

## Abschlussbericht

**Verena Alexa Ohm**    Institut für Humanernährung, Abteilung Lebensmitteltechnologie,  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

**Thema:**            **Erhöhung der Oxidationsstabilität von Rapsöl durch Nutzung von  
Wechselwirkungen zwischen Tocopherolen und weiteren Antioxidantien**

Beginn des Projekts

01. Apr. 2003

Ende des Projektes

30. Sep. 2006

Betreuerin

Prof. Dr. Karin Schwarz

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	XIV
1. Einführung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Einflussfaktoren auf die antioxidative Aktivität von Antioxidantien	3
2.1.1. Antioxidantienkonzentration	3
2.1.2. Interaktionen mit anderen Antioxidantien	4
2.1.2.1. Einteilung phenolischer Verbindungen nach Redoxpotenzial und antioxidativer Aktivität	5
2.1.2.2. Auswahl der Antioxidantien	6
3. Material und Methoden	12
3.1. Verwendete Chemikalien	12
3.2. Zusammensetzung der Modellsysteme	12
3.3. Lipidoxidationsexperimente	12
3.3.1. Bestimmung des Hydroperoxidgehaltes mittels Eisenthioocyanat-Methode	13
3.3.2. Bestimmung der sekundären Oxidationsprodukte Propanal und Hexanal mittels HSGC	13
3.3.3. Bestimmung des Abbaus von Antioxidantien mittels HPLC	14
3.3.3.1. Bestimmung des antioxidativen Potenzials mittels DPPH-Methode	14
3.3.3.2. Abbau von $\alpha$ -Tocopherol	14
3.3.4. Bestimmung des Redoxpotenzials	16
3.3.4.1. Differenz-Puls-Voltammetrie / Cyclovoltammetrie	17
3.3.4.1.1. Differenz-Puls-Voltammetrie	18
3.3.4.1.2. Cyclovoltammetrie	19
3.3.5. Statistische Auswertung	20
4. Ergebnisse	21

4.1. Bestimmung der antioxidativen Potenziale der phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien.....	21
4.2. Redoxpotenziale von unterschiedlichen Antioxidantien in Acetonitril mittels Differenz-Puls-Voltammetrie.....	21
4.2.1. Differenz-Puls-Voltammetrie in unterschiedlichen Matrices – Auswahl der potentiellen Synergisten .....	22
4.2.2. Redoxpotenziale verschiedener Antioxidantien in Acetonitril gemessen mittels Cyclovoltammetrie .....	22
4.3. Interaktionen von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien mit $\alpha$ -Tocopherol in verschiedenen lipidhaltigen Modellsystemen.....	24
4.3.1. Interaktionen phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien mit $\alpha$ -Tocopherol in ROTG .....	24
4.3.2. Konzentrationsabhängige Inhibierungen von phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in ROTG.....	25
4.3.3. Interaktionen von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in ROTG.....	26
4.3.3.1. Interaktion von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in ROTG bei einer POZ von 5 .....	26
4.3.3.2. Interaktion von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in ROTG bei unterschiedlichen Oxidationsstadien .....	27
4.3.4. Interaktion von $\alpha$ -Tocopherol mit phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in ROTG bei unterschiedlichen Oxidationsstadien .....	28
4.3.5. Abbau von $\alpha$ -Tocopherol in An- und Abwesenheit von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien .....	29
4.3.5.1. Abbau von zwei unterschiedlichen $\alpha$ -Tocopherol-Konzentrationen in Gegenwart von Kaffeesäure.....	29
4.3.5.2. Abbau von zwei unterschiedlichen $\alpha$ -TOH Konzentrationen in Gegenwart von Vanillinsäure.....	30
4.3.6. Interaktion von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien mit $\alpha$ -Tocopherol in Öl-in-Wasser Emulsionen .....	30
4.3.7. Konzentrationsabhängige Inhibierung von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien .....	31
4.3.8. Interaktion von $\alpha$ -Tocopherol mit phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in Öl-in-Wasser Emulsionen bei unterschiedlichen Oxidationsstadien.....	31
5. Diskussion .....	34
5.1. Interaktionen zwischen phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien und $\alpha$ -Tocopherol .....	34
5.1.1. Antioxidative Potenziale phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien .....	34

5.1.2.	Redoxpotenziale phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien .....	36
5.1.3.	Identifizierung von Interaktionen zwischen $\alpha$ -Tocopherol und phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien in ROTG und in Emulsionen .....	39
5.1.4.	Prognose von Interaktionen durch physicochemische Eigenschaften und weitere Messparameter.....	41
6.	Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....	45
7.	Referenzen.....	48
8.	Anhang .....	54
8.1.	Strukturformeln der verwendeten Antioxidantien.....	54
8.1.1.	Tocopherolderivate .....	54
8.1.2.	Synthetische Antioxidantien .....	54
8.1.3.	Gallussäure-Derivate.....	55
8.1.4.	Flavonoide.....	55
8.1.5.	Ascorbinsäure-Derivate.....	56
8.1.6.	Pflanzenphenole .....	56
8.1.7.	Diterpendiphenole .....	57
8.1.8.	Hydroxyzimtsäuren und Ester.....	58
8.1.9.	Hydroxybenzoesäuren.....	59
8.1.10.	Nichtphenolische Antioxidantien.....	59
8.2.	Bestimmung des antioxidativen Potenzials der eingesetzten Verbindungen mittels DPPH-Test .....	60
8.3.	Redoxpotenziale der eingesetzten Substanzen .....	54
8.3.1.	Redoxpotenziale bestimmt mittels Differenz-Puls-Voltammetrie .....	54
8.3.2.	Redoxpotenziale bestimmt mittels Cyclovoltammetrie .....	55
8.3.3.	Differenz-Puls-Voltammogramme der Tocopherol-Derivate in Acetonitril.....	59
8.3.4.	Cyclovoltammogramm von $\alpha$ -Tocopherol in Acetonitril.....	59
8.3.5.	Cyclovoltammogramm von Kaffeesäure in Acetonitril .....	60
8.4.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit weiteren Antioxidantien in ROTG .....	60
8.4.1.	Inhibierende Eigenschaften der weiteren Antioxidantien in ROTG bei einer Konzentration von 500 $\mu$ mol/kg ROTG.....	60
8.4.2.	Inhibierende Eigenschaften der weiteren Antioxidantien in ROTG bei Konzentrationen von 50 bis 500 $\mu$ mol/kg ROTG .....	61

8.4.3.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Butylhydroxyanisol in ROTG .....	62
8.4.4.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Carnosolsäure in ROTG.	63
8.4.5.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Catechin in ROTG .....	64
8.4.6.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Genistein in ROTG .....	65
8.4.7.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Kaempferol in ROTG ....	66
8.4.8.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Kaffeesäure in ROTG ....	67
8.4.9.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Liponsäure in ROTG .....	68
8.4.10.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Oleuropein in ROTG .....	69
8.4.11.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Quercetin in ROTG.....	70
8.4.12.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Rosmarinsäure in ROTG	71
8.4.13.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Sinapinsäure in ROTG...	72
8.4.14.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Tyrosol in ROTG.....	73
8.4.15.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Vanillinsäure in ROTG..	74
8.4.16.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Vinylsyringol in ROTG .	75
8.4.17.	Abbau von $\alpha$ -Tocopherol in ROTG in Anwesenheit von Kaffeesäure in Konzentrationen von 50 bis 500 $\mu$ mol/kg ROTG .....	76
8.4.18.	Abbau von Kaffeesäure in ROTG in Anwesenheit von $\alpha$ -Tocopherol .....	77
8.4.19.	Abbau von $\alpha$ -Tocopherol in ROTG in Anwesenheit von Vanillinsäure in Konzentrationen von 50 bis 500 $\mu$ mol/kg ROTG .....	78
8.4.20.	Abbau von Vanillinsäure in ROTG in Anwesenheit von $\alpha$ -Tocopherol.....	79
8.5.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit weiteren Antioxidantien in Emulsion.....	80
8.5.1.	Inhibierende Eigenschaften der weiteren Antioxidantien in Emulsion bei einer Konzentration von 500 $\mu$ mol/kg ROTG.....	80
8.5.2.	Inhibierende Eigenschaften der weiteren Antioxidantien in Emulsion bei Konzentrationen von 50 bis 500 $\mu$ mol/kg ROTG .....	80
8.5.3.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Butylhydroxyanisol in Emulsion.....	82
8.5.4.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in Emulsion.	83
8.5.5.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbinsäure in Emulsion .....	84
8.5.6.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Carnosolsäure in Emulsion .....	85

8.5.7.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Catechin in Emulsion.....	86
8.5.8.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Genistein in Emulsion....	87
8.5.9.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Kaempferol in Emulsion	88
8.5.10.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Kaffeesäure in Emulsion	89
8.5.11.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Liponsäure in Emulsion .	90
8.5.12.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Oleuropein in Emulsion .	91
8.5.13.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Quercetin in Emulsion ...	92
8.5.14.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Rosmarinsäure in Emulsion .....	93
8.5.15.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Sinapinsäure in Emulsion	94
8.5.16.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Tyrosol in Emulsion.....	95
8.5.17.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Vanillinsäure in Emulsion . .....	96
8.5.18.	Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Vinylsyringol in Emulsion. .....	97

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Darstellung der Einteilung von Interaktionen zwischen zwei Antioxidantien in Synergismus, additiven Effekt und Antagonismus. In dieser Abbildung ist ein Synergismus zwischen $\alpha$ -TOH mit einer Konzentration von 100 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG und Ascorbinsäure mit 200 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG dargestellt.	4
Abb. 3.1: Spannungsrampe der an die Arbeitselektrode angelegten Spannung bei der Differenz-Puls-Voltammetrie, modifiziert nach WANG (2006)	19
Abb. 3.2: Spannungsrampe der an die Arbeitselektrode angelegten Spannung bei der Cyclovoltammetrie, nach WANG (2006)	20
Abb. 4.1: Lagerdauer bis zum Erreichen einer POZ von 5 [Tage] bei ROTG-Proben mit einer $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 25 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG mit und ohne Ascorbigen (AG) in einer Konzentration von 50, 125, 250 und 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG und die berechnete Lagerdauer bei additiver Wirkung der beiden Antioxidantien in Kombination.                      kalkulierte additive Wirkung	26
Abb. 4.2: Lagerdauer bis zum Erreichen einer POZ von 5 [Tage] bei ROTG-Proben mit einer $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG mit und ohne Ascorbigen (AG) in einer Konzentration von 50, 125, 250 und 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG und die berechnete Lagerdauer bei additiver Wirkung der beiden Antioxidantien in Kombination.                      kalkulierte additive Wirkung	27
Abb. 5.1: Abhängigkeit der antioxidativen Aktivität (DPPH) [Anzahl reduzierter DPPH Moleküle/mol Analyt pro Liter $\times 10^{24}$ ] der phenolischen und nicht-phenolischen Verbindungen vom Halbwellenpotenzial [mV], gemessen in Ethanol/Puffer gegen NWE.	39
Abb. 6.1: Strukturformeln der Tocopherol-Derivate	54
Abb. 6.2: Strukturformeln der synthetischen Antioxidantien Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA) und Ethoxyquin	54
Abb. 6.3: Strukturformeln der synthetischen Antioxidantien Pyrogallol, Hydrochinon und tert-Butylhydrochinon (TBHQ)	55
Abb. 6.4: Strukturformeln der Derivate der Gallussäure	55
Abb. 6.5: Strukturformeln der Flavonoide Genistein und Kaempferol	55
Abb. 6.6: Strukturformeln der Flavonoide Quercetin und Catechin	55
Abb. 6.7: Strukturformeln der Ascorbinsäure-Derivate Ascorbinsäure und Ascorbylpalmitat	56
Abb. 6.8: Strukturformel des Ascorbinsäure-Derivats Ascorbigen	56
Abb. 6.9: Struktur des Pflanzenphenols $\gamma$ -Oryzanol	56
Abb. 6.10: Strukturformel des Pflanzenphenols Oleuropein	57
Abb. 6.11: Strukturformeln der Pflanzenphenole Carvacrol, Thymol und Tyrosol	57
Abb. 6.12: Strukturformeln der Diterpendiphenole Carnosolsäure und Carnosol	57
Abb. 6.13: Strukturformel des Sinapinsäure-Derivats Vinylsyringol	58
Abb. 6.14: Strukturformeln der Hydroxycimtsäuren p-Coumarsäure, Ferulasäure, Isoferulasäure, Kaffeesäure und Sinapinsäure	58
Abb. 6.15: Strukturformeln der Hydroxycimtsäureester Chlorogensäure und Rosmarinsäure	58
Abb. 6.16: Strukturformel der Hydroxybenzoesäuren Syringasäure und Vanillinsäure	59
Abb. 6.17: Strukturformel des nichtphenolischen Antioxidans Liponsäure	59
Abb. 6.18: Strukturformeln der nicht phenolischen Antioxidantien	59

Abb. 6.19: Antioxidative Potenziale der in dieser Arbeit verwendeten potenziellen Synergisten in Ethanol mittels DPPH-Analyse, dargestellt in Anzahl reduzierter DPPH Moleküle pro 10 mg Analyt/L. Die nicht phenolischen Verbindungen Cystein, Methionin und Glutathion waren nicht in Ethanol löslich.	60
Abb. 6.20: Redoxpotenziale der Tocopherole in Acetonitril	59
Abb. 6.21: Cyclovoltammogramm für $\alpha$ -TOH in Acetonitril, vermessen gegen Ferrocen, als Beispiel für ein quasi-reversibles System	59
Abb. 6.22: Cyclovoltammogramm für Kaffeesäure in Acetonitril, vermessen gegen Ferrocen, als Beispiel eines irreversiblen Vorgangs.	60
Abb. 6.23: Inhibierung aller phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in einer Konzentration von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG, berechnet aus der Entstehung der Hydroperoxide nach 10 Tagen, Propanal und Hexanal nach 14 Tagen.	60
Abb. 6.24: Abbau von 25 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG $\alpha$ -TOH in Gegenwart von 50 – 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG Kaffeesäure	76
Abb. 6.25: Abbau von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG $\alpha$ -TOH in Gegenwart von 50 – 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG Kaffeesäure	76
Abb. 6.26: Abbau von unterschiedlichen Kaffeesäure-Konzentrationen in Gegenwart von 25 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG $\alpha$ -TOH	77
Abb. 6.27: Abbau von unterschiedlichen Kaffeesäure-Konzentrationen in Gegenwart von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG $\alpha$ -TOH	77
Abb. 6.28: Abbau von 25 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG $\alpha$ -TOH in Gegenwart von 50 – 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG Vanillinsäure	78
Abb. 6.29: Abbau von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG $\alpha$ -TOH in Gegenwart von 50 – 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG Vanillinsäure	78
Abb. 6.30: Abbau von unterschiedlichen Vanillinsäure-Konzentrationen in Gegenwart von 25 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG $\alpha$ -TOH	79
Abb. 6.31: Abbau von unterschiedlichen Vanillinsäure-Konzentrationen in Gegenwart von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG $\alpha$ -TOH	79
Abb. 6.32: Inhibierung aller phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien in einer Konzentration von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG, berechnet aus der Entstehung der Hydroperoxide, Propanal und Hexanal nach 48 Stunden. (Für die Verbindungen Ascorbigen, BHA, Kaffeesäure, Liponsäure und Quercetin konnten keine sekundären Oxidationsprodukte bestimmt werden.)	80



## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Redoxpotenziale verschiedener Antioxidantien mit Angabe der Matrix, des pH-Wertes und der Referenzelektrode (NWE: Normalwasserstoffelektrode, SCE: Standardkalomelektrode)	5
Tab. 2.2: Antioxidantienauswahl anhand besonderer Charakteristika (Vorkommen, Synergismus und Sonstiges)	6
Tab. 3.1: Headspace und Gaschromatographie- (GC)-Bedingungen für die Bestimmung von Propanal und Hexanal	13
Tab. 3.2: Chromatographiebedingungen für die Bestimmung von $\alpha$ -Tocopherol, a. mittels reversed-phase-HPLC und b. mittels normal-phase-HPLC	15
Tab. 3.3: Chromatographiebedingungen für die Bestimmung von Kaffeesäure (KS) und Vanillinsäure (VS)	15
Tab. 3.4: Extraktionsbedingungen für die Kontrolle des Abbaus der verwendeten Antioxidantien mittels HPLC	16
Tab. 3.5: Darstellung der Wiederfindung (WF) der Analyte Kaffeesäure und Vanillinsäure in ROTG und $\alpha$ -Tocopherol in ROTG bei einer Konzentration von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG	16
Tab. 3.6: Geräteparameter zur Messung von Differenz-Puls-Voltammogrammen (DPV) und Cyclovoltammogrammen (CV) in Acetonitril	18
Tab. 3.7: Geräteparameter zur Messung von Differenz-Puls-Voltammogrammen (DPV) und Cyclovoltammogrammen (CV) in Acetonitril	18
Tab. 4.1: Lagerdauer in Tagen von $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG mit Ascorbigen (AG) in einer Konzentration von 50 bis 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ, $+\Delta$ entspricht einer synergistischen $-\Delta$ einer antagonistischen Interaktion.	28
Tab. 4.2: Interaktionen von $\alpha$ -Tocopherol mit phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in ROTG bei unterschiedlichen Oxidationsstadien. Darstellung der resultierenden Interaktion.	28
Tab. 4.3: Interaktionen von $\alpha$ -Tocopherol mit phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in Emulsion bei unterschiedlichen Oxidationsstadien. Darstellung der resultierenden Interaktion.	32
Tab. 5.1: Effizienz von Carnosolsäure (CS) in ROTG, berechnet über die Induktionsphase (IP)	35
Tab. 5.2: Vermessene Parameter der phenolischen Antioxidantien, die positive Interaktionen mit $\alpha$ -Tocopherol in Bezug auf die Matrix zeigten (O/W: Emulsion; BHA: Butylhydroxyanisol)	42
Tab. 5.3: Vermessene Parameter der phenolischen Antioxidantien, die negative Interaktionen mit $\alpha$ -Tocopherol in Bezug auf die Matrix zeigten (O/W: Emulsion; BHA: Butylhydroxyanisol)	42
Tab. 6.1: Redoxpotenziale in Acetonitril, micellarer Lösung, Emulsion, Ethanol/Puffer - gegen NWE	54
Tab. 6.2: Potenziale ( $E_p^{\text{ox}}$ , $E_p^{\text{red}}$ , $E_{1/2}$ , $\Delta E$ ) und Reversibilität aller vermessenen Substanzen in Acetonitril gegen NWE	55
Tab. 6.3: Potenziale ( $E_p^{\text{ox}}$ , $E_p^{\text{red}}$ , $E_{1/2}$ , $\Delta E$ ) und Reversibilität aller vermessenen Substanzen in micellarer Lösung gegen NWE	56
Tab. 6.4: Potenziale ( $E_p^{\text{ox}}$ , $E_p^{\text{red}}$ , $E_{1/2}$ , $\Delta E$ ) und Reversibilität aller vermessenen Substanzen in Emulsionen gegen NWE	57
Tab. 6.5: Potenziale ( $E_p^{\text{ox}}$ , $E_p^{\text{red}}$ , $E_{1/2}$ , $\Delta E$ ) und Reversibilität aller vermessenen Substanzen in Ethanol/Puffer gegen NWE	58

- Tab. 6.6: Darstellung der Konzentrationsabhängigen Inhibierung aller phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien, berechnet aus der Entstehung der Hydroperoxide nach 10 Tagen, Propanal und Hexanal nach 14 Tagen. 61
- Tab. 6.7: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Butylhydroxyanisol (BHA) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 62
- Tab. 6.8: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Carnosolsäure (CS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 63
- Tab. 6.9: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Catechin (CA) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 64
- Tab. 6.10: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Geinstein (GE) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 65
- Tab. 6.11: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Kaempferol (KP) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 66
- Tab. 6.12: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Kaffeesäure (KS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 67
- Tab. 6.13: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Liponsäure (LS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 68
- Tab. 6.14: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Oleuropein (OL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 69
- Tab. 6.15: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Quercetin (QU) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 70
- Tab. 6.16: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Rosmarinsäure (RS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen

- berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 71
- Tab. 6.17: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Sinapinsäure (SIS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 72
- Tab. 6.18: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Tyrosol (TL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 73
- Tab. 6.19: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Vanillinsäure (VS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 74
- Tab. 6.20: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Vinylsyringol (VL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 75
- Tab. 6.21: Darstellung der konzentrationsabhängigen Inhibierung aller phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien, berechnet aus der Entstehung der Hydroperoxide, Propanal und Hexanal nach 48 Stunden in Emulsion. 80
- Tab. 6.22: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Butylhydroxyanisol (BHA) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 82
- Tab. 6.23: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Ascorbigen (AG) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 83
- Tab. 6.24: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Ascorbinsäure (AS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 84
- Tab. 6.25: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Carnosolsäure (CS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 85
- Tab. 6.26: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Catechin (CA) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 86

- Tab. 6.27: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Genistein (GE) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 87
- Tab. 6.28: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Kaempferol (KP) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 88
- Tab. 6.29: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Kaffeesäure (KS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 89
- Tab. 6.30: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Liponsäure (LS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 90
- Tab. 6.31: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Oleuropein (OL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 91
- Tab. 6.32: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Quercetin (QU) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 92
- Tab. 6.33: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Rosmarinsäure (RS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 93
- Tab. 6.34: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Sinapinsäure (SIS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 94
- Tab. 6.35: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Tyrosol (TL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 95
- Tab. 6.36: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Vanillinsäure (VS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion. 96

Tab. 6.37: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Vinylsyringol (VL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Abkürzungsverzeichnis

AG	Ascorbigen
AH	Antioxidans
ANOVA	Analysis of Variance
BHA	Butylhydroxyanisol
BHT	Butylhydroxytoluol
CA	Catechin
CS	Carnosolsäure
CV	Cyclovoltammetrie
DPPH	1,1-diphenyl-2-picrylhydracylradikal
DPV	Differenz-Puls-Voltammetrie
GC	Gaschromatographie
GCE	glassy-carbon-electrode
GSH/GSSG	Gluthation-Redoxzyklus
HPLC	High-Performance-Liquid-Chromatography
HSGC	Headspace-Gaschromatography
k.A.	keine Angabe
KS	Kaffeensäure
LS	Liponsäure
NWE	Normalwasserstoffelektrode
OL	Oleuropein
POZ	Peroxidzahl
QU	Quercetin
ROTG	Rapsöltriglyceride
RS	Rosmarinsäure
SCE	Standardkalomelektrode
SDS	Natriumdodecylsulfat
SIS	Sinapinsäure
TBHQ	tert.-Butylhydrochinon
TL	Tyrosol
TOH	Tocopherol
VL	Vinylsyringol
VS	Vanillinsäure
WF	Wiederfindung

## 1. Einführung

Rapsöl gehört zu den am häufigsten verwendeten Speiseölen und trägt durch seinen hohen Anteil an essentiellen Fettsäuren zu einer gesunden Ernährung bei (ISNARDY ET AL., 2003; SCHWARZ UND ERBERSDOBLER, 2007). Ungesättigte Fettsäuren sind jedoch besonders anfällig gegenüber oxidativen Veränderungen und verkürzen dadurch die Haltbarkeit von Lebensmitteln (FRANKEL, 1998). Aus diesem Grund werden fetthaltigen Lebensmitteln Antioxidantien zur Inhibierung der Lipidoxidation zugesetzt (SCHWARZ ET AL., 2000). Das häufigste in der Natur vorkommende lipidlösliche Antioxidans ist Vitamin E (bestehend aus 8 Tocopherol- und Tocotrienol-Derivaten), was zusätzlich zu seiner antioxidativen Aktivität noch einen großen ernährungsphysiologischen Nutzen aufweist (SCHNEIDER, 2005).

$\alpha$ -Tocopherol weist in verschiedenen Matrices unterschiedliche antioxidative Aktivitäten auf. Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass es in hohen Konzentrationen an antioxidativer Wirkung verliert (FRANKEL, 1998). In Rapsöl (Triglyceriden), liegt das Optimum für die  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration zwischen 100 und 125  $\mu\text{mol/kg}$  Öl (LAMPI ET AL., 1999; OHM ET AL., 2005).

Bekannt ist die Regeneration von  $\alpha$ -Tocopherol durch Vitamin C (Ascorbinsäure), die zu einer erheblichen Wirkungssteigerung führt (z.B. FRANKEL, 1994). Das regenerierte  $\alpha$ -Tocopherol kann erneut seine antioxidative Wirkung zur Verlängerung der Haltbarkeit des Lebensmittels einbringen. Über derartige Synergismen (KAMAL-ELDIN AND APPELQIST, 1996; PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003) zwischen  $\alpha$ -Tocopherol und anderen natürlichen Antioxidantien wird in zahlreichen Studien berichtet (z.B. BECKER ET AL., 2004), jedoch kommt es zu widersprüchlichen Ergebnissen.

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich die Frage, ob eine Verbesserung der antioxidativen Aktivität von  $\alpha$ -Tocopherol durch eine Kombination mit anderen natürlichen Antioxidantien in Lebensmittelmodellsystemen verursacht werden kann, um die Stabilität und auch den ernährungsphysiologischen Wert des Systems zu erhöhen. Systematische Untersuchungen zur Identifizierung synergistisch agierender Antioxidantien-Paare anhand physikalisch-chemischer Parameter stehen praktisch nicht zur Verfügung. Aus diesem Grund sollen in der vorliegenden Arbeit möglichst viele Verbindungen bei gleichbleibenden Bedingungen vermessen werden, um einen guten Überblick über ihre Reaktionsfähigkeit zu bekommen.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, die konzentrationsabhängigen Wechselwirkungen von Antioxidantien systematisch zu untersuchen, um die Stabilisierung von Lipiden mit hoch ungesättigten Fettsäuren und den ernährungsphysiologischen Wert des Lebensmittels zu optimieren:

- a) Identifizierung potenzieller Synergisten zu  $\alpha$ -Tocopherol in Rapsöltriglyceriden und in Öl-in-Wasser-Emulsion durch die Untersuchung verschiedener physiko-chemischer Eigenschaften durch:
  - I. Bestimmung der Halbwellenpotenziale der potenziellen Synergisten mittels Differenzial-Puls-Voltammetrie
  - II. Bestimmung der Reversibilität der potenziellen Synergisten mit Hilfe der Cyclovoltammetrie

III. Identifizierung der antioxidativen Aktivität über die Bestimmung der radikalreduzierenden Eigenschaften der potenziellen Synergisten

- b) Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Antioxidantien ( $\alpha$ -Tocopherol mit verschiedenen Antioxidantien) über die Inhibierung primärer und sekundärer Oxidationsprodukte in Rapsöltriglyceriden und in Öl-in-Wasser-Emulsion während der Lagerung

Die Nutzung von synergistischen Wirkungen kann beispielsweise erfolgen, indem Speiseöle durch stark antioxidantienhaltige Öle oder deren Nebenprodukte angereichert werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Einbringung von Antioxidantien über Gewürze und Kräuter in Marinaden und Dressings, die Speiseöl enthalten.



## 2. Grundlagen

Die Lipidoxidation ist ein von vielen Faktoren beeinflusster Prozess. Hierzu gehören z.B. der Grad der Ungesättigtheit der Fettsäuren, enthaltene Anti- und Prooxidantien sowie chemische und physikalische Eigenschaften des Systems (KAMAL-ELDIN UND APPELQVIST, 1996). Die Zusammensetzung der Lipidmatrix (oder Lebensmittelmatrix) und deren Begleitstoffe nehmen auch Einfluss auf die Wirkung von Antioxidantien.

Die Inhibierung der Lipidoxidation durch Antioxidantien ist von praktischer Bedeutung beim Schutz von ungesättigten Fettsäuren vor dem oxidativen Zerfall. Die kettenabbrechenden Antioxidantien (AH) inhibieren oder verzögern die Lipidoxidation, indem sie entweder in der Phase der Initiation oder der Propagation eingreifen. Sie geben Wasserstoffatome an Lipidperoxyradikale (entstanden aus Reaktion (2-1), (2-2), (2-3)) ab und werden selber zu einem weniger reaktiven Radikal, das in der Regel die Kettenreaktion nicht fortsetzt.



Per Definition ist die antioxidative Aktivität einer Substanz die Fähigkeit, die Lipidoxidation zu inhibieren. Da das Antioxidans in den Radikalkettenmechanismus eingreift, indem es mit einem kettenfortpflanzenden Radikal reagiert, wird der Begriff kettenabbrechendes Antioxidans verwendet. Antioxidantien sollen den oxidativen Zerfall verzögern (ROGINSKY UND LISSI, 2004).

Wird die Wirksamkeit eines Antioxidans in Öl untersucht, ist es wichtig, eine komplexe natürliche Matrix zu wählen, da die Triglyceridstruktur des Systems einen starken Einfluss auf die antioxidative Wirkung des eingesetzten Antioxidans hat (COSGROVE ET AL., 1987). Eine Aufreinigung dieses natürlichen Systems ist allerdings unabdingbar, um ein Öl ohne die natürlicherweise enthaltenen Pro- und Antioxidantien einsetzen zu können (LAMPI ET AL., 1997).

### 2.1. Einflussfaktoren auf die antioxidative Aktivität von Antioxidantien

#### 2.1.1. Antioxidantienkonzentration

Da einige Antioxidantien unter bestimmten Bedingungen, wie z.B. hohen Konzentrationen, ihre Effizienz als kettenbrechende Substanzen verlieren und durch kettenfortpflanzende Eigenschaften die Oxidation unterstützen, sind nicht grundsätzlich höhere Konzentrationen an Antioxidans effizienter. Dies gilt besonders für phenolische Verbindungen mit wenig Substituenten. Sie können ihre Effizienz durch direkte Reaktion mit Sauerstoff (2-5) oder durch Wasserstofftransferkettenreaktionen zwischen Antioxidansradikal und Lipidmatrix (2-6) verlieren, wodurch der Kettenmechanismus wieder unterstützt wird (FRANKEL, 1998).



## 2.1.2. Interaktionen mit anderen Antioxidantien

Werden mehrere Antioxidantien gleichzeitig in einem System eingesetzt, können sie untereinander in Interaktion treten. Die antioxidative Wirkung der Antioxidantien kann davon unbeeinflusst bleiben oder aber positiv bzw. negativ beeinflusst werden (PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003). An dem in Abb. 2.1 gezeigten Beispiel lassen sich diese Interaktionen erläutern. Es ist die Lagerdauer [Tage] bei 40°C im Dunkeln gezeigt, die benötigt wird, um eine bestimmte Probe bis zu einer POZ von 5 meq O<sub>2</sub>/kg ROTG zu oxidieren. Es liegt ein additiver Effekt vor, wenn sich die antioxidative Aktivität beider Antioxidantien (100 µmol α-TOH/kg ROTG in Kombination mit 200 µmol Ascorbinsäure/kg ROTG) addiert und genau die Summe der Effekte der Einzelsubstanzen (100 µmol α-TOH/kg ROTG und 200 µmol Ascorbinsäure/kg ROTG) zeigt (PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003). Ein Synergismus, wie in Abb. 2.1 zu sehen, zeigt sich, wenn die antioxidative Aktivität der Antioxidantienkombination stärker ist als die Summe der antioxidativen Aktivitäten der Einzelsubstanzen (URI, 1961; KAMAL-ELDIN UND APPELQVIST, 1996). Hierzu kommt es, wenn das stärkere Antioxidans, in diesem Fall das α-Tocopherol, durch das schwächere Antioxidans, die Ascorbinsäure, regeneriert wird. Im umgekehrten Fall, wenn das stärkere Antioxidans das schwächere Antioxidans regeneriert, steht das stärkere Antioxidans nicht mehr zur Verfügung, um gegen die Oxidation zu wirken. Es resultiert ein Antagonismus (URI, 1961; PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003).

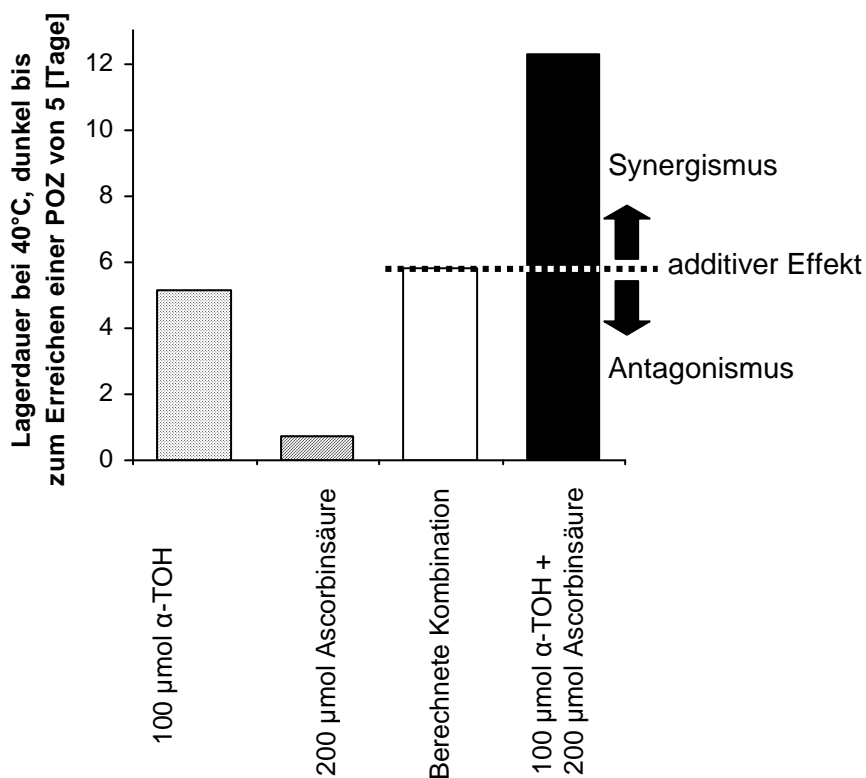


Abb. 2.1: Darstellung der Einteilung von Interaktionen zwischen zwei Antioxidantien in Synergismus, additiven Effekt und Antagonismus. In dieser Abbildung ist ein Synergismus zwischen α-TOH mit einer Konzentration von 100 µmol/kg ROTG und Ascorbinsäure mit 200 µmol/kg ROTG dargestellt.

Die Regeneration eines Antioxidans durch ein anderes beruht auf einer Redoxreaktion. Hierbei wird das Antioxidansradikal durch einen Synergisten (ein anderes Antioxidans) reduziert.

### 2.1.2.1. Einteilung phenolischer Verbindungen nach Redoxpotenzial und antioxidativer Aktivität

Redoxpotenziale von Antioxidantien sind bisher nur für wenige Verbindungen bestimmt worden und bieten aufgrund der Verwendung verschiedenster Messmethoden und Matrices sowie durch die Referenzierung der gemessenen Werte auf unterschiedlichste Bezugssysteme nur schlechte Vergleichsmöglichkeiten. In der Literatur werden oftmals Schlüsse gezogen, ohne dass die Messbedingungen bekannt sind. Ein Vergleich mit eigenen Werten ist daher nur selten möglich.

In einer sehr umfangreichen Studie an phenolischen Verbindungen wurde 1957 der Wirkungsbereich für Antioxidantien, vermessen bei pH 1,2 bis 9,5 und normalisiert auf pH 0 in methanolischem oder ethanolischem Puffer gegen eine gesättigte Kalomelektrode (241 mV gegen NWE (LINDE, 2002)), wie folgt eingegrenzt: Substanzen mit einem Redoxpotenzial >800 mV zeigen keine oder nur sehr geringe antioxidative Wirkung, bei einem Redoxpotenzial zwischen 700 und 800 mV handelt es sich um ordentliche Antioxidantien. Um eine gute antioxidative Wirkung aufweisen zu können, müssen die Substanzen ein Redoxpotenzial <700 mV zeigen (PENKETH, 1957). Tab. 2.1 gibt eine Übersicht über die starke Variation der verwendeten Matrices, der pH-Werte, bei denen gemessen wurde, und die Wahl unterschiedlicher Referenzelektroden. Oftmals werden diese Angaben gar nicht oder nur unzureichend gemacht.

**Tab. 2.1: Redoxpotenziale verschiedener Antioxidantien mit Angabe der Matrix, des pH-Wertes und der Referenzelektrode (NWE: Normalwasserstoffelektrode, SCE: Standardkalomelektrode)**

Substanz	$E_{1/2}$ [mV]	Matrix	pH-Wert	Referenz- elektrode	Referenz
Ascorbinsäure	280	2-Propanol wässrig	7,0	NWE	JOVANOVIĆ ET AL. (1994)
	360		0	k.A.	CLARK (1996)
Butylhydroxyanisol	650	50% methanolische Pufferlösung	0	SCE	PENKETH ET AL. (1957)
Catechin	570	2-Propanol wässrig	7,0	NWE	JOVANOVIĆ (1992); JOVANOVIĆ ET AL. (1994)
Chlorogensäure	540	Oktanol/Wasser	k.A.	k.A.	NEMEIKAITĖ-ČĖNIENĖ ET AL. (2005)
(konzentrations-abhängig)	404-445	12%ethanolischer Weinsäure/Natron-lauge Puffer	k.A.	GCE	PILJAC (2004)
	450	300 mM Acetat-Puffer + Salzsäure	3,6	SCE	FIRUZI ET AL.(2005)
Gallussäure	420	Phosphatpuffer	6,8	SCE	ZHOU ET AL. (2004)
Gallussäure Derivate	und 560	Oktanol/Wasser			NEMEIKAITĖ-ČĖNIENĖ ET AL. (2005)
Genistein	790	300 mM Acetat-Puffer + Salzsäure	3,6	SCE	FIRUZI ET AL.(2005)
Hydrochinon	170	Pufferlösung	unabhängig	SCE	GAYLOR UND ELVING (1953)
	480	Oktanol/Wasser	k.A.	k.A.	NEMEIKAITĖ-ČĖNIENĖ ET AL. (2005)
Kaempferol	~950	2-Propanol wässrig	7,0	NWE	JOVANOVIĆ (1992); JOVANOVIĆ ET AL. (1994)
	750				JOVANOVIĆ ET AL. (1998)

Substanz	E <sub>1/2</sub> [mV]	Matrix	pH-Wert	Referenz- elektrode	Referenz
	440	300 mM Acetat- Puffer + Salzsäure	3,6	SCE	FIRUZI ET AL.(2005)
Kaffeensäure	540	Phosphatpuffer	7,8	k.A.	BUETTNER UND JURKIEWICZ (1993)
	540	Oktanol/Wasser	k.A.	k.A.	NEMEIKAITĖ-ČĖNIENĖ ET AL. (2005)
Liponsäure	-320	k.A.	k.A.	k.A.	SEARLS UND SANADI (1960)
Quercetin	600	2-Propanol wässrig	7,0	NWE	JOVANOVIC (1992); JOVANOVIC ET AL. (1994)
	330	Oktanol/Wasser	k.A.	k.A.	NEMEIKAITĖ-ČĖNIENĖ ET AL. (2005)
	390	300 mM Acetat- Puffer + Salzsäure	3,6	SCE	FIRUZI ET AL.(2005)
α-Tocopherol	331	80% Ethanol	7,0	NWE	WACHS (1949)
	480	2-Propanol wässrig	7,0	NWE	JOVANOVIC ET AL., (1994)
beta-Tocopherol	401	80% Ethanol	7,0	NWE	WACHS (1949)
gamma-Tocopherol	406	80% Ethanol	7,0	NWE	WACHS (1949)
delta-Tocopherol	463	80% Ethanol	7,0	NWE	WACHS (1949)
Trolox	480	80% Ethanol	7,0	NWE	WACHS (1949)
	300	300 mM Acetat- Puffer + Salzsäure	3,6	SCE	FIRUZI ET AL.(2005)

k.A.: keine Angaben

### 2.1.2.2. Auswahl der Antioxidantien

Die Auswahl der Antioxidantien erfolgte zunächst ausgehend davon, dass die Verbindungen als Antioxidantien etabliert sind, anhand ihres Vorkommens in der Natur, bereits berichteter Synergismen mit α-Tocopherol und auf Grund ihres Status als Antioxidans. Anschließend sollte dann eine Eingrenzung der ausgewählten potenziellen Synergisten zu α-Tocopherol über die Bestimmung der Redoxpotenziale und der antioxidativen Potenziale folgen.

