sekundären Pflanzenstoffe (Tab. 10).

Tab. 10: Lutein- und Zeaxanthin-Gehalte verschiedener Lebensmittel

(HART und SCOTT, 1995; PELZ et al., 1998; SCHALCH, 1999; HUMPHRIES und KHACHIK, 2003)

Lebensmittel	Lutein [mg/100 g FM]	Zeaxanthin [mg/100 g FM]
Speiseöle (eigene Analysen)	0,05 – 1,49	0,04 – 0,15
Grünkohl	15,00 – 18,63	0,24
Spinat	7,41 – 9,54	0,35 – 0,50
Kopfsalat	1,61 – 2,92	keine Angaben
Brokkoli	0,80 – 1,95	0,04
Erbsen	0,72 – 1,99	0,05
Mais	0,20 – 0,50	0,33 – 0,44

Der Carotinoidgehalt von Palmfett, Karotte und Maismehl wurde mittels einer modifizierten Methode nach BÖHM (2001) mit einer C<sub>30</sub>-Säule analysiert. Die chromatographische Bestimmung ergab für die Karotte in 100 g Frischmasse 4,5 mg (*all-E*)- $\alpha$ -Carotin, 6,5 mg (*Gesamt*)- $\beta$ -Carotin sowie 0,5 mg (*all-E*)-Lutein und damit vor allem Carotine. Das Maismehl enthielt dagegen nur die Xanthophylle (*all-E*)-Lutein (0,7 mg/100 g FM), (*all-E*)-Zeaxanthin (0,4 mg/100 g FM) und (*all-E*)- $\beta$ -Cryptoxanthin (0,1 mg/ 100 g FM). In 100 g Palmfett konnten 7,7 mg (*all-E*)- $\alpha$ -Carotin und 16,7 mg (*Gesamt*)- $\beta$ -Carotin bestimmt werden.

Für die Bilanzierung wurden die Carotinoidgehalte der Saat denen des Presskuchens und des Öls entsprechend den jeweiligen Ausbeuten gegenüber gestellt (Abb. 5). Bei Raps und Lein stimmten die Carotinoidgehalte für die Saat und die Summe aus Öl und Presskuchen gut überein, trotz Signifikanz der Differenz von etwa einem Fünftel im Falle des Leins. Die Pressung führte zu einer leichten Erwärmung der Proben. Diese Temperatursteigerung könnte Verluste der empfindlichen Carotinoide zur Folge haben (SHI und CHEN, 1997). Die Lagerung erfolgte in dunkler und kühler Umgebung, weshalb der Einfluss einer ungünstigen Lagerung ausgeschlossen werden kann. Trotz Carotinoidgehaltverlust ist positiv zu bewerten, dass vor allem im Rapsöl nennenswerte Mengen an Carotinoiden gefunden wurden.

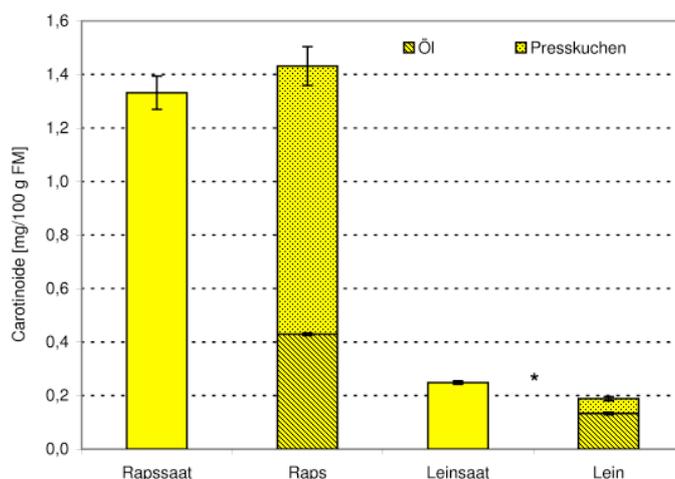


Abb. 5: Vergleich der Carotinoidgehalte von Saat, Presskuchen und Öl (n = 3)  
 Carotinoidgehalt ist die Summe der Gehalte von (*all-E*)-Lutein und (*all-E*)-Zeaxanthin,  
 Werte berechnet entsprechend der Ausbeute, \* signifikanter Unterschied (P < 0,05)

### 3.4 Carotinoidgehalt - Photometrische Bestimmung

Im Vergleich der photometrischen mit der chromatographischen Bestimmung des Carotinoidgehaltes (Abb. 6) konnte mit Hilfe des Photometers in allen Proben ein Carotinoidgehalt bestimmt werden, während bei der HPLC-Analyse in Saat und Presskuchen von Sonnenblume und Distel die Carotinoidgehalte unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Im Falle des Nachweises unterschieden sich die Gehalte nach Photometrie und HPLC statistisch signifikant. Die Photometrie ergab bis zu dreifach höhere Gehalte als die HPLC-Analyse.