**Tab. 2.2: Antioxidantienauswahl anhand besonderer Charakteristika (Vorkommen, Synergismus und Sonstiges)**

Antioxidans	Vorkommen	Synergismus	Sonstiges
Tocopherolderivate (α-, β-, γ-, δ- Tocopherol)	Pflanzen, z.B. Ölsaaten, Blätter, grüner Teil höherer Pflanzen (LABUZA, 1971)		Wichtigste natürlich vorkommenden fett- löslichen Antioxidantien (KAMAL-ELDIN UND APPELQVIST, 1996; KAMAL-ELDIN UND ANDERSON, 1997)
Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA), Ethoxyquin, Hydrochinon, Pyrogallol tert-Butylhydro-chinon (TBHQ)	Synthetische Antioxidantien	<ul style="list-style-type: none"> <li>• α-Tocopherol schützt das Pyrogall vor Oxidation (HIRAMOTO ET AL., 2002)</li> <li>• kein Synergismus zwischen TBHQ und α-Tocopherol (CHE MAN ET AL., 1999) in raffiniertem, gebleichtem, desodoriertem Palmöl</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BHT und BHA sind stark lipophile Antioxidantien und werden in Emulsionen eingesetzt</li> <li>• TBHQ ist ein polareres Antioxidans und</li> </ul>

Antioxidans	Vorkommen	Synergismus	Sonstiges
			kommt in Fetten und Ölen zum Einsatz (BELITZ UND GROSCH, 1992)
Gallate (Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Octylgallat)	Synthetische Antioxidantien Gewinnung: alkalische oder saure Hydrolyse von Tanninen oder Hydrolyse von Nährmedien von <i>Penicillium glaucum</i> oder <i>Aspergillus niger</i> (ARUOMA, 1993)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• additive Effekte für <math>\alpha</math>-Tocopherol mit Gallussäure in menschlichen Erythrozytenmembranen und in Phosphatidylcholin-Liposomen LIAO UND YIN (2000)</li> <li>• Synergismus zwischen Gallussäure und <math>\alpha</math>-Tocopherol in Linolsäure/SDS-Micellen (ZHOU ET AL., 2004)</li> </ul>	Die Gallate kommen mit zunehmender Lipophilie in Öl-in-Wasser-Emulsionen zum Einsatz (BELITZ UND GROSCH, 1992)
Flavonoide	in erheblicher Menge (0,5 bis 1,5 %) in Pflanzen, Schokolade, Tee, Wein, Propolis (Produkt der Honigbiene) u.a. (THOMPSON ET AL., 1972; TERAO ET AL., 1994; RAPTA ET AL., 1995; PEDRIELLI UND SKIBSTED, 2002).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• kein Synergismus in Phospholipiddoppelschichten für <math>\alpha</math>-Tocopherol mit Quercetin (50 <math>\mu</math>M), jedoch wurde der Abbau von <math>\alpha</math>-Tocopherol verlangsamt (TERAO ET AL., 1994)</li> <li>• Synergismus zwischen <math>\alpha</math>-Tocopherol und Catechin, nicht allerdings mit Quercetin in humanen Erythrozytenmembranen und in Phosphatidylcholin-Liposomen LIAO UND YIN (2000)</li> <li>• keins der hier verwendeten Flavonoide zeigten Synergismus mit <math>\alpha</math>-Tocopherol MURAMAKI ET AL. (2003)</li> <li>• keinen Synergismus zwischen <math>\alpha</math>-Tocopherol und Catechin (in Hexan/Phosphatpuffer) (HIRAMOTO ET AL, 2002), allerdings wurde Catechin von <math>\alpha</math>-Tocopherol vor Oxidation geschützt</li> <li>• synergistische Effekte bei Quercetin mit <math>\alpha</math>-Tocopherol und bei Catechin mit <math>\alpha</math>-Tocopherol bei der Inhibierung der Oxidation in Fischöl (NIETO ET AL., 1993)</li> <li>• Synergismen für Quercetin mit <math>\alpha</math>-Tocopherol und Catechin mit <math>\alpha</math>-Tocopherol in Modellsystemen mit Methylinoleat und Lösungsmittel (JOVANOVIC ET AL., 1996 und PEDRIELLI UND SKIBSTED, 2002)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Redoxpotenziale zwischen 0,5 und 0,7 V auf (in wässrigem 2-Propanol bei pH 7)</li> <li>• Antioxidativ wirksam, da die Redoxpotenziale der Alkylperoxidradikale bei 1,05 V liegen und damit viel höher sind als die Redoxpotenziale der Flavonoide (JOVANOVIC, 1992; JOVANOVIC ET AL., 1994)</li> <li>• Tocopherol (wasserlösliches Derivat Trolox) weist ein Redoxpotenzial von 0,48 V auf, daher ist die Regeneration von Tocopherol durch Flavonoide thermodynamisch möglich (in wässrigem 2-Propanol bei pH 7) (JOVANOVIC ET AL., 1994)</li> <li>• Regeneration von Flavonoide nicht möglich, da ihre Oxidation nicht rückgängig gemacht werden kann, denn in Acetonitril zeigen sie ein irreversibles Verhalten (RAPTA ET</li> </ul>

Antioxidans	Vorkommen	Synergismus	Sonstiges
			AL., 1995) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Redoxsysteme von Kaempferol und Catechin reversibel in 300 mM Acetatpuffer bei pH 3,6 mit Zugabe von 20 mM Salzsäure (FIRUZI ET AL., 2005)</li> </ul>
Ascorbinsäure-derivate (Ascorbinsäure, Ascorbylpalmitat, Ascorbigen)	In pflanzlichen und tierischen Zellen, (BELITZ UND GROSCH, 1992). Ascorbigen in Kohl bis 50 µmg/g Nassgewicht vor (ALEKSANDROVA ET AL., 1992) und auch in den Gemüsesäften von Kreuzblütlern (ZELIGS, 1998).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Regenerativer Einfluss von Ascorbinsäure (z.B. PACKER ET AL., 1979; NIKI ET AL., 1984; BENDICH ET AL., 1986; NIKI, 1991; YIN ET AL., 1993; HARATS ET AL., 1998; LARANJINHA UND CADENAS, 1999) oder Ascorbylpalmitat (MARINOVA UND YANISHLIEVA, 1992, HAMILTON ET AL., 1998) auf α-Tocopherol, wobei die synergistische Wirkung mit steigender Ascorbylpalmitat-Konzentration zunahm.</li> <li>• Synergismus für Ascorbinsäure mit δ-Tocopherol (30°C und 80°C in Fischöl-Lecithin-Emulsion (YI ET AL., 1991)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Der Bedarf eines erwachsenen Menschen an Ascorbinsäure wird mit 45 bis 89 mg/Tag angegeben.</li> <li>• Ascorbylpalmitat ist das fettlösliche Derivat</li> </ul>
Pflanzenphenole: Carvacrol, γ-Oryzanol, Oleuropein, Thymol und Tyrosol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• γ-Oryzanol (Phytosterylferulat) wird aus Reis gewonnen (MEZOUARI ET AL., 2006a).</li> <li>• Oleuropein ist die bekannteste phenolische Verbindung in Olivenkulturen (bis 140 mg/g TM) (AMIOT ET AL., 1986).</li> <li>• Die Verbindungen Thymol und Carvacrol sind Inhaltsstoffe von Pflanzen der Familie der <i>Lamiaceae</i> (TSIMIDOU UND BOSKU, 1994).</li> <li>• Tyrosol kommt unter anderem</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Selbst bei der Aufarbeitung des Öles (Entwachsen) bleibt γ-Oryzanol zum größten Teil im Öl erhalten (MEZOUARI ET AL., 2006b).</li> <li>• Tyrosol ist ein hydrophiles Antioxidans (MEDINA ET AL., 2002)</li> </ul>

Antioxidans	Vorkommen	Synergismus	Sonstiges
	neben Oleuropein in Olivenöl vor (VALAVANIDIS ET AL., 2004).		
Diterpendiphenole (Carnosolsäure, Carnosol)	Carnosolsäure (AESCHBACH, 1990; LÖLIGER, 1991; SCHWARZ UND TERNES, 1992a) ist neben Carnosol das Hauptditerpen in Rosmarin, wobei Carnosol nur ca. 10% des gemeinsamen Gehaltes ausmachen (BRACCO ET AL., 1981; CHEN ET AL., 1992).	Kein Synergismus zwischen $\alpha$ -Tocopherol und Carnosolsäure und Antagonismus mit Carnosol in Maiskeimöl (HOPIA ET AL., 1996)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bei der Extraktion zerfällt ein Teil der Carnosolsäure zu Carnosol (WENKERT ET AL., 1965; SCHWARTZ UND TERNES, 1992a)</li> <li>• Bei höheren Temperaturen entsteht Carnosol (GEOFFROY ET AL., 1994).</li> <li>• Die Abbauprodukte der Carnosolsäure weisen antioxidative Aktivitäten auf, daher ist der Mechanismus für die antioxidative Wirkung sehr schwer aufzuklären (HOPIA ET AL., 1996).</li> <li>• Carnosolsäure zerfällt in Maisöl und auch in entsprechender Emulsion wesentlich schneller als <math>\alpha</math>-Tocopherol, dennoch ist die antioxidative Aktivität von <math>\alpha</math>-Tocopherol wesentlich geringer als die von Carnosolsäure und ihrer Abbauprodukte (HUANG ET AL., 1996).</li> </ul>
Hydroxyzimsäuren und Ester: p-Coumarsäure, Chlorogensäure, Ferulasäure, Isoferulasäure, Kaffeesäure, Rosmarinsäure, Sinapinsäure,	<ul style="list-style-type: none"> <li>• weit verbreitet in Obst und Gemüse vor (die häufigsten hierbei sind die p-Coumarsäure, Ferulasäure, Kaffeesäure und Sinapinsäure) (BELITZ UND</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math>-Tocopherol hat auf Kaffeesäure einen schonenden Einfluss („Sparing-Effect“) auf die <math>\alpha</math>-Tocopherol-Konzentration, sowohl in einer <i>in-vivo</i> Studie mit Ratten, als auch in Phospholipiddoppel-</li> </ul>	Kaffeesäure ein etwas stärkeres Antioxidans als $\alpha$ -Tocopherol laut Redoxpotenzial. Allerdings muss für die Effizienz eines Antioxidans immer auch die Anzahl

Antioxidans	Vorkommen	Synergismus	Sonstiges
Vinylsyringol	GROSCH, 1992). <ul style="list-style-type: none"> <li>In Raps sind ca. 80% des Gesamtphenolgehaltes Sinapin, ein Cholinester der Sinapinsäure,</li> </ul>	schichten (TERAO ET AL., 1994; NARDINI ET AL., 1997). <ul style="list-style-type: none"> <li>Synergistische Wirkung von Kaffeesäure auf <math>\alpha</math>-Tocopherol (in humanen Erythrozytenmembranen</li> </ul>	freier Radikale zu der Konzentration des eingesetzten Antioxidans betrachtet werden. (LARANJINHA UND CADENAS, 1999) So
	wobei ungefähr 16% davon als freie Sinapinsäure vorliegen (SHAHIDI UND NACZK, 1992). <ul style="list-style-type: none"> <li>Vinylsyringol ist ein Decarboxylierungsprodukt der Sinapinsäure und entsteht bei hohen Temperaturen bei der Ölherstellung. Es ist das Hauptphenol in Roh-Rapsöl (VUORELA ET AL., 2003)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>und in Phosphatidylcholin-Liposomen) (LIAO UND YIN, 2000)</li> <li>Synergismus zwischen Ferulasäure und <math>\alpha</math>-Tocopherol in isolierten Membranen und intakten Zellen (TROMBINO ET AL., 2004)</li> <li>antagonistische Effekte für eine Hydroxybenzoesäure (Kaffeesäure, Rosmarinsäure) und <math>\alpha</math>-Tocopherol (in Emulsion aus Linolsäure mit dem Emulgator Tween 20) (PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003)</li> <li>Kaffeesäure regeneriert das <math>\alpha</math>-Tocopheroxyradikal an Low-density-Lipoproteinen (LDL) Grenzflächen und in LDL Partikeln, wobei ein Kaffeesäuresemichinon entsteht. Die strukturell sehr ähnliche p-Coumarsäure ist dazu nicht in der Lage (LARANJINHA ET AL., 1995).</li> </ul>	führte eine Kaffeesäure-Supplementierung zu einem Anstieg der $\alpha$ -Tocopherolkonzentration in Ratten und Menschen durch die Regenerierung des $\alpha$ -Tocopherolradikals durch die im Überschuss zum Radikal vorliegende Kaffeesäure (NARDINI ET AL., 1997; CARBONNEAU ET AL., 1997).
Hydroxybenzoesäuren (Syringasäure, Vanillinsäure)	Hydroxybenzoesäuren kommen meist als Ester in verschiedenen Obstarten vor (BELITZ UND GROSCH, 1992).		
Nichtphenolische antioxidative Substanzen: Liponsäure, Cystein, Gluthation, Methionin	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liponsäure kommt vorwiegend in Spinat, Broccoli und Tomaten sowie in Herz, Niere und Leber in Form von Lipoyllysin vor (LODGE ET AL., 1997).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Regenerative Eigenschaften von Liponsäure auf den Glutathion-Redoxzyklus (GSH/GSSG) (JOCELYN, 1967)</li> <li><math>\alpha</math>-Tocopherol mit Histidin in Linolsäure-Emulsion zeigte einen Synergismus (JOCELYN, 1967)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liponsäure ist ein Disulfid-Derivat der Oktanolsäure mit intramolekularer Disulfidbrücke in oxidierter Form.</li> <li>Methionin gehört zu den essentiellen Aminosäuren.</li> </ul>



Antioxidans	Vorkommen	Synergismus	Sonstiges
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aminosäuren kommen in Eiproteinen vor.</li> <li>• Methionin ist zu 2-4 % in tierischen und 1-2 % in pflanzlichen Eiproteinen vorhanden.</li> <li>• Auch Glutathion ist in tierischen und pflanzlichen Organismen sowie in Mikroorganismen verbreitet. (BELITZ UND GROSCH, 1992).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Der Mechanismus des Synergismus zwischen <math>\alpha</math>-Tocopherol und Aminosäuren ist noch nicht ausreichend untersucht (BRIMBERG ET AL., 2003).</li> <li>• Phenolische Antioxidantien verlangsamen den Übergang von der Induktionsphase zur exponentiellen Phase, dies beeinflussen Aminosäuren nicht. (BRIMBERG ET AL., 2003).</li> <li>• <math>\alpha</math>-Tocopherol mit Aminosäuren verlangsamt die Oxidation während der exponentiellen Phase (BRIMBERG ET AL., 2003).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•</li> </ul>

### 3. Material und Methoden

#### 3.1. Verwendete Chemikalien

Soweit nicht anders angegeben, waren alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel Standardartikel mit analytischer Qualität und wurden von speziellen Chemikalien herstellenden Unternehmen bezogen (Sigma-Aldrich Cooperation, St. Louis, MO (USA); Carl Roth, Karlsruhe (D); Merck, Darmstadt (D); APIN Chemicals, Oxon (UK); ACT Foods, Hannover (D)).  $\gamma$ -Oryzanol war eine freundliche Gabe der Firma Beiersdorf, Hamburg (D), und Carnosol wurde von Frau Prof. Schwarz bereitgestellt. Der Einsatz der Reagenzien erfolgte ohne weitere Aufreinigung.

#### 3.2. Zusammensetzung der Modellsysteme

Um den Einfluss verschiedener Matrices auf die antioxidative Wirksamkeit der eingesetzten Substanzen zu untersuchen, wurden unterschiedliche Modellsysteme für die Analysen eingesetzt. Die Auswahl der verwendeten Matrix umfasste zwei polare Systeme, die sich in ihrer Komplexität unterscheiden, sowie ein unpolares System.

- Polar 1: micellare Lösung (anionische Emulgator Natriumdodecylsulfat (SDS))
- Polar 2: Emulsion (anionische Emulgator Natriumdodecylsulfat (SDS))
- Unpolar: Öl

Für die Herstellung der einfachen polaren Matrix, der micellaren Lösung, wurde ein Natriumacetat-Puffer 0,2 M, pH 5,0 mit 30 mM SDS verwendet. Für die komplexe polare Matrix, die Emulsion (30 mM SDS, 10 % ROTG), und auch für die unpolare Matrix wurde gestripptes Rapsöl, d.h. aufgereinigte ROTG verwendet. Die Aufreinigung des kommerziell erhältlichen Rapsöls (Ölmühle Ditzingen, Deutschland) erfolgte mittels Adsorptionssäulenchromatographie nach LAMPI ET AL. (1992) zu einem reinen Triglyceridgemisch. Die Chromatographie erfolgte über Aluminiumoxid als stationäre Phase und n-Hexan als mobile Phase. Eine Kontrolle des Strippvorgangs erfolgte durch den Nachweis der Abwesenheit von  $\alpha$ -Tocopherol mittels HPLC-Methode. Für die Untersuchung der Redoxpotenziale wurden die ROTG aufgrund des Versuchsaufbaus und eines daraus resultierenden unüberwindbaren Gradienten zwischen Matrix und wässriger Messelektrode mit Acetonitril substituiert.

#### 3.3. Lipidoxidationsexperimente

Um die antioxidative Effizienz der ausgewählten Substanzen zu untersuchen, wurden 20 g der gewünschten Matrix in 100 mL gasdichte Schraubdeckelgläser eingewogen und dann mit den unterschiedlichen Antioxidantien in ethanolischer Lösung versetzt und homogenisiert. Während des gesamten Versuchs wurden die Proben, analog dem modifizierten Schaal-Oven Test, bei 40°C im Dunkeln gelagert. Das Fortschreiten der Oxidation wurde durch eine Kontrolle (2x/Woche) der Konzentration der primären (Eisenthiocyanatmethode - Dreifachbestimmung) und einer Kontrolle (1x/Woche) der sekundären Oxidationsprodukte (Propanal und Hexanal - Zweifachbestimmung)

verfolgt. Bei einigen Oxidationsexperimenten wurde außerdem der Abbau der zugesetzten Antioxidantien mittels HPLC-Analyse dokumentiert (Doppelbestimmung).

### 3.3.1. Bestimmung des Hydroperoxidgehaltes mittels Eisenthiocyanat-Methode

Da Eisen(II) durch anwesende Hydroperoxide zu Eisen(III) oxidiert wird, ist es möglich, dass das so entstandene Eisen(III) mit Thiocyanat einen roten Komplex bildet, welcher photometrisch (485 nm) vermessen werden kann. Für die Durchführung dieser Methode wurde die jeweilige Probe in ein Reagenzglas eingewogen und in Isopropanol gelöst. Jeder Probe wurden zunächst Ammoniumthiocyanatlösung (30 g/100 mL NH<sub>4</sub>SCN) und anschließend Eisen(II)-Lösung zugegeben (0,5 g/50 mL FeSO<sub>4</sub> \* 7 H<sub>2</sub>O + 0,4 g/50 mL BaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O + 3 mL HCl (25%)). Nach Lagerung für 30 min bei 60°C wurden die Proben abschließend gegen einen Lösungsmittelblindwert vermessen (DU 530, Life Science UV/VIS Spectrophotometer, Beckmann, Fullerton, CA, USA). Die Berechnung der Konzentration an Hydroperoxiden in der jeweiligen Probe erfolgte über die Berechnung der Konzentration an oxidiertem Eisen über eine Kalibrierung mit unterschiedlichen Eisen(III)-Konzentrationen ( $y = 0,036x + 0,309$ ). Aus der erhaltenen Konzentration von Eisen(III) ( $c_{Fe(III)}$ ) der eingewogenen Probenmenge ( $\omega$ ) und der molaren Masse von Eisen ( $M_{Fe} = 55,84 \text{ g/mol}$ ) kann der Gehalt an Hydroperoxiden (*HydrPOZ*) wie folgt berechnet werden:

$$(3-1) \quad \text{HydrPOZ}_{\text{Eisenthiocyanat}} \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{kg Öl}} \right] = \frac{c_{Fe(III)} \left[ \frac{\mu\text{g}}{5\text{mL}} \right]}{M_{Fe} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \omega \left[ \frac{\text{mg}}{5\text{mL}} \right]}$$

### 3.3.2. Bestimmung der sekundären Oxidationsprodukte Propanal und Hexanal mittels HSGC

Lipide, die zu einem Großteil Linol- und Linolensäure enthalten, bilden durch Oxidation die flüchtigen Indikatorsubstanzen Propanal und Hexanal. Die Entstehung dieser Substanzen während des Oxidationsprozesses kann mittels Headspace-Gaschromatographie (HP 7683 Headspacesampler, Agilent Systems 6890 Series) verfolgt werden. Hierfür wurde ca. 1 g der zu untersuchenden Probe in ein verschließbares 20 mL Probengefäß eingewogen und inkubiert. Ein Teil der Gasphase wurde dann in den Gaschromatographen injiziert.

**Tab. 3.1: Headspace und Gaschromatographie- (GC)-Bedingungen für die Bestimmung von Propanal und Hexanal**

Headspace Bedingungen		GC Bedingungen	
Ofentemperatur	70°C	Säule	DB 1,30 m x 1 µm (J&W)
Probenventil	90°C	Injektion	180°C
Transferlinie	100°C	Gas	Stickstoff, 1,6 mL/min
Vial Äquilibration	15 min	Split-Verhältnis	4:1
Vial Druckbeaufschlagung	0,15 min	Temperaturgradient	40°C/min für 5 min, 10°C/min bis 94°C für 7,6 min
Probenschleifenbefüllung	0,3 min	Laufzeit	18 min
Probenschleifen Äquilibration	0,05 min	Detektion	FID, 220°C
Probeninjektion	1,00 min		

Die Berechnung der in der Probe enthaltenen Konzentrationen erfolgte über die ermittelten Peakgrößen, die ins Verhältnis zu der entsprechenden Kalibrationskurve gesetzt wurden. In SDS-Emulsion war das für Propanal  $y = 13,785x + 9,7345$  und für Hexanal  $y = 2,2624x + 4,7124$ , bezogen auf die Ölphase, in ROTG für Propanal  $y = 1,1203x + 5,1692$  und für Hexanal  $y = 0,0214x + 7,5448$ .

### **3.3.3. Bestimmung des Abbaus von Antioxidantien mittels HPLC**

Der Abbau von  $\alpha$ -Tocopherol wurde während jedes Oxidationsversuches mittels HPLC-Analyse verfolgt, um den Einfluss des eingesetzten Synergisten auf den Abbau des  $\alpha$ -Tocopherols zu dokumentieren. Der parallel dazu verlaufende Abbau der eingesetzten Synergisten wurde ebenfalls mittels reversed phase HPLC-Analyse anhand der zwei Beispiel-Antioxidantien Kaffeesäure und Vanillinsäure untersucht. Eine mögliche regenerierende bzw. destruktive Wirkung konnte somit über den beschleunigten bzw. verzögerten Abbau des Synergisten bestätigt werden. Zusätzlich wurde die antioxidative Aktivität der verwendeten Substanzen mittels DPPH-Methode untersucht.

#### **3.3.3.1. Bestimmung des antioxidativen Potenzials mittels DPPH-Methode**

Die antioxidativen Potenziale der verwendeten Antioxidantien sind systemabhängig. Aus diesem Grund wurden sie mittels eines stabilen Radikals dem 1,1-diphenyl-2-picrylhydracylradikal (DPPH) in Ethanol bestimmt (BRAND-WILLIAMS ET AL., 1995, BONDET ET AL., 1997).

Dieses Radikal weist eine photometrisch nachweisbare violette Farbe mit einem Absorptionsmaximum bei 516 nm auf. Reagiert das freie Elektron des Radikals mit einem Wasserstoffatom des zu untersuchenden Antioxidans zu einem Elektronenpaar, verändert sich die Farbe. Durch Reduktion entsteht das gelbe DPPH-H. Diese Reaktion ist stöchiometrisch äquivalent zu der Anzahl der ausgetauschten Elektronen und kann daher mit Hilfe einer Kalibrationskurve zur Bestimmung der Anzahl reduzierter Radikale verwendet werden.

Für die Analyse wird ethanolischen DPPH-Stammlösung (0,1 mM) bei 516 nm photometrisch (DU 530, Life Science UV/VIS Spectrophotometer, Beckmann, Fullerton, CA, USA) vermessen. Nach Zugabe von Antioxidantienstammlösung und nach einer Reaktionszeit von 10 min wird erneut vermessen. Aus der Differenz der Extinktionen der Messungen vor und nach Zugabe des Antioxidans kann nun mit Hilfe der nachfolgenden Kalibrierfunktion ( $y = 1,83E-20x + 0,0188$ ) die Anzahl an reduzierten Radikalen berechnet werden, die für 10 mg des eingesetzten Analyten benötigt wurde (Dreifachbestimmung).

#### **3.3.3.2. Abbau von $\alpha$ -Tocopherol**

Für die Kontrolle des Abbaus der eingesetzten Antioxidantien wurden unterschiedliche HPLC (Agilent Series 1100)-Methoden verwendet.

**Tab. 3.2: Chromatographiebedingungen für die Bestimmung von  $\alpha$ -Tocopherol, a. mittels reversed-phase-HPLC und b. mittels normal-phase-HPLC**

a.	
Stationäre Phase	CC 250/4 NUCLEOSIL 100-5 C18
Vorsäule	CC 8/4 NUCLEOSIL 100-5 C18
Mobile Phase	A: 99,95 % Methanol + 0,05 % Ameisensäure
Eluentengradient	isokratisch
Flussrate	0,9 mL/min
Detektor	Fluoreszenzdetektor, Ex. 289 nm, Em. 331 nm
Retentionszeit	9,02 min
Injektionsvolumen	50 $\mu$ L
Säulentemperatur	20 °C (Agilent Series 1100)
b.	
Stationäre Phase	LiChrospher Si 100 (5 $\mu$ m)
Vorsäule	LiChrospher Si 100 (5 $\mu$ m)
Mobile Phase	A: 99 % n-Heptan + 1 % Isopropanol
Eluentengradient	isokratisch
Flussrate	1 mL/min
Detektor	Fluoreszenzdetektor, Ex. 290 nm, Em. 328 nm
Retentionszeit	ca. 5,3 min
Injektionsvolumen	20 $\mu$ L
Säulentemperatur	24 °C (Shimadzu)

**Tab. 3.3: Chromatographiebedingungen für die Bestimmung von Kaffeesäure (KS) und Vanillinsäure (VS)**

KS/VS																																																					
Stationäre Phase	CC 250/4 NUCLEOSIL 100-5 C18																																																				
Vorsäule	CC 8/4 NUCLEOSIL 100-5 C18																																																				
Mobile Phase	A: 90 % H <sub>2</sub> O + 9,99 % Methanol + 0,01 % Ameisensäure B: 99,95 % Methanol + 0,05 % Ameisensäure																																																				
Eluentengradient	<table border="1" style="display: inline-table; margin-right: 20px;"> <thead> <tr> <th>KS</th> <th>Zeit [min]</th> <th>%B</th> <th>Fluss</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>8,50</td><td>43</td><td>0,6</td></tr> <tr><td>2</td><td>10,50</td><td>70</td><td>0,7</td></tr> <tr><td>3</td><td>12,00</td><td>100</td><td>0,7</td></tr> <tr><td>4</td><td>16,50</td><td>100</td><td>0,7</td></tr> <tr><td>5</td><td>18,50</td><td>43</td><td>0,6</td></tr> <tr><td>6</td><td>25,00</td><td>43</td><td>0,6</td></tr> </tbody> </table> <table border="1" style="display: inline-table;"> <thead> <tr> <th>VS</th> <th>Zeit [min]</th> <th>%B</th> <th>Fluss</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>8,00</td><td>40</td><td>0,6</td></tr> <tr><td>2</td><td>10,50</td><td>100</td><td>0,7</td></tr> <tr><td>3</td><td>17,50</td><td>100</td><td>0,7</td></tr> <tr><td>4</td><td>19,50</td><td>40</td><td>0,6</td></tr> <tr><td>5</td><td>24,00</td><td>40</td><td>0,6</td></tr> </tbody> </table>	KS	Zeit [min]	%B	Fluss	1	8,50	43	0,6	2	10,50	70	0,7	3	12,00	100	0,7	4	16,50	100	0,7	5	18,50	43	0,6	6	25,00	43	0,6	VS	Zeit [min]	%B	Fluss	1	8,00	40	0,6	2	10,50	100	0,7	3	17,50	100	0,7	4	19,50	40	0,6	5	24,00	40	0,6
KS	Zeit [min]	%B	Fluss																																																		
1	8,50	43	0,6																																																		
2	10,50	70	0,7																																																		
3	12,00	100	0,7																																																		
4	16,50	100	0,7																																																		
5	18,50	43	0,6																																																		
6	25,00	43	0,6																																																		
VS	Zeit [min]	%B	Fluss																																																		
1	8,00	40	0,6																																																		
2	10,50	100	0,7																																																		
3	17,50	100	0,7																																																		
4	19,50	40	0,6																																																		
5	24,00	40	0,6																																																		
Retentionszeit	6,50 min <span style="float: right;">7,18 min</span>																																																				
Flussrate	0,6 mL/min																																																				
Detektor	Variabler Wellenlängendetektor, 250 nm																																																				
Injektionsvolumen	50 $\mu$ L																																																				
Säulentemperatur	20°C																																																				

Zum Teil konnten die Proben direkt injiziert werden und bedurften keiner weiteren Aufarbeitung. Für einige Untersuchungen musste dennoch ein Extraktionsschritt durchgeführt werden (

Tab. 3.4).

**Tab. 3.4: Extraktionsbedingungen für die Kontrolle des Abbaus der verwendeten Antioxidantien mittels HPLC**

Matrix	Analyt	Probeneinwaage [mg]	Lösungsmittel	Lösungsmittelmenge [ $\mu$ L]	Verdünnung
Öl	$\alpha$ -Tocopherol <sub>a</sub>	100	Methanol	900	/
	$\alpha$ -Tocopherol <sub>b</sub>	100	n-Heptan	400	/
	Micellare Lösung	$\alpha$ -Tocopherol <sub>a</sub>	200	Methanol	800
Öl	KS, VS	100	Methanol	900	1:1 mit H <sub>2</sub> O
		200	Methanol	800	1:1 mit H <sub>2</sub> O

Die Berechnung der in der Probe enthaltenen Antioxidantienkonzentration erfolgte mittels der entsprechenden Kalibriergeraden (Kaffeensäure:  $y = 78,901x + 16,845$ ; Vanillinsäure:  $y = 40,408x + 7,5943$ ;  $\alpha$ -Tocopherol (mittels reversed-phase-HPLC):  $y = 239,1x - 6,581$ ) und  $\alpha$ -Tocopherol (mittels normal-phase-HPLC): 1.  $y = 13892x - 2,1925$ ; 2.  $y = 12186x - 17,272$ ).

Die Wiederfindung der einzelnen Analyte war sehr unterschiedlich, wenn die Probe nach Verdünnung nicht direkt injiziert werden konnte, sondern extrahiert werden musste. Daher war sie in diesen Fällen mit in die Berechnung der Konzentration in der Probe einzubeziehen. Hierfür wurden 6 Proben mit definierter Ausgangskonzentration an Analyt hergestellt und vermessen. Die Wiederfindung (*WF*) ergab sich dann aus der eigentlichen Soll-Konzentration (*Konz.<sub>SOLL</sub>*) und der gemessenen Ist-Konzentration (*Konz.<sub>IST</sub>*):

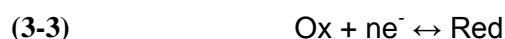
$$(3-2) \quad WF[\%] = \frac{Konz_{IST} [mol / L] \cdot 100}{Konz_{SOLL} [mol / L]}$$

**Tab. 3.5: Darstellung der Wiederfindung (WF) der Analyte Kaffeensäure und Vanillinsäure in ROTG und  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG bei einer Konzentration von 500  $\mu$ mol/kg ROTG**

Probe	Kaffeensäure		Vanillinsäure		$\alpha$ -Tocopherol	
	Gemessene Konzentration [ $\mu$ mol/L]	WF [%]	Gemessene Konzentration [ $\mu$ mol/L]	WF [%]	Gemessene Konzentration [ $\mu$ mol/L]	WF [%]
1	366,18	73,24	536,25	107,25	265,93	53,19
2	315,72	63,14	563,27	112,65	274,49	54,90
3	229,84	45,97	565,80	113,16	262,81	52,56
4	287,05	57,41	545,95	109,19	281,52	56,30
5	324,21	64,84	559,22	111,84	241,57	48,31
6	293,16	58,63	540,71	108,14	273,77	54,75
Durchschnitt		60,54		110,37		53,34

### 3.3.4. Bestimmung des Redoxpotenzials

Die in dieser Arbeit verwendeten potentiostatischen Methoden beruhen auf der Untersuchung des Ladungsaustausches an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Lösung und basieren somit auf dynamischen Situationen. Die resultierende Spannung wird gemessen und kann ins Verhältnis zu der Konzentration des Analyten gesetzt werden. Mit Hilfe des gemessenen Potenzials können Aussagen über die Kraft gemacht werden, mit der die Substanz ein Elektron aufnehmen oder abgeben kann (WANG, 2006).



*Ox* und *Red* stellen die oxidierte und die reduzierte Form des Redoxpaares dar und *n* die Anzahl ausgetauschter Elektronen. Diese Reaktion wird bei einem Potenzial ablaufen, bei dem der Elektronentransfer thermodynamisch oder kinetisch begünstigt wird. Für solche Systeme gilt die Nernst-Gleichung, über die z.B. das Standardpotenzial oder die Konzentration des Analyten berechnet werden kann.

$$(3-4) \quad \begin{aligned} E &= E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \ln \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} \\ &= E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \end{aligned}$$

*a* = Aktivität

*v<sub>i</sub>* = -*v* Edukte; +*v* Produkte

*c<sub>ox/red</sub>* = Konzentration der oxidierten bzw. der reduzierten Substanz in der Lösung

*E* = Elektrodenpotenzial

*E<sup>0</sup>* = Standardpotenzial für die Redoxreaktion

*R* = universelle Gaskonstante [8,314 1/(K\**mol*)]

*T* = Temperatur in Kelvin [K]

*n* = Zahl der ausgetauschten Elektronen

*F* = Faraday-Konstante [96,487 C]

Aus der Messung resultiert ein Strom-Potenzial-Diagramm, ein Voltammogramm (WANG, 2006). In der vorliegenden Arbeit wird sowohl die Differenz-Puls-Voltammetrie als auch die Cyclovoltammetrie verwendet, zwei unterschiedliche Verfahren der Spannungsanlegung.

### 3.3.4.1. Differenz-Puls-Voltammetrie / Cyclovoltammetrie

Da die Messungen in unterschiedlichen Systemen durchgeführt wurden, mussten zwei verschiedene Versuchsaufbauten verwendet werden.

Für Potenzialmessungen in ROTG konnte auf der Unlöslichkeit in ROTG kein geeignetes Leitsalz gefunden werden. Stattdessen wurden die Messungen in Acetonitril durchgeführt. Acetonitril wurde aufgrund seiner eigenen Stabilität gegenüber Redoxreaktionen ausgewählt. Die Probenvorbereitungen und die Messungen wurden vollständig unter Argonatmosphäre durchgeführt, um den Einfluss von Luftsauerstoff zu verhindern (Glovebox MBRAUN UniLab (D)). Ein Dreielektroden-Potentiostat/Galvanostat (EG&G Princeton Applied Research, Model 273 A (IRL)) wurde zusammen mit einer Platinknopf-Arbeits Elektrode (Metrohm, Pt 6.0301...100, (CH)), einer Platinstab-Gegenelektrode und einer Silberstabreferenzelektrode als Messeinheit verwendet. Als interner Standard diente Ferrocen (+641 mV vs. NWE) (CONNELLY UND GEIGER, 1996; LINDE, 2006). Die vermessenen Proben enthielten 1 mM Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ([TBA][FP6]) als Leitsalz und 1 mM des Analyten. Zur Referenzierung diente Ferrocen in einer Konzentration von 1 mM. Die weiteren Messeinstellungen werden in

Tab. 3.6 aufgeführt.

Die Auswertung der Potenziale erfolgte mit dem Programm EG&G Princeton Applied Research (Model 270/250 Research Electrochemistry Software 4.30, Copyright 1996, EG&G Instruments Inc., (IRL)).

**Tab. 3.6: Geräteparameter zur Messung von Differenz-Puls-Voltammogrammen (DPV) und Cyclovoltammogrammen (CV) in Acetonitril**

	DPV	CV
Äquilibrierungszeit	15 s	15 s
Startpotenzial	-1,8 V	-1,0 V
Endpotenzial	2,3 V	2,0 V
Pulshöhe	50 mV	/
Scanrate	20 mV/s	80 mV/s
Scan Inkrement	2 mV	4 mV
Schritte / Drop Zeit	100 ms	/
Pulsweite	50 ms	/
Schritt Zeit	/	50 ms
Anzahl der Zyklen	/	3

Die Messungen in den polaren Matrices - micellare Lösung, Emulsion und Ethanol/Puffer - konnten gegen eine Silber/Silberchlorid-Schliffelektrode (0,197 V vs. NWE) (Metrohm, 6.0726.100, (CH)) referenziert werden und erforderten somit keinen internen Standard. Als Messelektrode wurde eine Mikro-Platin-Scheibenelektrode (Metrohm, (CH)) und als Gegenelektrode ein Platinstab verwendet. Der zugesetzte Emulgator SDS und das Puffersalz Natriumacetat dienten bei den Messungen gleichzeitig auch als Leitsalz. Die Messungen erfolgten mittels eines Autolab Potentiostaten/Galvanostaten (PG STAT 30, Metrohm, (CH)) und eines 663 VA Standes mit Messeinheit (Metrohm, (CH)) unter Stickstoff. Als Software wurde das 757 VA Computrace Programm von Metrohm verwendet. Die Lösung enthielt eine Konzentration von SDS und 1 mM Analyt. Um störenden Sauerstoff zu vertreiben, wurden zunächst 5 min Stickstoff in 15 mL Matrix eingeleitet, anschließend wurde diese Lösung mit Stickstoff belegt. Die Messung erfolgte dann an einer ruhenden Lösung. Weitere Messeinstellungen sind der Tab. 3.7 zu entnehmen. Die Auswertung der Potenziale erfolgte ebenfalls mit dem Programm 757 VA Computrace (Version 1,0, Metrohm, (CH)).

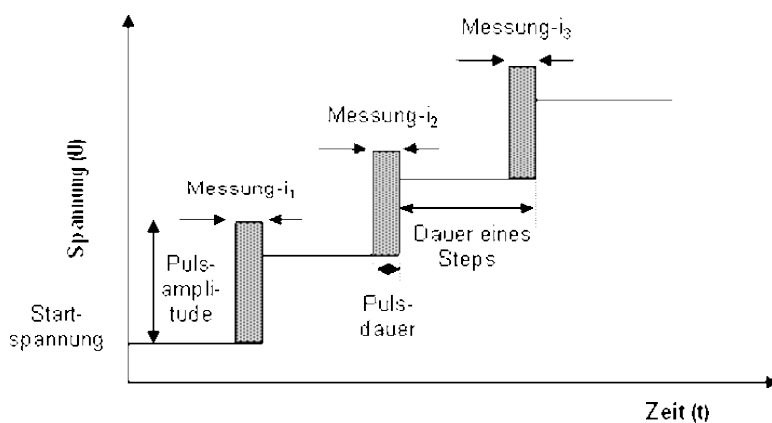
**Tab. 3.7: Geräteparameter zur Messung von Differenz-Puls-Voltammogrammen (DPV) und Cyclovoltammogrammen (CV) in Acetonitril**

	DPV	CV
Initiale Gaseinleitung (N <sub>2</sub> )	300 s	300 s
Äquilibrierungszeit	10 s	10 s
Startpotenzial	-1,2 V	-1,2 V
Endpotenzial	2,2 V	1,3 V
Spannungsschritte	0,005 V	0,005 V
Pulsamplitude	0,05 V	/
Pulszeit	0,04 s	/
Spannungsschrittzeit	0,4 s	/
Rate der Durchläufe	0,0125 V/s	0,1 V/s
Anzahl der Durchläufe	/	1 bis 10

#### **3.3.4.1.1. Differenz-Puls-Voltammetrie**

In der Differenz-Puls-Voltammetrie werden Pulse mit festgelegter Stärke – überlagernd, auf einer linearen Spannungsrampe – an die Arbeitselektrode angelegt (Abb. 3.1).