Der höchste Carotinoidgehalt, ermittelt in der Rapssaat nach Photometrie mit 4,6 mg/100 g, lag im Bereich der von GUIZHEN et al. (2007) ermittelten Werte (0,8 bis 5,2 mg/100 g FM). Auch Rapspresskuchen und Rapsöl enthielten vergleichsweise hohe Carotinoidgehalte, während die photometrisch bestimmten Carotinoidgehalte von Sonnenblume, Lein und Distel

deutlich geringer waren. Die im Vergleich zur chromatographische Bestimmung bis zu dreifach höheren Carotinoidgehalten der Photometrie führten zu einer ersten Vermutung, dass neben den Carotinoiden weitere lipidlösliche Farbstoffe bestimmt wurden, welche die HPLC-Methode aufgrund ihrer Spezifität nicht erfassen konnte. Hierfür müssten aber alle Carotinoide bei 445 nm ein Absorptionsmaximum aufweisen, was sich jedoch in den nachfolgenden Untersuchungen mit carotin- bzw. xanthophyllreichen Proben als falsche Annahme erweisen sollte. Dann wurden für die HPLC und Photometrie unterschiedliche Extraktionsmethoden oder die verwendeten Lösungsmittel geprüft. Diese könnten zwar geringe Unterschiede erklären, aber keine Gehaltsunterschiede in dieser Größenordnung.

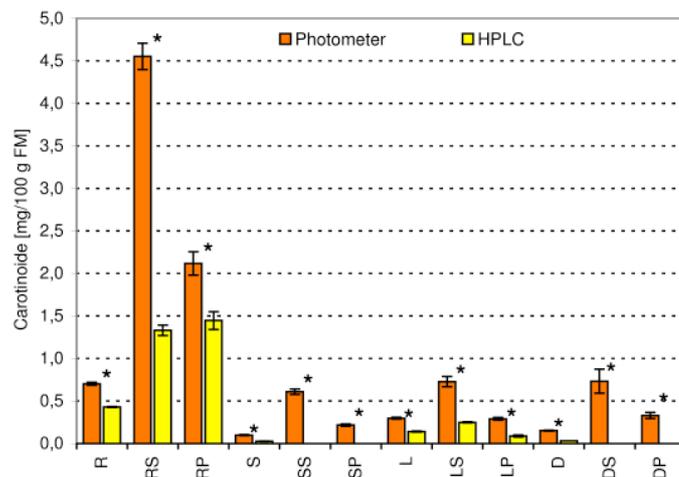


Abb. 6: Vergleich der photometrisch und chromatographisch ermittelten Carotinoidgehalte in Saat, Presskuchen und Öl (n = 3)

Werte berechnet entsprechend der Ausbeute, \* signifikanter Unterschied (P < 0,05)

Abk.: R - Rapsöl, RS - Rapssaat, RP - Rapspresskuchen, S - Sonnenblumenöl, SS - Sonnenblumensaat, SP - Sonnenblumenpresskuchen, L - Leinöl, LS - Leinsaat, LP - Leinpresskuchen, D - Distelöl, DS - Distelsaat, DP - Distelpresskuchen

Der Vergleich der Proben Karotte und Maismehl sollte klären, ob die Art des Probenmaterials oder das Carotinoide-Muster einen Einfluss auf die photometrische Bestimmung hatten (Abb. 7). Für die Karotte wurde photometrisch ein Carotinoidgehalt von 5,7 mg/100 g FM ermittelt. Hier war der chromatographisch ermittelte Carotinoidgehalt nahezu doppelt so hoch (11,5 mg/100 g FM). Hingegen war bei der Analyse des Maismehls der chromatographisch ermittelte Carotinoidgehalt mit 1,1 mg/100 g FM signifikant geringer als der photometrisch ermittelte Carotinoidgehalt von 1,9 mg/100 g FM. Somit schien die Probenmatrix das Ergebnis der photometrischen und chromatographischen Bestimmung des Carotinoidgehaltes zu beeinflussen. Von größerer Bedeutung scheint aber das Carotinoide-Muster zu sein. Die chromatographische Bestimmung ergab für die Karotte vor allem Carotine und diese führten in der photometrischen Bestimmung zu geringeren Werten. Im Maismehl wurden hingegen

wie in den Ölproben überwiegend Xanthophylle gefunden und die photometrische Bestimmung ergab deutlich höhere Werte. Der Vergleich zwischen Karotte und Maismehl legt die Vermutung nahe, dass die photometrische Messung je nach Carotinoid-Muster eine Über- oder eine Unterbewertung des Carotinoidgehaltes ergibt. Die von GUIZHEN et al. (2007) beschriebene Methode ist somit nur bedingt als Schnellmethode für die Bestimmung des tatsächlichen Carotinoidgehaltes in Ölsaaten geeignet. Danach lässt die photometrische Bestimmung keine Aussagen über das Carotinoid-Muster zu und sollte nur unter Vorbehalt für eine halb-quantitative Abschätzung verwendet werden.

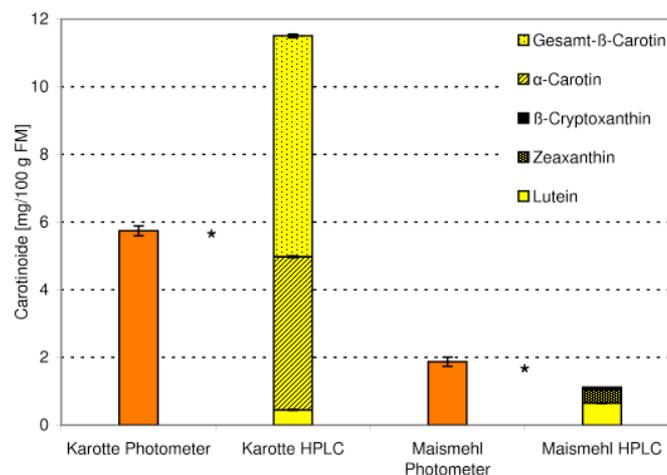


Abb. 7: Vergleich der photometrisch und chromatographisch ermittelten Carotinoidgehalte in Karotte und Maismehl (n = 3)  
\* signifikanter Unterschied (P < 0,05)

#### 4 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Speiseöle sind die reichhaltigste Vitamin-E-Quelle in unserer Ernährung und sie enthalten sekundäre Pflanzenstoffe, wie die Carotinoide. In der vorliegenden Arbeit sollten mit Hilfe geeigneter HPLC-Methoden die Gehalte an Carotinoiden (Carotine und Xanthophylle) und Vitamin E (Tocopherole und Tocotrienole) in kaltgepressten und raffinierten Speiseölen aus dem Handel sowie in Ölen aber auch in den entsprechenden Saaten und Presskuchen aus einer dezentralen Ölmühle untersucht werden. Für die Carotinoid- und Vitamin-E-Bestimmung in Saat und Presskuchen war eine kombinierte Extraktionsmethode zu entwickeln. Des Weiteren sollte eine photometrische Methode zur Carotinoidbestimmung mit der chromatographischen Methode verglichen werden.

Als Untersuchungsmaterial dienten zwölf kaltgepresste bzw. raffinierte Raps- und Sonnenblumenöle aus dem Handel, sowie jeweils Saat, Presskuchen und Öl von Raps,

Sonnenblume, Lein und Distel aus einer Ölmühle. Außerdem wurden zum Vergleich die bekanntermaßen carotinoidreichen Proben von Palmfett, Karotte und Maismehl analysiert.

In den kaltgepressten Ölen wurden Xanthophylle, (*all-E*)-Lutein und (*all-E*)-Zeaxanthin, in geringer Menge bestimmt. Vitamin-A-aktive Carotine kamen nicht vor. In den raffinierten Speiseölen waren keine Carotinoide nachweisbar, da die Raffination diese zerstört. Somit ist eine Auslobung der Speiseöle als Carotinoidquelle nicht gerechtfertigt.

Vitamin E wurde in allen Speiseölen gefunden. Die raffinierten Sonnenblumenöle wiesen einen etwas geringeren Vitamin-E-Gehalt auf als die kaltgepressten. Bei den Rapsölen war kein Einfluss der Raffination auf den Vitamin-E-Gehalt erkennbar. Insgesamt unterschieden sich kaltgepresste und raffinierte Öle im Vitamin-E-Gehalt nicht, so dass weiterhin die Aussage gilt, dass kaltgepresste Öle nicht wegen der größeren Gesundheitsrelevanz in der Ernährung zu bevorzugen sind, sondern wegen ihres besonderen Aromas für Salate und weitere Verfeinerungen in der kalten Küche. Solch ein aromatisches Öl macht die Qualitätssicherung in den dezentralen Ölmühlen notwendig – nicht nur bei der Ölgewinnung sondern auch bereits bei Ernte, Lagerung und Vorbehandlung der Ölsaaten.