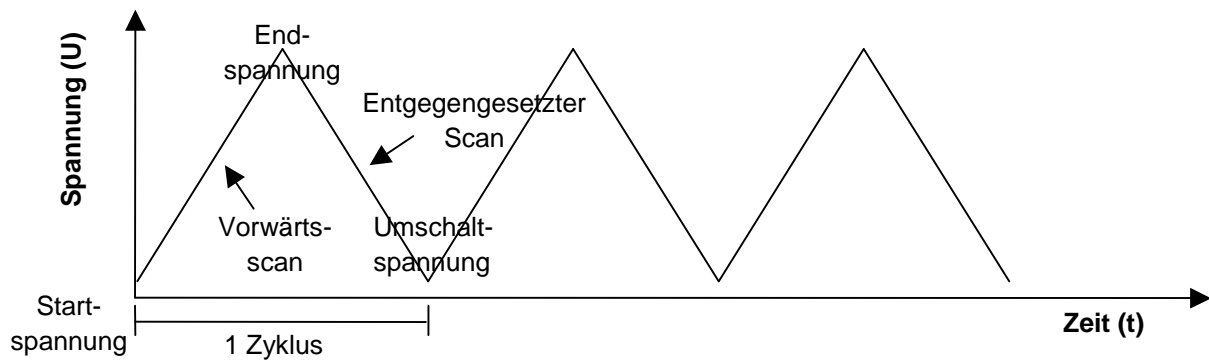


**Abb. 3.1: Spannungsrampe der an die Arbeitselektrode angelegten Spannung bei der Differenz-Puls-Voltammetrie, modifiziert nach WANG (2006)**

Bei Erreichen des Zersetzungspotenzials des Analyten wird dieser oxidiert. Ist diese Spannung erreicht, werden zunächst die Analytmoleküle der Doppelschicht der inneren Helmholtzschicht oxidiert. Nach einem Puls können dann Moleküle in die Doppelschicht für den nächsten Puls nachrücken. Ist eine Spannung erreicht, bei der schon die Grundspannung genügt, um das Antioxidans zu oxidieren, resultiert durch den zusätzlichen Puls kein weiterer Anstieg des Stroms. Das resultierende Differential-Puls-Voltammogramm zeigt einen Spannungspik, dessen Höhe direkt proportional zu der Konzentration des korrespondierenden Analyten ist. Das erhaltene Peakpotenzial dient zur Bestimmung des polarographischen Halbwellenpotenzials. Die Wahl der Pulsrate und der Scanrate des Potenzials bedingt eine Beziehung zwischen Sensitivität, Auflösungsvermögen und Geschwindigkeit. So resultieren z.B. größere Pulsamplituden in größeren und breiteren Peaks. (WANG, 2006).

### 3.3.4.1.2. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ermöglicht eine schnelle Bestimmung der Lage des Redoxpotenzials einer elektroaktiven Verbindung und eine leichte Einschätzung des Effektes der Matrix auf den Redoxprozess. Bei der Cyclovoltammetrie wird eine Gleichspannungsrampe mit hoher Spannungsänderungsgeschwindigkeit zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegt, wobei Ausgangs und Endpotenzial gleich sind.



**Abb. 3.2: Spannungsrampe der an die Arbeitselektrode angelegten Spannung bei der Cyclovoltammetrie, nach WANG (2006)**

Während des Spannungsdurchlaufs misst der Potentiostat die resultierende Stromstärke. Erhalten wird ein Cyclovoltammogramm. Der resultierende Strom ist direkt proportional zu der Konzentration des Analyten und steigt mit der Wurzel der Scan-Rate an. Die Position der Peaks auf der Spannungsachse steht in direkter Beziehung zu dem formalen Potenzial des Redoxprozesses. Das formale Potenzial für ein reversibles Paar liegt in der Mitte zwischen dem Potenzialpeak in Reduktionsrichtung  $E_p^{red}$  und dem Potenzialpeak in Oxidationsrichtung  $E_p^{ox}$ .

Aus theoretischen Überlegungen von NICHOLSON UND SHAIN (1964) weisen reversible Systeme eine Potenzialdifferenz von 58 mV bei 25°C und einem Einelektronenübergang auf. Systeme mit Differenzen bis zu 130 mV gelten als quasi-reversibel, größere Differenzen weisen auf irreversible Systeme hin.

Die auf diese Weise bestimmten Halbwellenpotenziale sollten vergleichbar mit denen bei der Differenz-Puls-Voltammetrie bestimmten Potenzialen sein.

### 3.3.5. Statistische Auswertung

Die erhaltenen Ergebnisse wurden mittels einer einfaktoriellen ANOVA (Analysis of Variance) (MILLER, 1996) statistisch ausgewertet. Anschließend folgte ein Mehrfachvergleich der Mittelwerte aus den durchgeführten Dreifachbestimmungen nach Bonferoni mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % (Signifikanzniveau  $p \leq 0,05$ ). Hierfür wurde die Software SPSS (Version 11.5) verwendet. Ergebnisse mit signifikanten Unterschieden wurden mit unterschiedlichen Buchstaben an den Probenbalken markiert.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Bestimmung der antioxidativen Potenziale der phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien

Das antioxidative Potenzial der untersuchten Verbindungen wurde mittels des stabilen Radikals DPPH zur Bestimmung der radikalreduzierenden Eigenschaften untersucht.

In Abb. 8.19 sind die radikalreduzierenden Eigenschaften der vermessenen Substanzen im Vergleich zu den Tocopherol-Derivaten dargestellt. Die Substanzgruppe mit der höchsten Aktivität stellen die Gallate dar, wobei die radikalreduzierende Eigenschaft nicht von der Länge der Seitenkette abhängig ist (Gallussäure > Methylgallat > Octylgallat > Ethylgallat > Propylgallat). Die radikalreduzierenden Eigenschaften der Gallate liegen in einem Bereich von  $3,0 \cdot 10^{27}$  bis  $13,4 \cdot 10^{27}$  reduzierte DPPH-Moleküle pro mol/L. Es schließen sich die Flavonoide Kaempferol mit  $15,9 \cdot 10^{27}$  und Quercetin mit  $9,5 \cdot 10^{27}$  reduzierter DPPH-Moleküle pro mol/L an. Catechin zeigt nur eine sehr geringe Aktivität. Verbindungen mit einer radikalreduzierenden Eigenschaft, die ähnlich denen der Tocopherole also zwischen  $3,6$  bis  $5,0 \cdot 10^{27}$  reduzierte DPPH-Moleküle mol/L liegen, sind in der Gruppe der synthetischen Antioxidantien, der Diterpendiphenole, der Hydroxyzimtsäuren und der Hydroxybenzoesäuren zu finden. Eine Ausnahme stellt Kaempferol dar, was  $15,9 \cdot 10^{27}$  DPPH-Moleküle pro mol/L reduzieren kann. Geringes antioxidatives Potenzial weisen die Verbindungen Hydrochinon, Catechin, Ascorbylpalmitat, Ascorbinsäure, TBHQ fast alle Pflanzenphenole (mit Ausnahme von Oleuropein und gamma-Oryzanol), p-Coumarsäure, Isoferulasäure und Vanillinsäure auf. Die nichtphenolische Verbindung Liponsäure reduzierte  $2,6 \cdot 10^{26}$  DPPH-Moleküle pro mol/L.

### 4.2. Redoxpotenziale von unterschiedlichen Antioxidantien in Acetonitril mittels Differenz-Puls-Voltammetrie

Zur Identifizierung potenzieller Synergisten zu  $\alpha$ -Tocopherol wurden die Redoxpotenziale von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien bestimmt. Auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeiten der zu untersuchenden Substanzen wurden diese in vier verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungen vermessen und die erhaltenen Potenziale der Substanzen untereinander verglichen. Das mittels Differenz-Puls-Voltammetrie (DPV) vermessene Halbwellenpotenzial der einzelnen Substanz unterschied sich deutlich in den unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Eine Bestimmung der Redoxpotenziale in ROTG ist wegen der Unlöslichkeit des notwendigen Leitsalzes in diesem Medium nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die Messungen in dem unpolaren Medium Acetonitril durchgeführt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Substanzen zur Auswertung der Halbwellenpotenziale in folgende Gruppen eingeteilt: Tocopherole, synthetische Antioxidantien, Gallate, Flavonoide, Ascorbinsäurederivate, Pflanzenphenole, Diterpendiphenole, Hydroxyzimtsäuren und deren Ester sowie Hydroxybenzoesäuren und nichtphenolische antioxidative Substanzen.

In Acetonitril zeigten alle Tocopherole negative Halbwellenpotenziale, wobei mit zunehmender Anzahl von Methylgruppen am aromatischen Ring die Halbwellenpotenziale negativer wurden:  $\alpha$ -Tocopherol (drei Methylgruppen, -181 mV gegen NWE) >  $\beta$ -Tocopherol (zwei Methylgruppen, -135 mV gegen NWE)  $\approx$   $\gamma$ -Tocopherol (zwei Methylgruppen, -125 mV gegen NWE) >  $\delta$ -Tocopherol (eine

Methylgruppe, -50 mV gegen NWE). Trolox reiht sich mit -83 mV zwischen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tocopherol ein (Abb. 8.1). Innerhalb dieser Gruppe (Ausnahme: Trolox) führte eine geringere Zahl an Hydroxygruppen zu einer positiven Potenzialverschiebung.

#### **4.2.1. Differenz-Puls-Voltammetrie in unterschiedlichen Matrices – Auswahl der potentiellen Synergisten**

Um die unterschiedlichen Analyte untereinander vergleichen zu können, wurden ihre Halbwellenpotenziale nicht nur in Acetonitril, sondern auch in micellarer Lösung, in Emulsion und in Ethanol/Puffer vermessen. Hierbei wurde deutlich, dass sich die in unterschiedlichen Matrices gemessenen Potenziale stark unterscheiden (Tab. 8.1).

Es zeigt sich, dass in Acetonitril die Halbwellenpotenziale aller Tocopherole wesentlich unterhalb der Potenziale der anderen untersuchten Verbindungen liegen. Es wird deutlich, dass unterschiedliche Strukturmerkmale unterschiedliche Spannungsbereiche besetzten (dargestellt in Acetonitril): Tocopherol-Derivate (-181 mV bis -83 mV) < Vinylsyringol (-9 mV) < Ascorbigen (37 mV) < Liponsäure = Carnosolsäure (55 mV) < (synthetische Antioxidantien (57 mV bis 171 mV, Ausnahme Butylhydroxyanisol) < Flavonoide (181 mV bis 781 mV)  $\leq$  Hydroxyzimtsäuren = Carnosol (243 mV bis 457 mV)  $\leq$  Gallate (403 mV bis 443 mV)  $\leq$  Pflanzenphenole (177 mV bis 491 mV, Ausnahme Ascorbigen)  $\leq$  Hydroxybenzoesäure (437 mV bis 583 mV) < Ascorbylpalmitat (581 mV).

Den Halbwellenpotenzialen der Tocopherole am nächsten kommen somit das Sinapinsäure-Derivat Vinylsyringol und das Pflanzenphenol Ascorbigen.

Da keine Substanz gefunden werden konnte, die ein ähnlich niedriges Halbwellenpotenzial wie  $\alpha$ -Tocopherol aufwies, wurden die gemessenen Verbindungen mit den geringsten Halbwellenpotenzialen als potenzielle Synergisten ausgewählt. Für die Auswahl wurden die Halbwellenpotenziale, gemessen in Acetonitril, herangezogen, da hier im Gegensatz zu micellaren Lösungen und Emulsionen auch  $\alpha$ -Tocopherol vermessen werden konnte. Ausgewählt wurden die Substanzen Vinylsyringol (-9 mV), Ascorbigen (37 mV), Carnosolsäure (55 mV), Liponsäure (55 mV) und BHA (57 mV). Verbindungen, die ein ähnliches Halbwellenpotenzial  $E_{1/2}$  (Acetonitril) von Kaffeesäure (243 mV) aufwiesen, waren Catechin (297 mV), Kaempferol (255 mV) und Sinapinsäure (259 mV). Substanzen mit einem ähnlichen Halbwellenpotenziale  $E_{1/2}$  (Acetonitril) von Ascorbinsäure/Ascorbylpalmitat (581 mV), waren Rosmarinsäure (-403 / 457 mV), Vanillinsäure (583 mV), Tyrosol (487 mV) und Genistein (781 mV). Zusätzlich wurde Oleuropein (48 mV) ausgewählt, da es in Emulsion das gleiche Halbwellenpotenzial  $E_{1/2}$  (Acetonitril) aufweist wie Ascorbinsäure. Ein ebenfalls ähnliches Potenzial  $E_{1/2}$  (Acetonitril) wies Quercetin mit 68 mV in Emulsion auf.

#### **4.2.2. Redoxpotenziale verschiedener Antioxidantien in Acetonitril gemessen mittels Cyclovoltammetrie**

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie ist es möglich zu untersuchen, ob ein Antioxidans in einem bestimmten System durch einen Synergisten regeneriert werden kann. Ein Antioxidans, das durch Lipidoxidationsprodukte oxidiert wird (Oxidationspotenzial), kann so anschließend durch ein weiteres regenerierendes Antioxidans wieder reduziert werden (Reduktionspotenzial) und erneut in den

Lipidoxidationsprozess eingreifen. An Hand des Cyclovoltammogramms von  $\alpha$ -Tocopherol in Acetonitril soll die Auswertung aller gemessenen Voltammogramme beispielhaft erläutert werden. Es wird ein anodischer Scan, (Potenzialvorschub in anodische Richtung) zur Oxidation des gelösten Analyten angelegt, der resultierende Strom wird gemessen. Es werden zunächst in positiver Spannungsrichtung mehrere kleine und ein starkes Signal, das Oxidationspotenzial von  $\alpha$ -Tocopherol in Acetonitril, erhalten. Die kleinen Signale beruhen auf Verunreinigungen in der verwendeten Substanz ( $\alpha$ -Tocopherol 95%). In Acetonitril hat  $\alpha$ -Tocopherol ein Oxidationspotenzial von 521 mV gegen Ferrocen (größter Peak). In negativer Spannungsrichtung resultieren wiederum mehrere Signale. Das bei 415 mV markierte Signal zeigt das Reduktionspotenzial von  $\alpha$ -Tocopherol (ermittelt über Größe und Entfernung zum Oxidationspeak). Die weiteren Signale zeigen die Reduktionspotenziale der Verunreinigungen an (Abb. 8.21).

Aus theoretischen Überlegungen von NICHOLSON UND SHAIN (1967) weisen reversible Systeme einen Potenzialunterschied von 58 mV bei 25 °C für einen Einelektronenübergang auf. Systeme mit Differenzen bis zu 130 mV gelten als quasi-reversibel, größere Differenzen weisen auf irreversible Systeme hin.

Die Potenzialdifferenz zwischen Reduktions- und Oxidationspotenzial  $\Delta E$  beträgt 106 mV. Das bedeutet für  $\alpha$ -Tocopherol, dass es unter den gewählten experimentellen Bedingungen ((Elektrolyt: Acetonitril/[TBA][PF<sub>6</sub>], Arbeitselektrode: Platin) quasi-reversibel in Acetonitril reagiert. Aus dem Cyclovoltammogramm lässt sich das Halbwellenpotenzial wie folgt berechnen  $E_{1/2} = (106 \text{ mV}/2) + 415 \text{ mV} = 468 \text{ mV}$  in Acetonitril (Abb. 8.21).

Als Beispiel für ein total irreversibles System sei das Cyclovoltammogramm von Kaffeesäure in Acetonitril genannt. Es zeigt nur das Oxidationspotenzial von 966 mV in positiver Spannungsrichtung, in negativer Spannungsrichtung resultiert aber kein Reduktionspeak, d.h. Kaffeesäure reagiert irreversibel in Acetonitril (Abb. 8.22).

In den im Anhang aufgeführten Tabellen sind die Oxidationspotenziale  $E_p^{\text{ox}}$ , die Reduktionspotenziale  $E_p^{\text{red}}$ , das resultierende Halbwellenpotenzial  $E_{1/2}$  sowie die Potenzialdifferenz  $\Delta E$  und die Reversibilität aller vermessenen Substanzen in Acetonitril Tab. 8.2, in micellarer Lösung Tab. 8.3, in Emulsion Tab. 8.4 und in Ethanol/Puffer Tab. 8.5 angegeben.

Aus Tab. 8.2 ist zu erkennen, dass in Acetonitril alle Tocopherolderivate (nicht Trolox) sowohl Reduktions-, als auch Oxidationspotenziale aufweisen. Da diese mit Differenzen von 96 bis 120 mV bei einer Annahme von Einelektronenübergängen ein  $\Delta E$  unterhalb von 130 mV aufweisen, reagieren die Tocopherole in Acetonitril quasi-reversibel. Auch Liponsäure weist sowohl Reduktions- als auch Oxidationspotenziale auf. Da die Differenz  $\Delta E$  allerdings bei 164 mV liegt, sollte es irreversibel in Acetonitril reagieren. In Acetonitril reagieren folglich nur die vier Tocopherol-Derivate reversibel.

In micellarer Lösung und in Emulsionen reagieren mit der Ausnahme von Ethoxyquin, alle Substanzen irreversibel. Ethoxyquin (Tab. 8.3, Tab. 8.4) zeigte in beiden Systemen mit einer Differenz  $\Delta E$  von 55 bzw. 60 mV ein quasi-reversibles Verhalten in micellarer Lösung bzw. Emulsion. Für die Tocopherole (mit Ausnahme von Trolox), Ascorbylpalmitat, Vinylsyringol, Oleuropein,  $\gamma$ -Oryzanol, Carnosol und die Aminosäuren konnten für micellare Lösung keine auswertbaren Daten erzielt werden, da sie entweder in der Matrix nicht löslich waren, oder keine Potenziale gemessen werden konnten. Die gilt ebenfalls für die Tocopherole (mit Ausnahme von Trolox), Ascorbylpalmitat, Vinylsyringol,

Butylhydroxytoluol, Catechin Oleuropein,  $\gamma$ -Oryzanol, Carnosol, Carnosolsäure und die Aminosäuren Cystein und Glutathion in Emulsionen.

Da die Tocopherole nur in Acetonitril, nicht aber in wässrigen Systemen vermessen und somit nicht direkt mit Ascorbinsäure verglichen werden konnten, wurde als viertes System Ethanol/Puffer eingeführt. In dieser Matrix sind sowohl lipophile als auch hydrophile Substanzen löslich. Die Polarität von Ethanol/Puffer ähnelt der Emulgatorphase, in der die Tocopherole solubilisiert sind. In dem Ethanol/Puffer-System konnte  $\alpha$ -Tocopherol, nicht aber seine Derivate, mit einer Potenzialdifferenz  $\Delta E$  von 131 mV als quasi-reversibel nachgewiesen werden. Alle anderen Substanzen, auch wenn sie Reduktions- und Oxidationspotenzial aufwiesen, zeigten ein irreversibles Verhalten.