In der Ölmühle kam es bei den untersuchten Inhaltsstoffen während der Pressung zu Verlusten. Der Vergleich des Gehaltes der Saat zeigte meist höhere Werte als die Summe der Gehalte von Öl und Presskuchen. Aufgrund ihres lipophilen Charakters waren Carotinoide und Vitamin E nach der Pressung vorwiegend im Öl zu finden, was ernährungsphysiologisch positiv zu werten ist.

Die photometrische Carotinoid-Bestimmung der Proben aus der Ölmühle resultierte in signifikant höheren Gehalten als die Chromatographie. Vermutlich wird die photometrische Messung in diesem Wellenbereich vom Carotinoid-Muster beeinflusst, wobei das xanthophyllreiche Maismehl zu hohe, dagegen die carotinreiche Karotte zu niedrige Extinktionen ergaben. Aufgrund der Überschätzung des tatsächlichen Carotinoidgehaltes in den Ölen ist die photometrische Methode nach GUIZHEN et al. (2007) nur bedingt geeignet und könnte lediglich als Schnellmethode für eine halb-quantitative Abschätzung des Carotinoidgehaltes in Ölsaaten Anwendung finden. Eine chromatographische Methode ist für die Bestimmung des tatsächlichen Carotinoidgehaltes oder des Carotinoid-Musters unerlässlich.

## **5 DANKSAGUNG**

Wir danken Herrn T. Graf und Frau R. Heydrich (Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena) für die Bereitstellung der Proben aus der dezentralen Ölmühle. Weiterhin möchten wir Frau M. Steinecke (Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena) und Herrn Dr. H. Hartung (Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena) für die Durchführung der Analysen der futterwertrelevanten Inhaltsstoffe und der Fettsäuren bedanken.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Alpaslan, M.; Tepe, S.; Simsek, O. (2001): Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 36, 737-739
- (2) Balz, M.; Schulte, E.; Thier, H.-P. (1992): Trennung von Tocopherolen und Tocotrienolen durch HPLC. *Fat Sci. Technol.*, 94, 209-213
- (3) Balz, M.; Schulte, E.; Thier, H.-P. (1993): Simultaneous determination of  $\alpha$ -tocopheryl acetate, tocopherols and tocotrienols by HPLC with fluorescence detection in foods. *Fat Sci. Technol.*, 95, 215-220
- (4) Bender, D.A. (2003): *Nutritional biochemistry of the vitamins*. Cambridge University Press, Cambridge, 2.Auflage
- (5) Biesalski, H.K.; Grimm, P. (2004): *Taschenatlas der Ernährung*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3.Auflage
- (6) Böhm, V. (2001): Use of column temperature to optimize carotenoid isomer separation by C<sub>30</sub> high performance liquid chromatography. *J. Sep. Sci.*, 24, 955-959
- (7) Britton, G.; Liaaen-Jensen, S.; Pfander, H. (2004): *Carotenoids: Handbook*. Birkhäuser Verlag, Basel-Boston-Berlin
- (8) Cmolik, J.; Schwarz, W.; Svoboda, Z.; Pokorny, J.; Reblova, Z.; Dolezal, M.; Valentova, H. (2000): Effects of plant-scale alkali refining and physical refining on the quality of rapeseed oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102, 15-22
- (9) Coors, U. (1991): Anwendung des Tocopherolmusters zur Erkennung von Fett- und Ölvermischungen. *Fat Sci. Technol.*, 93, 519-526
- (10) Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DACH) (2000): *Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr*. Umschau-Verlag, Frankfurt/Main, 1.Auflage
- (11) *Deutsches Lebensmittelbuch: Leitsätze 2003*, Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (Hrsg), Bundesanzeiger Verlag
- (12) *DLG-Futterwerttabellen: Mineralstoffgehalte in Futtermitteln (1973)*, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt/Main, 2. erweiterte und neugestaltete Auflage
- (13) *DLG-Futterwerttabellen - Wiederkäuer (1997)*, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt/Main, 7. erweiterte und überarbeitete Auflage
- (14) Elmadfa, E.; Wagner, K.-H. (1997): Vitamin E und Haltbarkeit von Pflanzenölen. *Fett/Lipid*, 99, 234-238
- (15) Elmadfa, E.; Leitzmann, C. (2004): *Ernährung des Menschen*. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, 4.Auflage
- (16) Franzke, C.; Grunert, K.S.; Kroschel, H. (1972): Studien über das Verhalten von Fettinhaltsstoffen bei der Raffination 3.Mitt. Isolierung, Anreicherung und Bestimmung von Carotinoid- und Chlorophyllfarbstoffen in Rapsöl unterschiedlicher Raffinationsgrade. *Die Nahrung*, 16, 867-890
- (17) Fullmer, L.A.; Shao, A. (2001): The role of lutein in eye health and nutrition. *Cereal Foods World*, 46, 408-413

- (18) Gliszczynska-Swiglo, A.; Sikorska, E. (2004): Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils. *J. Chrom. A*, 1048, 195-198
- (19) Goffman, F.D.; Möllers, C. (2000): Changes in tocopherol and plastochromanol-8 contents in seeds and oil of oilseed rape (*brassica napus* L.) during storage as influenced by temperature and air oxygen. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 1605-1609
- (20) Gogolewski, M.; Nogala-Kalucka, M.; Szeliga, M. (2000): Changes of the tocopherol and fatty acid contents in rapeseed oil during refining. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102, 616-623
- (21) Gruszka, J.; Kruk, J. (2007): RP-LC for determination of plastochromanol, tocotrienols and tocopherols in plant oils. *Chromatographia*, 66, 909-913
- (22) Guizhen, G.; Xiaoming, W.; Guangyuan, L.; Biyun, C.; Kun, X. (2007): Analysis of carotenoids in seed of several oil crops. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Rapeseed Congress*, Science Press USA Inc., Volume V, 82-84
- (23) Hart, D.J.; Scott, K.J. (1995): Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in foods, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK. *Food Chem.*, 54, 101-111
- (24) Humphries, J.M.; Khachik, F. (2003): Distribution of lutein, zeaxanthin, and related geometrical isomers in fruit, vegetables, wheat, and pasta products. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 1322-1327
- (25) Humphries, J.H.; Graham, R.D.; Mares, D.J. (2004): Application of reflectance colour measurement to the estimation of carotene and lutein content in wheat and triticale. *J. Cereal Sci.*, 40, 151-159
- (26) Juillet, M.T. (1975): Vergleich der Vitamin- und Antioxidans-Wirkung der verschiedenen Tocopherole bei den wichtigsten Pflanzenölen. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 76, 101-105
- (27) Karaali, A. (1985): The effects of refining on the chemical composition of turkish sunflower seed oil. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 87, 112-117
- (28) Konings, E.J.M.; Roomans, H.H.S.; Beljaars, P.R. (1996): Liquid chromatographic determination of tocopherols and tocotrienols in margarine, infant foods, and vegetables. *J. AOAC Int.*, 79, 902-906
- (29) Kromidas, S. (1999): *Validierung in der Analytik*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- (30) Kruk, J.; Hollönder-Czytko, H.; Oettmeier, W.; Trebst, A. (2005): Tocopherol as singlet oxygen scavenger in photosystem II. *J. Plant Physiol.*, 162, 749-757
- (31) McLaughlin, P.J.; Weihrauch, J.L. (1979): Vitamin E content of foods. *J. Am. Diet. Assoc.*, 75, 647
- (32) Moreau, R.A.; Johnston, D.B.; Hicks, K.B. (2007): A comparison of the levels of lutein and zeaxanthin in corn germ oil, corn fiber oil and corn kernel oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, 1039-1044
- (33) *Nutrient Requirements of dairy cattle (2001)*, National Academy Press, Washington, 7. überarbeitete Auflage