### **4.3. Interaktionen von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien mit $\alpha$ -Tocopherol in verschiedenen lipidhaltigen Modellsystemen**

Anhand der gemessenen Redoxpotenziale wurden potenzielle Synergisten zu  $\alpha$ -Tocopherol ausgewählt. Anschließend sollten diese in Oxidationstests in verschiedenen lipidhaltigen Modellsystemen überprüft werden. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Matrices verwendet: zum einen ein unpolares System (ROTG) und zum anderen ein polares System (eine 0,33 molare SDS-Emulsion mit 10 % ROTG in Natriumacetat-Puffer pH 5,0). Zu diesen Systemen wurde  $\alpha$ -Tocopherol in zwei Konzentrationen zugegeben 25  $\mu\text{mol/kg}$  Öl und 500  $\mu\text{mol/kg}$  Öl (eine in Rapsöl übliche Konzentration). Die potenziellen Synergisten wurden in vier unterschiedlichen Konzentrationen von 50, 125, 250 und 500  $\mu\text{mol/kg}$  Öl eingesetzt. Die Beobachtung des Oxidationsverlaufs erfolgte über die Bestimmung der primären Oxidationsprodukte (Hydroperoxide), über die Bestimmung der sekundären Oxidationsprodukte (Propanal und Hexanal) sowie über den Abbau von  $\alpha$ -Tocopherol und von Synergisten.

#### **4.3.1. Interaktionen phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien mit $\alpha$ -Tocopherol in ROTG**

Als phenolische und nicht-phenolische Substanzen wurden Ascorbigen, Butylhydroxyanisol, Carnosolsäure, Catechin, Genistein, Kaempferol, Kaffeesäure, Liponsäure, Oleuropein, Quercetin, Rosmarinsäure, Sinapinsäure, Tyrosol, Vanillinsäure und Vinylsyringol in Konzentrationen von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG getestet. Die Antioxidantien wurden ROTG in Abwesenheit und Anwesenheit von  $\alpha$ -Tocopherol (25 und 500  $\mu\text{mol/kg}$ ) zugesetzt.

Zur Überprüfung der folgenden Hypothese (PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003) wurde die antioxidative Wirkung von diesen phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien bestimmt:

Die Untersuchung der inhibierenden Wirkung einer Substanz spielt eine wichtige Rolle bei der Identifizierung von Synergisten zu  $\alpha$ -Tocopherol. Der Einsatz einer Substanz zusätzlich zu  $\alpha$ -Tocopherol ist nur dann sinnvoll, wenn sie eine geringere antioxidative Wirkung aufweist als  $\alpha$ -Tocopherol, denn nur dann kann durch eine Interaktion ein Synergismus entstehen. Wird also ein stärkeres Antioxidans durch ein schwächeres regeneriert, bleibt die Wirkung des stärkeren länger

erhalten. Wird aber ein schwächeres Antioxidans durch ein stärkeres regeneriert, geht die Wirkung des stärkeren Antioxidans durch die Regeneration verloren, und nur die antioxidative Wirkung des schwächeren Antioxidans bleibt für die Inhibierung der Lipidoxidation erhalten.

Der Zeitpunkt der Oxidation zur Berechnung der Inhibierungen der einzelnen Antioxidantien wurde so gewählt, dass die Oxidation möglichst fortgeschritten war, sich aber noch alle der zu untersuchenden Proben in der Induktionsphase befanden. Anhand der in ROTG berechneten Inhibierungen der Hydroperoxide, Propanal und Hexanal nach 10 Tagen Oxidation – in Abb. 8.23 dargestellt für eine Antioxidantien-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG - ist deutlich zu erkennen, dass die Substanzen Ascorbigen, Liponsäure, Tyrosol und Vanillinsäure in ROTG keine starke inhibierende Wirkung zeigten. Sie lag bei allen Substanzen unter 30 % in Bezug auf die Hydroperoxidbildung in der Kontrollprobe. Bei den sekundären Oxidationsprodukten zeigte sich für Genistein, Liponsäure und Vanillinsäure eine prooxidierende Wirkung. Tyrosol verursachte nur eine geringfügige Inhibierung von primären Oxidationsprodukten, hingegen wurde die Bildung sekundärer Oxidationsprodukte stark inhibiert. Genistein und Kaempferol zeigten mittlere inhibierende Wirkung bei der Entstehung von Hydroperoxiden, keine oder nur kaum eine Wirkung für Propanal, aber sehr ausgeprägte inhibierende Wirkung bei der Entstehung von Hexanal. Alle anderen Substanzen zeigten ähnliche antioxidative Wirkungen wie  $\alpha$ -Tocopherol (Abb. 8.23).

#### **4.3.2. Konzentrationsabhängige Inhibierungen von phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in ROTG**

Da die inhibierende Wirkung der Substanzen konzentrationsabhängig sein kann, wurden weitere Konzentrationen in einem Bereich von 50, 125, 250 und 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG ausgetestet (Tab. 8.6). Es zeigte sich, dass mit Ausnahme von Tyrosol eine steigende Konzentration eine steigende inhibierende Wirkung bei der Entstehung von Hydroperoxiden mit sich brachte. Bei Tyrosol war die inhibierende Wirkung bei allen Konzentrationen gleichbleibend.

Die Inhibierung von sekundären Oxidationsprodukten zeigte in den meisten Fällen keine konzentrationsabhängige Wirkung, aber eine 100 %ige Inhibierung. Im Fall Kaempferol war jedoch ein prooxidativer Effekt in geringen Konzentrationen zu erkennen, während höhere Konzentrationen zu einer Wirkungsumkehr führten. Für Genistein und Liponsäure kehrte sich dieses Bild um, hier war die Inhibierung stärker bei geringen Substanz-Konzentrationen und wurde geringer mit steigender Konzentration. Für Vanillinsäure war bei der Inhibierung der Bildung sekundärer Oxidationsprodukte kein Trend zu erkennen.

$\alpha$ -Tocopherol zeigte in geringer Konzentration eine stärkere Inhibierung der Hydroperoxide im Vergleich zu einer hohen Konzentration. Bei der Inhibierung sekundärer Oxidationsprodukte zeigten allerdings die Proben mit einer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG den größeren Effekt.

Geringere antioxidative Wirkung als  $\alpha$ -Tocopherol (bezogen auf beide Konzentrationen) zeigten: Ascorbigen, Butylhydroxyanisol (nur in geringer Konzentration), Genistein, Kaempferol, Liponsäure, Oleuropein (nicht in höchster Konzentration), Sinapinsäure (nur in geringen Konzentrationen), Tyrosol, Vanillinsäure und Vinylsyringol (nur in niedriger Konzentration).

### 4.3.3. Interaktionen von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in ROTG

#### 4.3.3.1. Interaktion von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in ROTG bei einer POZ von 5

Exemplarisch wird hier die konzentrationsabhängige Interaktion von unterschiedlichen Konzentrationen an Ascorbigen (50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG) mit  $\alpha$ -Tocopherol (25 und 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG) in ROTG in einem Balkendiagramm dargestellt. Gezeigt wird die Lagerdauer bei 40 °C im Dunkeln, die von den unterschiedlichen Proben bis zum Erreichen einer POZ von 5 benötigt wurde. Eine additive Wirkung ergäbe sich, wäre die gemessene Wirkung von Ascorbigen in Kombination mit  $\alpha$ -Tocopherol genauso groß wie die berechnete Summe aus den Einzelwirkungen der beiden Antioxidantien. Ein Synergismus ergäbe sich, wäre die reale Wirkung der Kombination größer als die berechnete Wirkung. In Abb. 4.1 ist ein Antagonismus für eine Konzentration von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG  $\alpha$ -Tocopherol mit allen Konzentrationen an Ascorbigen von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG zu erkennen, da die reale Wirkung der Kombination der beiden Antioxidantien immer niedriger war als die berechnete Summe der Einzelwirkungen der Antioxidantien. Ascorbigen alleine war in allen gewählten Konzentrationen ein wesentlich schwächeres Antioxidans in ROTG als  $\alpha$ -Tocopherol.

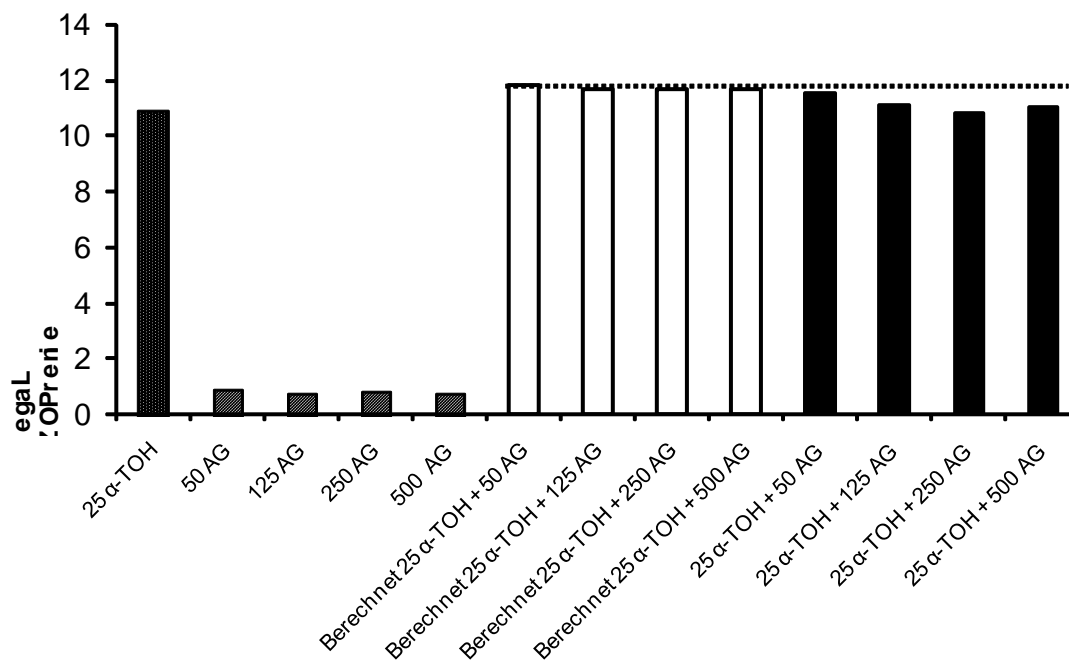
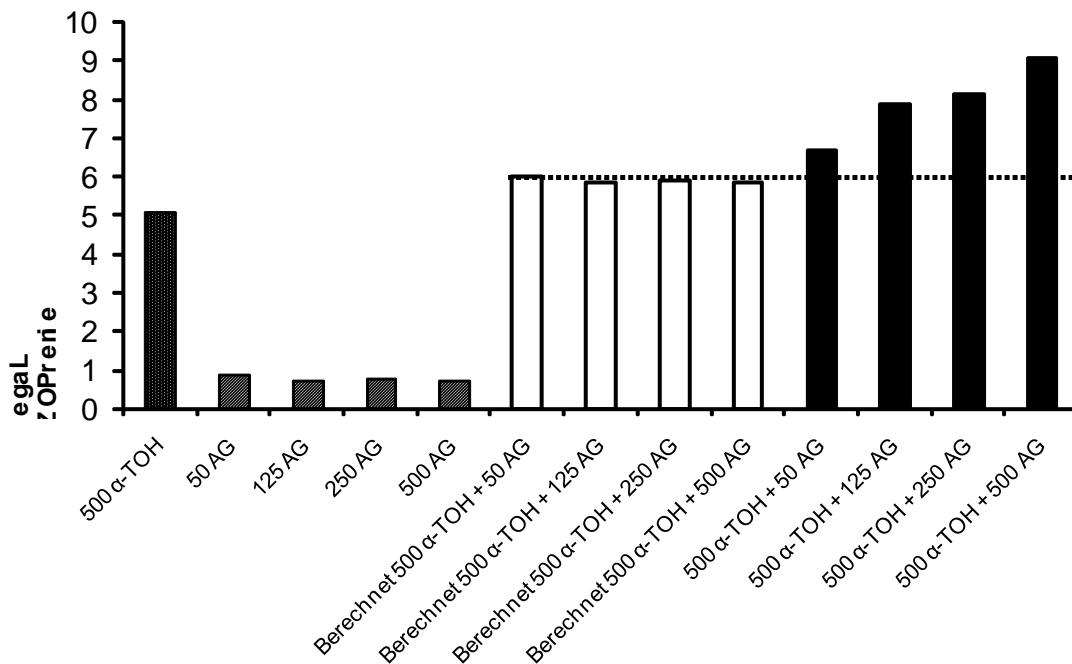


Abb. 4.1: Lagerdauer bis zum Erreichen einer POZ von 5 [Tage] bei ROTG-Proben mit einer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit und ohne Ascorbigen (AG) in einer Konzentration von 50, 125, 250 und 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG und die berechnete Lagerdauer bei additiver Wirkung der beiden Antioxidantien in Kombination. .... kalkulierte additive Wirkung

Durch Erhöhung der  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration auf 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG veränderten sich die Lagerstabilitäten der Proben stark. Alle Kombinationen von  $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen zeigten synergistische Wirkung, da alle real gemessenen Kombinationen länger bis zum Erreichen einer POZ



von 5 benötigten als die berechnete Dauer der Kombination der Einzelwirkungen. Zusätzlich war eine Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten. Mit steigender Ascorbigen-Konzentration stieg auch die synergistische Wirkung (Abb. 4.2).



**Abb. 4.2:** Lagerdauer bis zum Erreichen einer POZ von 5 [Tage] bei ROTG-Proben mit einer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit und ohne Ascorbigen (AG) in einer Konzentration von 50, 125, 250 und 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG und die berechnete Lagerdauer bei additiver Wirkung der beiden Antioxidantien in Kombination. .....kalkulierte additive Wirkung

#### 4.3.3.2. Interaktion von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in ROTG bei unterschiedlichen Oxidationsstadien

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor neben der Konzentration ist die POZ, bei der die Interaktionen untersucht wurden. Bei zusätzlicher Betrachtung der POZ 10 und 25 wurde deutlich, dass in jedem Fall eine  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG eine effizientere antioxidative Wirkung zeigte als 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG. In keinem Fall konnte eine synergistische Wirkung von Ascorbigen mit einer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG festgestellt werden, es war im Gegenteil eine antagonistische Wirkung zu erkennen. Bei einer hohen  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG zeigte sich aber bei einer POZ von 5 für alle Ascorbigen-Konzentrationen eine synergistische Wirkung. Für eine POZ von 10 konnte nur noch für eine Ascorbigen-Konzentration 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG eine synergistische Wirkung gefunden werden. Für eine POZ von 25 konnte für 250 und 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG eine synergistische Wirkung identifiziert werden. Bei niedrigeren Ascorbigen-Konzentrationen zeigte sich sogar eine antagonistische Wirkung. Insgesamt wurde festgestellt, dass mit zunehmender  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration und mit steigender Ascorbigen-Konzentration die synergistische Wirkung stieg, dass aber mit steigender POZ, d.h. mit steigender Lagerdauer die synergistische Wirkung abnahm und somit nur noch in einem additiven Effekt oder sogar einer antagonistischen Wirkung resultierte (Tab. 4.1).

**Tab. 4.1: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Ascorbigen (AG) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.**

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Tage]		
	[Tage]	[Tage]	[Tage]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,77	1,06	2,66			
25 $\alpha$ -TOH	10,90	12,65	15,04			
500 $\alpha$ -TOH	5,09	8,75	15,00			
50 AG	0,92	1,47	3,60			
125 AG	0,77	1,77	4,82			
250 AG	0,82	1,65	4,10			
500 AG	0,77	1,15	2,88			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 AG	11,82	14,13	18,63			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 AG	11,66	14,42	19,86			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 AG	11,71	14,31	19,14			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 AG	11,66	13,81	17,91			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 AG	6,01	10,23	18,60			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 AG	5,86	10,52	19,82			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 AG	5,91	10,41	19,10			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 AG	5,86	9,90	17,88			
25 $\alpha$ -TOH + 50 AG	11,56	13,98	15,61	-0,26	-0,15	-3,02
25 $\alpha$ -TOH + 125 AG	11,10	12,77	14,93	-0,56	-1,65	-4,93
25 $\alpha$ -TOH + 250 AG	10,79	12,33	14,64	-0,92	-1,98	-4,50
25 $\alpha$ -TOH + 500 AG	11,00	12,33	14,64	-0,66	-1,48	-3,27
500 $\alpha$ -TOH + 50 AG	6,71	9,43	14,38	+0,70	-0,80	-4,22
500 $\alpha$ -TOH + 125 AG	7,92	10,71	15,63	+2,06	+0,19	-4,19
500 $\alpha$ -TOH + 250 AG	8,15	10,88	18,13	+2,24	+0,47	-0,97
500 $\alpha$ -TOH + 500 AG	9,07	12,86	20,83	+3,21	+2,96	+2,95

#### 4.3.4. Interaktion von $\alpha$ -Tocopherol mit phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in ROTG bei unterschiedlichen Oxidationsstadien

Es stellte sich heraus, dass nur Ascorbigen bei einer hohen  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG synergistische Wirkung mit  $\alpha$ -Tocopherol zeigte. Bei einer Kombination mit Carnosolsäure, Genistein und Quercetin resultierten mit  $\alpha$ -Tocopherol unter bestimmten Bedingungen additive Effekte. Alle anderen Kombinationen mit  $\alpha$ -Tocopherol zeigten antagonistische Effekte (Tab. 4.2 – s. Tab. 8.7 bis Tab. 8.20).

**Tab. 4.2: Interaktionen von  $\alpha$ -Tocopherol mit phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in ROTG bei unterschiedlichen Oxidationsstadien. Darstellung der resultierenden Interaktion.**

Antioxidans	Synergismus	Antagonismus	Additiver Effekt	Beschreibung
Butylhydroxy-anisol	/	x	/	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans
Carnosolsäure	x (bei niedriger $\alpha$ -TOH Konz. und hoher Carnosolsäure Konz.)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	x (bei geringer $\alpha$ -TOH Konz. und geringer Carnosolsäure Konz.)	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans

Antioxidans	Synergismus	Antagonismus	Additiver Effekt	Beschreibung
Catechin	/	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	x (bei geringer $\alpha$ -TOH Konz.)	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans
Genistein	/	(x)	x (in einigen Fällen auch leichter Antagonismus)	Zeigt kaum antioxidative Wirkung
Kaffeesäure	/	x (besonders stark mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans
Liponsäure	/	x	/	Zeigt kaum antioxidative Wirkung
Oleuropein	/	x (stärker mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Zeigt mit steigender Konzentration mäßige antioxidative Wirkung
Quercetin	/	x (für POZ 5 und 10)	x (für POZ 25)	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein sehr effektives Antioxidans
Rosmarinsäure	(x, eventuell Messungenauigkeit)	x (besonders stark mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans
Sinapinsäure	/	x	/	Zeigt mit steigender Konzentration mäßige antioxidative Wirkung
Tyrosol	/	x	/	Zeigt kaum antioxidative Wirkung
Vanillinsäure	/	x (besonders stark mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Zeigt kaum antioxidative Wirkung
Vinylsyringol	/	x (besonders stark mit niedriger $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans

#### 4.3.5. Abbau von $\alpha$ -Tocopherol in An- und Abwesenheit von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien

Um eine regenerative Wirkung von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien zu bestimmen, wurde der Abbau von  $\alpha$ -Tocopherol untersucht.

##### 4.3.5.1. Abbau von zwei unterschiedlichen $\alpha$ -Tocopherol-Konzentrationen in Gegenwart von Kaffeesäure

In Gegenwart von Kaffeesäure zeigte sich bei einer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG eine starke Verlangsamung des Abbaus. Der Abbau nahm mit zunehmender Kaffeesäure-Konzentration stetig ab. So verlängerte sich die Zeit bis zum vollständigen Abbau des  $\alpha$ -Tocopherols bei einer Zugabe von Kaffeesäure in einer Konzentration von 50  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG um 7 Tage. Eine Erhöhung der Kaffeesäure-Konzentration auf 125  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG verlängerte diese Zeit noch einmal um weitere 7 Tage. 250  $\mu\text{mol/kg}$  verlängerten die Abbaupzeit auf 42 Tage und 500  $\mu\text{mol/kg}$  schließlich

auf 96 Tage. Somit hatte Kaffeesäure einen regenerierenden Einfluss auf  $\alpha$ -Tocopherol, welcher mit zunehmender Kaffeesäure-Konzentration anstieg (Abb. 8.24).