- (34) Panfili, G.; Fratianni, A.; Irano, M. (2004): Improved normal-phase high-performance liquid chromatography procedure for the determination of carotenoids in cereals. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 6373-6377
- (35) Pelz, R.; Schmidt-Faber, B.; Hesecker, H. (1998): Die Carotinoidzufuhr in der Nationalen Verzehrsstudie. *Z. Ernährungswiss.*, 37, 319-327
- (36) Rossi, M.; Gianazza, M.; Alamprese, C.; Stanga, F. (2001): The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 7, 1051-1055
- (37) Schalch, W. (1999): Lutein und Zeaxanthin, die Carotinoide des gelben Flecks in der Netzhaut des menschlichen Auges. *Ernährung/Nutrition*, 23, 53-57
- (38) Schöne, F.; Fritsche, J.; Bargholz, J.; Leiterer, M.; Jahreis, G.; Matthäus, B. (1998): Zu den Veränderungen von Rapsöl und Leinöl während der Verarbeitung. *Fett/Lipid*, 100, 539-545
- (39) Seher, A.; Wessels, H.; Materna, A.; Lobitz, R. (1998): Speisefette. Auswertungs- und Informationsdienst für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (aid) e.V. (Hrsg), 13.Auflage
- (40) Shi, X.-M.; Chen, F. (1997): Stability of lutein under various storage conditions. *Die Nahrung*, 41, 38-41
- (41) Su, Q.; Rowley, K.G.; Itsiopoulos, C.; Dea, K.O. (2002): Identification and quantitation of major carotenoids in selected components of the mediterranean diet: green leafy vegetables, figs and olive oil. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 56, 1149-1154
- (42) Tasan, M.; Demirci, M. (2005): Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. *Eur. Food Res. Technol.*, 220, 251-254
- (43) Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, VDLUFA (Hrsg.) (2003): Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. VDLUFA Verlag Darmstadt, Band II
- (44) Vogel, P. (1977): Bestimmung des Xanthophyllgehaltes von Pflanzenölen. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 79, 97-103

# Anhang

**Anhangstabelle 1: Fettsäure-Muster der Handelsproben und der Ölproben aus der Ölmühle**

	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 17:0	C 17:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3g	C 18:3a	C 20:0	C 20:1	C 20:2	C 20:3	C 22:0	C 22:1	C 24:0	C 24:1	Σ
<b>Handelsproben</b>																				
<b>R/kp-1</b>	0,00	0,06	5,05	0,23	0,06	0,07	1,90	62,37	19,05	0,00	8,62	0,56	1,20	0,08	0,00	0,31	0,16	0,10	0,13	<b>99,91</b>
<b>R/kp-2</b>	0,00	0,03	4,56	0,21	0,06	0,07	1,72	62,67	18,71	0,00	9,06	0,57	1,35	0,08	0,00	0,31	0,27	0,11	0,14	<b>99,88</b>
<b>R/kp-3</b>	0,00	0,06	4,65	0,19	0,06	0,07	1,90	64,08	17,87	0,00	8,43	0,56	1,26	0,08	0,00	0,29	0,18	0,10	0,11	<b>99,87</b>
<b>R/rf-1</b>	0,00	0,07	4,96	0,23	0,07	0,08	1,86	61,47	19,83	0,06	7,95	0,58	1,31	0,09	0,00	0,32	0,21	0,13	0,15	<b>99,34</b>
<b>R/rf-2</b>	0,00	0,07	5,18	0,23	0,05	0,06	1,86	61,38	19,97	0,06	7,85	0,54	1,20	0,09	0,00	0,29	0,30	0,11	0,12	<b>99,33</b>
<b>R/rf-3</b>	0,00	0,06	4,99	0,23	0,07	0,07	1,79	61,21	19,79	0,09	7,48	0,57	1,35	0,09	0,00	0,30	0,60	0,11	0,13	<b>98,89</b>
<b>S/kp-1</b>	0,00	0,04	3,77	0,12	0,03	0,04	2,30	87,08	4,81	0,02	0,10	0,23	0,32	0,00	0,00	0,76	0,02	0,28	0,00	<b>99,92</b>
<b>S/kp-2</b>	0,00	0,04	3,93	0,13	0,04	0,05	2,86	85,62	4,76	0,02	0,56	0,29	0,37	0,00	0,00	0,86	0,07	0,28	0,02	<b>99,90</b>
<b>S/kp-3</b>	0,00	0,04	3,87	0,13	0,03	0,04	0,66	87,18	4,67	0,01	0,08	0,24	0,31	0,02	0,00	0,74	0,01	0,27	0,02	<b>98,32</b>
<b>S/rf-1</b>	0,00	0,07	6,61	0,09	0,05	0,03	3,98	23,77	63,72	0,00	0,24	0,26	0,17	0,01	0,00	0,65	0,03	0,19	0,00	<b>99,87</b>
<b>S/rf-2</b>	0,00	0,07	6,56	0,09	0,04	0,03	4,10	23,35	64,13	0,00	0,16	0,26	0,17	0,00	0,00	0,66	0,03	0,19	0,00	<b>99,84</b>
<b>S/rf-3</b>	0,00	0,07	6,48	0,09	0,05	0,03	4,02	27,57	59,88	0,00	0,23	0,28	0,18	0,02	0,00	0,71	0,03	0,20	0,00	<b>99,84</b>
<b>Palmöl</b>	0,21	1,11	43,79	0,17	0,10	0,00	4,48	39,02	10,18	0,00	0,27	0,36	0,15	0,00	0,00	0,06	0,00	0,06	0,00	<b>99,94</b>
<b>Proben Ölmühle</b>																				
<b>R</b>	0,00	0,06	4,82	0,21	0,06	0,06	1,78	61,39	19,48	0,00	9,31	0,55	1,34	0,09	0,00	0,33	0,15	0,10	0,15	<b>99,86</b>
<b>S</b>	0,00	0,00	2,95	0,07	0,00	0,00	2,18	88,23	5,06	0,00	0,10	0,19	0,35	0,00	0,00	0,67	0,00	0,24	0,00	<b>100,01</b>
<b>L</b>	0,00	0,00	5,24	0,06	0,06	0,00	3,33	18,24	15,93	0,00	56,28	0,10	0,16	0,00	0,06	0,10	0,10	0,07	0,00	<b>99,70</b>
<b>D</b>	0,00	0,10	6,05	0,10	0,00	0,00	2,13	8,48	82,08	0,00	0,20	0,28	0,15	0,00	0,00	0,21	0,00	0,09	0,16	<b>100,00</b>

Abk.: R - Rapsöl, S - Sonnenblumenöl, L - Leinöl, D - Distelöl, kp - kaltgepresst, rf - raffiniert

## Anhangstabelle 2: Literaturübersicht zu ausgewählten futterwertrelevanten Bestandteilen der Saaten (S), Presskuchen (P) und Extrationsschrote (E)

Literaturquellen: DLG - Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft (1973 und 1997)

NRC - Nutrient Requirements of dairy cattle (2001)

	Raps						Sonnenblume					
	S		P		E		S		P		E	
	DLG	NRC	DLG	NRC <sup>1)</sup>	DLG	NRC	DLG	NRC	DLG	NRC	DLG	NRC <sup>2)</sup>
Trockenmasse [g/kg]	880	899	900	903 ± 11	890	-	880	918 ± 25	930	-	880	922 ± 14
Asche [g/kg]	45 ± 6	46 ± 0	69 ± 6	74 ± 12	77 ± 8	-	37 ± 5	51 ± 15	60 ± 8	-	64 ± 5	77 ± 4
Rohprotein [g/kg]	227 ± 17	205 ± 0	350 ± 31	378 ± 11	399 ± 27	-	191 ± 20	192 ± 42	335 ± 79	-	324 ± 16	284 ± 50
Rohfett [g/kg]	444 ± 26	405 ± 0	155 ± 27	54 ± 55	25 ± 9	-	495 ± 46	419 ± 35	99 ± 17	-	25 ± 7	-
Rohfaser [g/kg]	75 ± 13	-	111 ± 35	-	131 ± 15	-	169 ± 31	-	232 ± 45	-	287 ± 8	-
NDF [g/kg]	-	178 ± 0	-	298 ± 66	-	-	-	240 ± 0	-	-	-	403 ± 66
ADF [g/kg]	-	116 ± 0	-	205 ± 51	-	-	-	167 ± 0	-	-	-	300 ± 64
Lignin [g/kg]	-	27 ± 0	-	95 ± 43	-	-	-	60 ± 0	-	-	-	95 ± 0
	Lein						Distel					
	S		P		E		S		P		E	
	DLG	NRC	DLG	NRC <sup>1)</sup>	DLG	NRC	DLG	NRC	DLG	NRC	DLG	NRC <sup>2)</sup>
Trockenmasse [g/kg]	880	-	910	-	890	903 ± 15	880	-	-	-	910	935 ± 3
Asche [g/kg]	47 ± 13	-	64 ± 11	-	66 ± 10	65 ± 0	27 ± 4	-	-	-	40 ± 5	47 ± 0
Rohprotein [g/kg]	249 ± 20	-	357 ± 28	-	385 ± 25	326 ± 49	186 ± 21	-	-	-	194 ± 33	290 ± 2
Rohfett [g/kg]	366 ± 29	-	98 ± 17	-	27 ± 9	17 ± 0	383 ± 64	-	-	-	12 ± 6	24 ± 0
Rohfaser [g/kg]	71 ± 17	-	100 ± 15	-	103 ± 16	-	221 ± 71	-	-	-	438 ± 40	-
NDF [g/kg]	-	-	-	-	-	361 ± 57	-	-	-	-	-	538 ± 29
ADF [g/kg]	-	-	-	-	-	221 ± 31	-	-	-	-	-	391 ± 16
Lignin [g/kg]	-	-	-	-	-	83 ± 0	-	-	-	-	-	145 ± 0