Auch auf eine höhere  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG hatte Kaffeesäure einen regenerierenden Einfluss. So konnte eine Zugabe von Kaffeesäure in einer Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG den vollständigen Abbau von  $\alpha$ -Tocopherol um 14 Tage verschieben. Auch bei dieser hohen  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration zeigte sich eine Konzentrationsabhängigkeit, wobei diese bei niedrigeren Kaffeesäure-Konzentrationen ziemlich gering ausgeprägt war (Abb. 8.25).

Der Abbau von Kaffeesäure wurde im Wesentlichen nur bei hohen  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentrationen beeinflusst (Abb. 8.26 und Abb. 8.27).

#### **4.3.5.2. Abbau von zwei unterschiedlichen $\alpha$ -TOH Konzentrationen in Gegenwart von Vanillinsäure**

Durch die Gegenwart von Vanillinsäure wurde die Abbaugeschwindigkeit von  $\alpha$ -Tocopherol sowohl in einer Konzentration von 25 als auch von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG nicht beeinflusst. So war bei allen Proben sowohl mit als auch ohne Sinapinsäure bei einer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG das gesamte  $\alpha$ -Tocopherol nach 14 Tagen bzw. bei einer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG nach 35 Tagen vollständig aufgebraucht (Abb. 8.28 und Abb. 8.29).

Äquivalent dazu hatte auch  $\alpha$ -Tocopherol in einer Konzentration von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG keinen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit unterschiedlicher Konzentrationen an Vanillinsäure. Über eine Messdauer von 27 Tagen wurde die Anfangskonzentration von Vanillinsäure in ROTG nicht beeinflusst und blieb bis zum Ende des Versuchs gleich. Vanillinsäure nahm also weder an antioxidativen Vorgängen noch an der Regeneration von  $\alpha$ -Tocopherol teil (Abb. 8.30).

Bei Einsatz einer höheren  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG zeigte sich eine geringfügige Verlangsamung des Vanillinsäureabbaus. So könnte das  $\alpha$ -Tocopherol besonders bei hohen Vanillinsäure-Konzentrationen diese regeneriert haben könnte (Abb. 8.31).

#### **4.3.6. Interaktion von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien mit $\alpha$ -Tocopherol in Öl-in-Wasser Emulsionen**

Wie auch bei den Oxidationsversuchen in ROTG wurden die phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen Ascorbigen, Butylhydroxyanisol, Catechin, Carnosolsäure, Geinstein, Kaempferol, Kaffeesäure, Liponsäure, Oleurpein, Quercetin, Rosmarinsäure, Sinapinsäure, Tyrosol, Vanillinsäure und Vinylsyringol auf Interaktionen mit  $\alpha$ -Tocopherol untersucht. Zusätzlich wurde in der Emulsion noch Ascorbinsäure als potenzieller Synergist getestet. Diese Verbindungen wurden der Emulsion in den Konzentrationen 50, 125, 250 und 500  $\mu\text{mol/kg}$  Ölphase zugesetzt und hatten somit eine Gesamtkonzentration von 5, 12,5, 25, und 50  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion.

Auch bei den Untersuchungen in Emulsionen soll die Hypothese von PEYRAT-MAILLARD ET AL. (2003) überprüft werden. So soll ein potenzieller Synergist zu  $\alpha$ -Tocopherol ein schwächeres Antioxidans als  $\alpha$ -Tocopherol in Emulsion sein, da ein schwächeres Antioxidans das stärkere regenerieren sollte, um so eine optimale antioxidative Wirkung zu gewährleisten. Hierzu wurde die

antioxidative Wirkung von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien in Emulsionen überprüft.

Mit Hilfe der in Emulsion berechneten Inhibierungen für die Bildung der Hydroperoxide und der sekundären Oxidationsprodukte Propanal und Hexanal (nach 48 Stunden Oxidation bei 40°C im Dunkeln) für Proben mit jeweils einer Antioxidans-Konzentration von 500 µmol/kg Emulsion, zeigte sich, dass Oleuropein, Rosmarinsäure und Sinapinsäure die Oxidation noch zusätzlich unterstützen und somit in Emulsionen prooxidativ wirkten. α-Tocopherol zeigte eine inhibierende Wirkung bei der Entstehung von Hydroperoxiden bei 42 %. Catechin, Genistein, Tyrosol, Vanillinsäure und Vinylsyringol zeigten nur sehr geringe antioxidative Eigenschaften, wobei Tyrosol und Vinylsyringol die Bildung sekundärer Oxidationsprodukte protegierten. Auch α-Tocopherol zeigte nur eine sehr geringe Wirkung bei der Inhibierung sekundärer Oxidationsprodukte.

Alle anderen eingesetzten Substanzen zeigten inhibierende Wirkungen sowohl für primäre, als auch für sekundäre Oxidationsprodukte im Bereich von 50 bis 100 % und zwar in aufsteigender Reihenfolge: Liponsäure < Ascorbigen < Carnosolsäure < Kaempferol < Kaffeesäure < BHA < Quercetin. Carnosolsäure wies stärkere inhibierende Wirkung für primäre Oxidationsprodukte als für sekundäre Oxidationsprodukte auf (Abb. 8.32).

#### **4.3.7. Konzentrationsabhängige Inhibierung von phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien**

Da die inhibierende Wirkung der einzelnen Antioxidantien konzentrationsabhängig sein kann, wurde nicht nur eine Probe mit einer Konzentration der Synergisten von 500 µmol/kg Emulsion vermessen, sondern zusätzlich Proben mit den Konzentrationen von 50, 125 und 250 µmol/kg Emulsion. Es zeigte sich für Butylhydroxyanisol, Carnosolsäure, Geinstein, Kaempferol, Kaffeesäure, Quercetin und Vanillinsäure, dass eine steigende Antioxidans-Konzentration eine steigende inhibierende Wirkung mit sich brachte und zwar sowohl bei der Inhibierung der Bildung von Hydroperoxiden als auch bei der Entstehung von sekundären Oxidationsprodukten. Für Ascorbigen, Catechin, Liponsäure und Oleuropein konnte keine Konzentrationsabhängigkeit nachgewiesen werden. Die Inhibierung blieb bei allen untersuchten Konzentrationen gleich. Prooxidativ hingegen wirkten Rosmarinsäure und Sinapinsäure. Ein Anstieg der Konzentration des eingesetzten Antioxidans führte zu einer stärkeren Bildung von primären und sekundären Oxidationsprodukten. Für Vinylsyringol und Tyrosol konnten nur stark schwankende Ergebnisse erhalten werden.

Folgende Substanzen wiesen geringere antioxidative Aktivität in Emulsionen auf als α-Tocopherol: Catechin, Genistein, Liponsäure, Oleuropein, Rosmarinsäure, Sinapinsäure, Tyrosol, Vanillinsäure und Vinylsyringol.

#### **4.3.8. Interaktion von α-Tocopherol mit phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in Öl-in-Wasser Emulsionen bei unterschiedlichen Oxidationsstadien**

Es konnten in Emulsionen für α-Tocopherol folgende Substanzen mit synergistischen Interaktionen identifiziert werden: Butylhydroxyanisol (nur bei hoher α-Tocopherol-Konzentration), Ascorbinsäure (nur bei hoher α-Tocopherol-Konzentration und hoher Ascorbinsäure-Konzentration), Catechin,

Genistein und Kaempferol (jeweils nur bei niedriger  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration), Oleuropein und Rosmarinsäure (jeweils nur bei niedriger  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration und niedriger Synergisten-Konzentration) und Vanillinsäure und Vinylsyringol (jeweils nur bei geringer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration). Mit Tyrosol zeigten sich in Gegenwart von  $\alpha$ -Tocopherol gelegentlich additive Effekte. Alle anderen Kombinationen mit  $\alpha$ -Tocopherol führten in Emulsionen zu antagonistischen Reaktionen (Tab. 4.3 – s. Tab. 8.22 bis Tab. 8.37).

**Tab. 4.3: Interaktionen von  $\alpha$ -Tocopherol mit phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in Emulsion bei unterschiedlichen Oxidationsstadien. Darstellung der resultierenden Interaktion.**

<b>Antioxidans</b>	<b>Synergismus</b>	<b>Antagonismus</b>	<b>Additiver Effekt</b>	<b>Beschreibung</b>
Ascorbigen	/	x	/	Es wirkt alleine mit abnehmender Konzentration als Antioxidans
Ascorbinsäure	(x)	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz.)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz., oder leichte Synergismen)	Zeigt kaum antioxidative Wirkung
Butylhydroxyanisol	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz.)		Es ist mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans
Carnosolsäure	/	x (besonders stark mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans
Catechin	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz.)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Zeigt nur geringe antioxidative Wirkung
Genistein	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz., nur bei POZ 5 und 10)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Zeigt nur geringe antioxidative Wirkung
Kaempferol	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz., nur bei POZ 5 und 10)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans
Kaffeensäure	/	x (besonders stark mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Zeigt nur geringe antioxidative Wirkung
Liponsäure	/	x	/	Es ist alleine ein effektives Antioxidans
Oleuropein	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz., nur bei POZ 5 und 10)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz. und mit niedriger bei POZ 25)	/	Zeigt nur geringe antioxidative Wirkung
Quercetin	/	x	/	Es ist alleine ein effektives Antioxidans
Rosmarinsäure	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz., nur bei POZ 5 und 10)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz. und mit niedriger bei POZ 25)	/	Zeigt nur geringe antioxidative Wirkung
Sinapinsäure	/	x (besonders stark mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Zeigt nur geringe antioxidative Wirkung

<b>Antioxidans</b>	<b>Synergismus</b>	<b>Antagonismus</b>	<b>Additiver Effekt</b>	<b>Beschreibung</b>
Tyrosol	/	x	(x, bei einigen Proben mit geringer $\alpha$ -TOH Konz.)	Es ist alleine mit steigender Konzentration ein effektives Antioxidans
Vanillinsäure	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz.)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Zeigt kaum antioxidative Wirkung
Vinylsyringol	x (mit geringer $\alpha$ -TOH Konz.)	x (mit hoher $\alpha$ -TOH Konz.)	/	Zeigt antioxidative Wirkung

## 5. Diskussion

### 5.1. Interaktionen zwischen phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien und $\alpha$ -Tocopherol

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zwei Hypothesen, die in der Literatur als die Ursache für synergistische Effekte zwischen  $\alpha$ -Tocopherol und anderen Antioxidantien beschrieben wurden, überprüft.

Hypothese 1: Substanzen sind nur dann in der Lage das  $\alpha$ -Tocopheroxylradikal zu regenerieren, wenn ihr antioxidatives Potenzial geringer ist als das von  $\alpha$ -Tocopherol. Es kann nur eine synergistische Wirkung resultieren, wenn das stärkere Antioxidans durch das schwächere regeneriert wird und somit das stärkere weiter in den Oxidationsmechanismus eingreifen kann (URI, 1961; PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003).

Hypothese 2: Das Redoxpotenzial einer Substanz muss niedriger sein als das Redoxpotenzial von  $\alpha$ -Tocopherol, damit die Substanz das  $\alpha$ -Tocopheroxylradikal reduzieren kann, wie es bei Ascorbinsäure und  $\alpha$ -Tocopherol der Fall ist (BUETTNER UND JURKIEVICZ, 1993). Oder aber die Substanz muss ein ähnliches Potenzial aufweisen wie  $\alpha$ -Tocopherol und zusätzlich im Überschuss zu dem  $\alpha$ -Tocopheroxylradikal vorliegen, wie es im Beispiel von LARANJINHA UND CADENAS (1999) der Fall war. Bei den von LARANJINHA UND CADENAS (1999) verwendeten Untersuchungsbedingungen (micellarer Phosphatpuffer pH 7,4 mit dem Emulgator SDS) waren die Halbwellenpotenziale von  $\alpha$ -Tocopherol und Kaffeesäure (480 mV / 540 mV) vergleichbar. WEBSTER (2007) bestätigte diese Regenerationsmöglichkeit, begründete sie allerdings nicht mit dem Überschuss des Antioxidans, sondern damit, dass bei  $\alpha$ -Tocopherol das Redoxpotenzial in wasserfreier Matrix (Acetonitril) durch einen Zwei-Elektronenübergang um ca. 100 mV zu niedrigeren Potenzialen verschoben ist. Nur dieses Potenzial wird gemessen. Der erste Elektronenübergang erfolgt also bereits 100 mV höher und würde erklären, warum Kaffeesäure mit einem, wie es scheint, geringfügig höheren Redoxpotenzial als  $\alpha$ -Tocopherol, dennoch das  $\alpha$ -Tocopherol regenerieren kann. Denn der erste Elektronenübergang von  $\alpha$ -Tocopherol liegt höher als das Redoxpotenzial von Kaffeesäure.

#### 5.1.1. Antioxidative Potenziale phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien

Die antioxidativen Potenziale der verwendeten phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien wurden bestimmt. Mittels des stabilen Radikals DPPH konnten in Ethanol folgende Antioxidantien mit geringeren antioxidativen Potenzialen als  $\alpha$ -Tocopherol identifiziert werden:  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tocopherol, Butylhydroxyanisol, Butylhydroxytoluol, Hydrochinon, tert-Butylhydrochinon, Catechin, Ascorbylpalmitat, Ascorbinsäure, Ascorbigen, Carvacrol, Oleuropein,  $\gamma$ -Oryzanol, Thymol, Tyrosol, p-Coumarsäure, Isoferulasäure, Sinapinsäure, Vanillinsäure und Liponsäure (Abb. 8.19). Alle anderen



Substanzen wiesen gleiche oder stärkere antioxidative Aktivität auf. Das antioxidative Potenzial von Liponsäure liegt im gleichen Bereich wie das von Ascorbylpalmitat, beide Antioxidantien weisen eine nicht-phenolische Struktur auf.

Die Aktivität von Antioxidantien muss nicht mit steigender Konzentration abnehmen wie es bei  $\alpha$ -Tocopherol der Fall ist (OHM ET AL., unveröffentlichte Ergebnisse). Als Beispiel ist Carnosolsäure in ROTG angeführt, die mit steigender Konzentration (50, 125, 250, 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG) an Aktivität zunimmt (Tab. 5.1).

**Tab. 5.1: Aktivität von Carnosolsäure (CS) in ROTG, berechnet über die Induktionsphase (IP)**

Konzentration [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]	Länge der IP [Tage]	$\Delta\text{IP} = \text{IP}_{\text{Probe}} - \text{IP}_{\text{Kontrolle}}$	$\Delta\text{IP} / \mu\text{mol CS in kg ROTG}$
Kontrolle	8,5		
50	12,0	3,5	0,07
125	26,4	17,9	0,14
250	48,8	40,3	0,16
500	92,8	84,3	0,17

#### **In ROTG:**

In Lipidmatrix zeigten nur Ascorbigen, Oleuropein, Tyrosol, Vanillinsäure, Liponsäure, Genistein und Kaempferol eine schwächere antioxidative Wirkung als  $\alpha$ -Tocopherol. Strukturell sind keinerlei Ähnlichkeiten zu erkennen, die auf die geringe Wirksamkeit in ROTG schließen lassen würden (Abb. 8.5, Abb. 8.8, Abb. 8.10, Abb. 8.11, Abb. 8.13, Abb. 8.17). Die meisten Verbindungen sollten auch aufgrund ihrer Polarität (Anzahl an polaren Substituenten), mit Ausnahme von Liponsäure nach dem „Polar Paradox“, in der unpolaren Matrix ROTG antioxidativ wirksam sein (PORTER, 1989).

Alle anderen Verbindungen zeigten eine bessere antioxidative Wirkung als  $\alpha$ -Tocopherol.

#### **In Emulsion:**

In Emulsionen waren die antioxidativen Wirkungen der Substanzen erwartungsgemäß vollständig anders. Hierbei wirkt sich das unterschiedliche Verteilungsverhalten der Antioxidantien in der Matrix aus. So führen Unterschiede im Solubilisierungsort und verschieden starke Interaktionen mit dem Emulgator zu unterschiedlichen Wirksamkeiten der Antioxidantien (HEINS ET AL., 2006; HEINS ET AL., 2007a/b). Ein weiterer Grund liegt in der Polarität der einzelnen Verbindungen. Unpolare Verbindungen sind stärkere Antioxidantien in polaren Systemen und umgekehrt - „Polar Paradox“ (PORTER ET AL., 1989). Da SDS nur schwache Interaktionen mit dem Antioxidans (Propylgallat) in der Sternschicht zeigt (HEINS ET AL., 2007b), wurde es für die Untersuchungen in dieser Arbeit als Emulgator gewählt.

In Emulsion zeigten Oleuropein, Tyrosol, Vanillinsäure und Liponsäure wie schon in ROTG keine starke antioxidative Aktivität. Dies ließe sich für Oleuropein, Tyrosol und Vanillinsäure über ihren stark polaren Charakter („Polar Paradox“ (PORTER, 1989)) erklären. Oleuropein, Rosmarinsäure, Sinapinsäure, Tyrosol und Vinylsyringol wirkten sogar prooxidativ (z.T. nur bezogen auf die Entstehung sekundärer Oxidationsprodukte).

Die Antioxidantien Butylhydroxyanisol (BHA), Ascorbigen, Kaempferol, Carnosolsäure, Kaffeesäure, Quercetin und Vinylsyningol zeigten in Emulsionen im Vergleich zu  $\alpha$ -Tocopherol starke antioxidative Wirkung. Bei einem strukturellen Vergleich zeigt sich wiederum keine deutliche Ähnlichkeit (Abb. 8.2, Abb. 8.5, Abb. 8.6, Abb. 8.8, Abb. 8.12, Abb. 8.13, Abb. 8.14).

### **5.1.2.Redoxpotenziale phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien**

Die Redoxpotenziale der verwendeten phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien wurden in verschiedenen Matrices bestimmt.

Ursprünglich sollten die Potenziale in ROTG und in Emulsion vermessen werden. Eine Messung in ROTG war nicht möglich, da die Löslichkeit von Leitsalzen zu gering war. Stattdessen wurde Acetonitril eingesetzt, das aufgrund seines großen Potenzialfensters die Vermessung von Antioxidantien mit unterschiedlichen Eigenschaften ermöglichte (PETERS, 2006).

Zusätzlich zu den Messungen in Emulsionen wurden Messungen in micellaren Lösungen und in Ethanol/Acetat-Puffer (80/20, v/v) durchgeführt. Die micellare Lösung stellt ein einfaches Modell für Lebensmittel dar und wurde eingesetzt, um das Redoxpotenzial der Verbindungen in einer realen Mikroumgebung zu vermessen, d.h. direkt an ihren individuellen Solubilisierungsorten. Dadurch können Matrixeinflüsse berücksichtigt werden. Das Ethanol/Puffer-System bildet den polaren Bereich einer micellaren Pseudophase bzw. einer Grenzschicht in einer Emulsion ab (POLEWSKI ET AL., 2002). Da die erhaltenen Ergebnisse sich sehr ähneln, kann davon ausgegangen werden, dass die negativen Kopfgruppen des Emulgators (SDS) die Redoxpotenziale der Verbindungen nicht stark beeinflussen. Ein weiterer Grund für die Wahl der beiden Systeme war es, für alle zu untersuchenden Substanzen Matrices zu finden, in denen sie solubilisiert werden können und um einen direkten Vergleich zwischen  $\alpha$ -Tocopherol und Ascorbinsäure (dem Referenzpaar für die Redoxpotenzialdifferenz für synergistisch agierende Antioxidantienpaare) zu ermöglichen.

Die gemessenen Redoxpotenziale in polaren Matrices unterscheiden sich nur geringfügig (Tab. 8.1), allerdings sind die Unterschiede von Antioxidans zu Antioxidans verschieden. Diese Unterschiede sind systembedingt, so haben z.B. saure Analyte einen anderen Einfluss auf ihre Umgebung als neutrale usw. Der Unterschied zu den Redoxpotenzialen, gemessen in Acetonitril, ist allerdings wesentlich größer. Das liegt an dem protischen Charakter des Lösungsmittels und daran, dass kein pH-Wert aufgrund des fehlenden Wassers eingestellt werden konnte. Die Messungen wurden als Differenz-Puls-voltammetrische und als cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Die Stärke des Signalauschlages bei der Differenz-Puls-Voltammetrie ist abhängig von der Löslichkeit und dem Solubilisierungsort des Analyten. Eine weitere Möglichkeit für unterschiedlich starke Signalausschläge kann die in verschiedenen Matrices unterschiedliche Ionenbeweglichkeit darstellen.