1) meal, mechanical extracted

2) meal, solvent extracted

Abk.: NDF - Neutral-Detergenz-Faser, ADF - Säure-Detergenz-Faser

Anhangstabelle 3: Gehalte der Tocopherole in dem untersuchten Probenmaterial – µmol- und mg-Angaben

	<b>α-Tocopherol</b>		<b>β-Tocopherol</b>		<b>γ-Tocopherol</b>		<b>δ-Tocopherol</b>		<b>Summe</b>		<b>α-Tocopherol-Äquivalente</b>	
	µmol/100g	mg/100g	µmol/100g	mg/100g	µmol/100g	mg/100g	µmol/100g	mg/100g	µmol/100g	mg/100g	µmol/100g	mg/100g
<b>Handelsproben</b>												
<b>R/kp-1</b>	62,7	27,0	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	86,2	35,9	2,1	0,8	151,0	63,8	71,3	30,6
<b>R/kp-2</b>	63,1	27,2	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	91,1	38,0	2,2	0,9	156,4	66,0	72,2	31,0
<b>R/kp-3</b>	60,9	26,2	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	93,3	38,9	2,0	0,8	156,3	65,9	70,3	30,1
<b>R/rf-1</b>	69,5	29,9	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	89,4	37,3	2,1	0,9	161,0	68,0	78,5	33,7
<b>R/rf-2</b>	64,7	27,9	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	91,5	38,1	2,6	1,0	158,8	67,0	73,9	31,7
<b>R/rf-3</b>	64,2	27,7	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	84,9	35,4	2,1	0,8	151,2	63,9	72,7	31,2
<b>S/kp-1</b>	163,7	70,5	6,2	2,6	1,7	0,7	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	171,6	73,8	166,4	71,6
<b>S/kp-2</b>	147,5	63,5	5,6	2,3	7,4	3,1	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	160,5	68,9	150,4	64,8
<b>S/kp-3</b>	167,6	72,2	6,5	2,7	1,7	0,7	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	175,8	75,6	170,4	73,4
<b>S/rf-1</b>	141,2	60,8	5,5	2,3	1,1	0,4	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	147,0	63,5	143,5	61,8
<b>S/rf-2</b>	130,0	56,0	5,4	2,2	1,8	0,7	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	137,1	58,9	132,3	56,9
<b>S/rf-3</b>	106,1	45,7	4,1	1,7	1,8	0,8	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	112,1	48,2	108,0	46,5
<b>Proben Ölmühle</b>												
<b>R</b>	84,2	36,3	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	120,0	50,0	3,5	1,4	207,7	87,7	96,2	41,3
<b>RS</b>	35,1	15,1	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	44,6	18,6	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	79,7	33,7	39,5	17,0
<b>RP</b>	23,4	10,1	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	22,8	9,5	1,0	0,4	47,2	20,0	25,7	11,0
<b>S</b>	141,3	60,8	5,4	2,2	2,0	0,8	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	148,6	63,9	143,6	61,8
<b>SS</b>	62,5	26,9	3,3	1,4	1,3	0,5	2,6	1,0	69,6	29,8	63,9	27,5
<b>SP</b>	19,3	8,3	1,3	0,5	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	20,6	8,9	19,8	8,5
<b>L</b>	1,5	0,7	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	99,1	41,3	1,4	0,5	101,9	42,5	11,5	4,8
<b>LS</b>	1,7	0,7	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	44,6	18,6	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	46,2	19,3	6,1	2,6
<b>LP</b>	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	9,2	3,8	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	9,2	3,8	0,9	0,4
<b>D</b>	153,0	65,9	4,3	1,8	1,7	0,7	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	159,0	68,4	154,9	66,7
<b>DS</b>	36,2	15,6	1,6	0,7	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	37,8	16,3	36,9	15,9
<b>DP</b>	6,3	2,7	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	<i>n. n.</i>	6,3	2,7	6,3	2,7

Abk.: R - Rapsöl, S - Sonnenblumenöl, L - Leinöl, D - Distelöl, kp - kaltgepresst, rf - raffiniert, RS - Rapssaat, RP - Rapspresskuchen, SS - Sonnenblumensaat, SP - Sonnenblumenpresskuchen, LS - Leinsaas, LP - Leinpresskuchen, DS - Distelsaat, DP - Distelpresskuchen, n. n. - nicht nachweisbar, n. b. - nicht bestimmbar