Beide Methoden ermöglichen die Bestimmung des Halbwellenpotenzials einer Substanz. Allerdings ist bei der Cyclovoltammetrie eine Bestimmung des Halbwellenpotenzials nur bei reversiblen und quasi-reversiblen Systemen möglich. Zur Bestimmung der Halbwellenpotenziale wurde daher die Differenz-Puls-Voltammetrie gewählt. Die Cyclovoltammetrie wurde zur Bestimmung der Reversibilität der Systeme verwendet, denn diese ist wichtig für eine mögliche Regenerierbarkeit des Systems. Die erhaltenen Werte aus Cyclovoltammetrie und Differenz-Puls-Voltammetrie sind vergleichbar.

Die in dieser Arbeit bestimmten Redoxpotenziale stimmten meist nicht mit den in der Literatur beschriebenen Redoxpotenzialen überein. Das liegt an den unterschiedlichen verwendeten Matrices und den unterschiedlichen Bezugspunkten (sowohl Bezugselektrode als auch pH-Wert). Die Messungen ergaben relativ ähnliche Redoxpotenziale innerhalb der einzelnen Substanzgruppen, solange eine strukturelle Ähnlichkeit bestand.

FIRUZI ET AL. (2005) konnten in 300 mM Acetatpuffer bei pH 3,6 mit Zugabe von 20 mM Salzsäure gegen die gesättigte Kalomelektrode die Redoxsysteme von Kaempferol und Catechin in der verwendeten Matrix als reversibel nachweisen. In der vorliegenden Untersuchung konnten nur Tocopherol und Ethoxyquin als reversible Substanzen identifiziert werden. Dies stimmt mit Beobachtung von Penketh (1957) überein, der bereits festgestellt hatte, dass die meisten antioxidativen Verbindungen irreversibel reagieren. Die von WACHS (1949) gefundenen Redoxpotenziale für die Tocopherole konnten in dieser Arbeit mit der gleichen Methode nachempfunden werden, in anderen Systemen liegen die Potenziale allerdings wesentlich niedriger. Dennoch konnte für Ascorbinsäure in Ethanol/Puffer ein geringeres Redoxpotenzial nachgewiesen werden als das von  $\alpha$ -Tocopherol. Das bestätigt die niedrigen Redoxpotenziale für Ascorbinsäure von JOVANOVIĆ ET AL. (1994) und CLARK (1996). Die vergleichsweise hohen Redoxpotenziale für Flavonoide (JOVANOVIĆ, 1992, JOVANOVIĆ ET AL., 1994, JOVANOVIĆ ET AL., 1998, FIRUZI ET AL., 2005, NEMEIKAITĖ-ČENIENĖ ET AL., 2005) konnten auch bestätigt werden. Die in der Literatur für die Hydroxyzimtsäuren beschriebenen Potenziale liegen etwas unterhalb der Potenziale der Flavonoide. Dieses Ergebnis ist analog dem der Literatur (BUETTNER UND JURKIEWICZ, 1993, NEMEIKAITĖ-ČENIENĖ ET AL., 2005). Einen Widerspruch stellt das Redoxpotenzial von Liponsäure dar. In der Literatur findet sich ein sehr niedriges Potenzial von -320 mV (SEARLS UND SANADI, 1960), in der vorliegenden Arbeit wurden vergleichsweise hohe Potenziale gefunden (mit Ausnahme des Potenzials in Acetonitril). Das könnte damit zu erklären sein, dass Liponsäure sowohl als Liponsäure wie auch als Dehydroliponsäure vorliegen kann und somit die Potenziale unterschiedlicher Verbindungen bei unterschiedlichen pH-Werten bestimmt wurden.

Zur Überprüfung der von PEYRAT-MAILLARD ET AL. (2003) aufgestellten Hypothese zur Identifizierung von synergistischen Antioxidantien-Paaren anhand ihrer antioxidativen Aktivität wurden die potentiellen Synergisten mit Hilfe der folgende Kriterien ausgewählt:

1. Eine Substanz kann eine andere reduzieren, wenn sie ein niedrigeres Redoxpotenzial aufweist als die zu regenerierende Substanz (Beispiel:  $\alpha$ -Tocopherol/ Ascorbinsäure). Weist eine Substanz also ein niedrigeres Redoxpotenzial als das von  $\alpha$ -Tocopherol auf (d.h.  $< -181$  mV in Acetonitril oder  $< 44$  mV in Ethanol/Puffer) oder ein möglichst niedriges Redoxpotenzial oder ein Redoxpotenzial ähnlich dem von Ascorbinsäure/Ascorbylpalmitat, wurde diese Substanz als potenzieller Synergist zu  $\alpha$ -Tocopherol ausgewählt.

Anhand der in Acetonitril gemessenen Potenziale wurden die Antioxidantien Rosmarinsäure (-403/457 mV), Butylhydroxyanisol (57 mV), Vinylsyringol (-9 mV), Ascorbigen (37 mV), Liponsäure (55 mV), Vanillinsäure (583 mV), Tyrosol (487 mV), Genistein (781 mV) ausgewählt. Anhand der in Ethanol/Puffer gemessenen Potenziale waren es Quercetin (-2 mV), Oleuropein (48 mV), und Ethoxyquin (53 mV), über die Ergebnisse in micellarer Lösung kam Hydrochinon (33 mV) dazu.

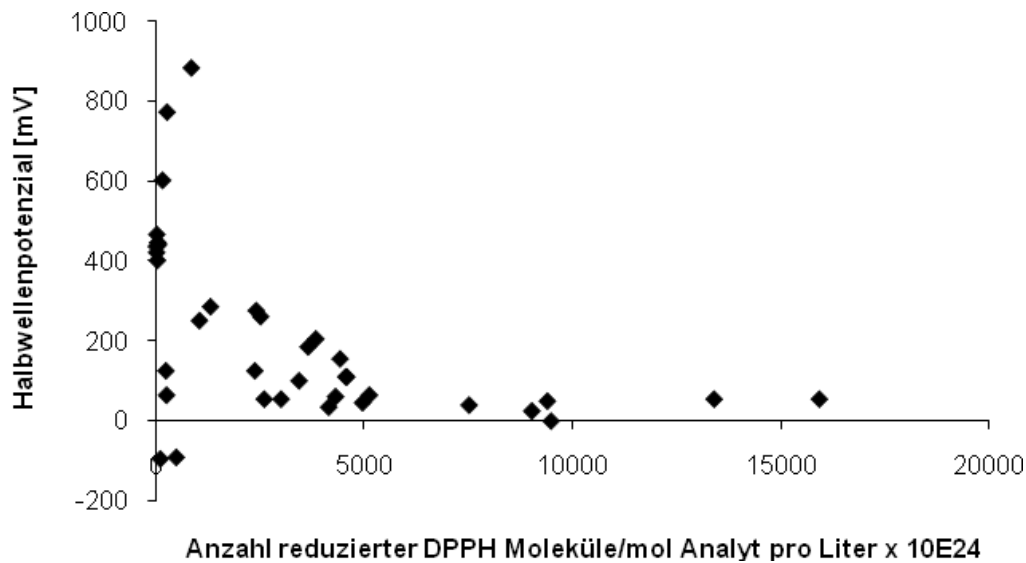
2. Eine Substanz kann eine andere reduzieren, wenn sie ein möglichst ähnliches Redoxpotenzial zu  $\alpha$ -Tocopherol (LARANJINHA UND CADENAS, 1999) oder ein Redoxpotenzial ähnlich dem von Kaffeesäure aufweist.

Anhand der Redoxpotenziale, gemessen in Acetonitril, wurden Sinapinsäure (59 mV), Kaempferol (255 mV) und Catechin (297 mV) identifiziert. Durch die Ergebnisse in Ethanol/Puffer kamen Methylgallat (48 mV), Ethylgallat (38 mV), Propylgallat (53 mV), Kaempferol (53 mV), Carnosolsäure (59 mV), Chlorogensäure (73 mV) und Vinylsyringol (73 mV) dazu. In Emulsion und in micellarer Lösung fielen neben den Gallaten keine weiteren Verbindungen mehr unter dieses Kriterium.

Ein direkter Vergleich mit dem Redoxpotenzial von  $\alpha$ -Tocopherol war in den beiden Matrices - micellare Lösung und Emulsion - nicht möglich, weil für  $\alpha$ -Tocopherol in diesen Matrices kein Potenzial gemessen werden konnte, da das  $\alpha$ -Tocopherol komplett in den Micellen solubilisiert und somit für eine Messung nicht zugänglich war (LARANJINHA UND CADENAS, 1999).

### **Vergleich der getroffenen Antioxidantenauswahl mit Hilfe von antioxidativem Potenzial und Redoxpotenzial:**

Folgende Verbindungen wurden mit Hilfe beider verwendeter Auswahlkriterien als potenzielle Synergisten zu  $\alpha$ -Tocopherol identifiziert: Butylhydroxyanisol, Catechin, Ascorbigen, Oleuropein, Tyrosol, Sinapinsäure, Vanillinsäure, p-Coumarsäure und Liponsäure. Hierzu gehören alle Antioxidantien, die in ROTG eine geringere antioxidative Wirkung aufweisen als  $\alpha$ -Tocopherol (Ascorbigen, Genistein, Kaempferol, Liponsäure, Oleuropein, Tyrosol und Vanillinsäure). Es ist in Abb. 5.1 zu erkennen, dass kein direkter Zusammenhang zwischen antioxidativer Aktivität und dem Redoxpotenzial von Antioxidantien besteht. Verbindungen mit einem Redoxpotenzial oberhalb von 300 mV (in Ethanol/Puffer, gegen die Normalwasserstoffelektrode) sind keine starken Antioxidantien.



**Abb. 5.1:** Abhängigkeit der antioxidativen Aktivität (DPPH) [Anzahl reduzierter DPPH Moleküle/mol Analyt pro Liter  $\times 10^{24}$ ] der phenolischen und nicht-phenolischen Verbindungen vom Halbwellenpotenzial [mV], gemessen in Ethanol/Puffer gegen NWE.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Oxidationstests zur Bestätigung der Auswahlkriterien wurden die Substanzen Butylhydroxyanisol, Catechin, Genistein, Kaempferol, Quercetin, Vinylsyrygol, Ascorbigen, Oleuropein, Tyrosol, Carnosolsäure, Kaffeesäure, Rosmarinsäure, Sinapinsäure, Vanillinsäure und Liponsäure eingesetzt. Es konnten weitere potente Kandidaten für positive Interaktionen mit  $\alpha$ -Tocopherol identifiziert werden. Unter ihnen war auch eine Reihe von synthetischen Antioxidantien, sie wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

### 5.1.3. Identifizierung von Interaktionen zwischen $\alpha$ -Tocopherol und phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien in ROTG und in Emulsionen

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie konnte nachgewiesen werden, dass  $\alpha$ -Tocopherol in Acetonitril und Ethanol/Puffer quasi-reversibel reagieren kann und es dadurch erst zu einer Regenerierung von  $\alpha$ -Tocopherol durch ein anderes Antioxidans kommen kann (Abb. 8.21). Über die Reversibilität von  $\alpha$ -Tocopherol in micellaren Lösungen und Emulsionen kann keine Aussage gemacht werden, da keine Cyclovoltammogramme aufgenommen werden konnten (Tab. 8.3 und Tab. 8.4).

Mit Hilfe von Oxidationstests sollten die über antioxidative Potenziale und über Redoxpotenziale identifizierten potentiellen Synergisten zu  $\alpha$ -Tocopherol überprüft werden.

In einem Vortest wurde die synergistische Wirkung von  $\alpha$ -Tocopherol und Ascorbinsäure überprüft und konnte bestätigt werden. Es zeigte sich, dass die Interaktion der beiden Antioxidantien abhängig ist, sowohl von der gewählten Konzentration als auch von dem Oxidationsstatus des Systems, bei dem die Interaktionen der Antioxidantien überprüft wurden. Aus diesem Grund wurden alle Oxidationstests

mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte bei unterschiedlichen Oxidationsstadien der Systeme.

### **Identifizierung von Interaktionen zwischen $\alpha$ -Tocopherol und phenolischen bzw. nicht-phenolischen Antioxidantien in ROTG:**

In ROTG konnte nur eine synergistische Wirkung von Ascorbigen und Ascorbinsäure bei einer hohen  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG nachgewiesen werden. Eine Kombination von Carnosolsäure (die Werte schwanken stark), Genistein und Quercetin mit  $\alpha$ -Tocopherol resultierten unter bestimmten Bedingungen in additiven Effekten. Alle anderen Kombinationen mit  $\alpha$ -Tocopherol zeigten antagonistische Effekte.

Die Ergebnisse für Ascorbinsäure sind in Einklang mit Daten von z.B. PACKER ET AL. (1979); NIKI ET AL. (1984); NIKI ET AL. (1985); BENDICH ET AL. (1986); NIKI ET AL. (1991); MARINOVA UND YANISHLIEVA, (1992); YIN ET AL. (1993); HARATS ET AL. (1998); HAMILTON ET AL. (1998); LARANJINHA UND CADENAS (1999). Die von NIETO ET AL. (1993) identifizierten synergistischen Effekte von Quercetin bzw. Catechin mit  $\alpha$ -Tocopherol bei der Inhibierung der Oxidation in Fischöl sowie die von PEDRIELLI UND SKIBSTED (2002) für Quercetin mit  $\alpha$ -Tocopherol und von JOVANOVIĆ ET AL. (1996) für Catechin mit  $\alpha$ -Tocopherol in Modellsystemen mit Methylolinoleat und Lösungsmittel beschriebenen Synergismen konnten in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse von HOPIA ET AL. (1996) konnten in Maiskeimöl bezüglich einer Kombination von  $\alpha$ -Tocopherol mit Carnosolsäure, die nicht zu synergistischer Wirkung führten, bestätigt werden. Eine synergistische Wirkung zwischen  $\alpha$ -Tocopherol und Ascorbigen ist in der Literatur bisher nicht beschrieben.

### **Identifizierung von Interaktionen zwischen $\alpha$ -Tocopherol und phenolischen bzw. nicht-phenolischen Antioxidantien in Emulsionen:**

In Emulsionen hingegen konnten mehrere Synergisten zu  $\alpha$ -Tocopherol identifiziert werden. Kombinationen von  $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbinsäure, Butylhydroxyanisol, Catechin, Genistein, Kaempferol, Oleuropein, Rosmarinsäure, Vanillinsäure und Vinylsyringol führten zu synergistischen Wirkungen. Die synergistische Wirkung von Ascorbinsäure bestätigt die Ergebnisse von z.B. PACKER ET AL. (1979); NIKI ET AL. (1984); NIKI ET AL. (1985); BENDICH ET AL. (1986); NIKI ET AL. (1991); MARINOVA UND YANISHLIEVA, (1992); YIN ET AL. (1993); HARATS ET AL. (1998); HAMILTON ET AL. (1998); LARANJINHA UND CADENAS (1999). Bis auf Quercetin zeigten alle eingesetzten Flavonoide synergistische Effekte mit  $\alpha$ -Tocopherol in Emulsionen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von NIETO ET AL. (1993) und TERAO ET AL. (1994), die für Quercetin mit  $\alpha$ -Tocopherol ebenfalls keinen Synergismus identifizieren konnten. Weiterhin stehen die Ergebnisse dieser Arbeit im Einklang mit Ergebnissen von LIAO UND YIN (2000), die eine synergistische Wirkung zwischen  $\alpha$ -Tocopherol und Catechin nachwiesen. Allerdings kamen NIETO ET AL. (1993), HIRAMOTO ET AL. (2002) und MURAMAKI ET AL. (2003) zu gegensätzlichen Ergebnissen, indem sie keinen Synergismus für  $\alpha$ -Tocopherol und Catechin nachweisen konnten. Die Regeneration von  $\alpha$ -Tocopherol (TOH) durch ein Flavonoid (FIH<sub>2</sub>) wurde nach dem Mechanismus von PEDRIELLI UND SKIBSTED (2002) postuliert (Reaktion (2-28) bis (2-30)). Die beschriebenen synergistischen Wirkungen zwischen  $\alpha$ -

Tocopherol und Kaffeesäure (TERAO ET AL., 1994; LARANJINHA ET AL., 1995; NARDINI ET AL., 1997; LIAO UND YIN, 2000) konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Hingegen bestätigen die Daten Ergebnisse von PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003, die antagonistische Effekte für Kombinationen mit Kaffeesäure und  $\alpha$ -Tocopherol identifizierten. Diese Antagonismen erklärten sie über die Regeneration des schwächeren Antioxidans (in diesem Fall  $\alpha$ -Tocopherol) durch das stärkere Antioxidans (in diesem Fall Kaffeesäure). Allerdings stehen deren Ergebnisse bezogen auf Rosmarinsäure im Gegensatz zu den synergistischen Effekten, die in dieser Arbeit nachgewiesen werden konnten. Für Liponsäure konnte zwar durch JOCELYN (1967) ein synergistischer Effekt auf GSH/GSSG nachgewiesen werden, mit  $\alpha$ -Tocopherol führte Liponsäure allerdings nur zu antagonistischen Effekten. Die mit Histidin in Linolsäure-Emulsion gefundene synergistische Wirkung mit  $\alpha$ -Tocopherol (BRIMBERG ET AL., 2003) konnte für die in dieser Arbeit verwendeten Aminosäuren nicht bestätigt werden. Für weitere synergistische oder antagonistische Wirkungen mit  $\alpha$ -Tocopherol lag keine Literatur vor.

### **Konzentrationsabhängige synergistische Wirkung**

Auffällig ist, dass in Emulsionen die meisten positiven Interaktionen aus Kombinationen mit geringer  $\alpha$ -Tocopherol Konzentration resultierten (Ausnahme: Butylhydroxyanisol). Aber auch unter diesen Synergisten konnte keine strukturelle Ähnlichkeit ausgemacht werden. Bei Kombination mit hohen  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentrationen hingegen zeigten sich antagonistische Effekte. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die positiven Interaktionen in den meisten Fällen mit steigender Synergisten-Konzentration zunahmen.

#### **5.1.4. Prognose von Interaktionen durch physicochemische Eigenschaften und weitere Messparameter**

##### **Prognosemerkmal: Antioxidatives Potential (DPPH-Test)**

Es kann gefolgert werden, dass mittels DPPH-Methode zur Bestimmung des antioxidativen Potentials Aussagen gemacht werden können über Antioxidantien, die in Emulsionen synergistisch zu  $\alpha$ -Tocopherol reagieren, denn die meisten Verbindungen, die eine synergistische Wirkung mit  $\alpha$ -Tocopherol zeigten, wiesen geringere antioxidative Aktivität auf als  $\alpha$ -Tocopherol. Allerdings gilt das nicht für Interaktionen mit  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG, da weder stärkere noch schwächere Antioxidantien positive Interaktionen mit  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG eingingen. Es konnte keine strukturelle Eigenschaften für ein synergistisches Verhalten verantwortlich gemacht werden.

Alle Antioxidantien (mit Ausnahme von Butylhydroxyanisol und Kaempferol), die in Emulsionen das  $\alpha$ -Tocopheryloxylradikal reduzieren konnten, wiesen eine geringere antioxidative Aktivität in Emulsion auf als  $\alpha$ -Tocopherol. Auch Ascorbigen zeigte eine geringere inhibierende Wirkung in ROTG als  $\alpha$ -Tocopherol.

Auffällig ist, dass die Antioxidantien, die in beiden Matrices stärkere antioxidative Wirkung zeigten als  $\alpha$ -Tocopherol, in keiner Matrix zu einer positiven Interaktion mit  $\alpha$ -Tocopherol in der Lage waren. Auch bei den Substanzen, die zu antagonistischen Effekten in den einzelnen Matrices führten, konnten keine einheitlichen Parameter zur Identifizierung negativer Interaktionen gefunden werden (Tab. 5.3).

**Tab. 5.2: Vermessene Parameter der phenolischen Antioxidantien, die positive Interaktionen mit  $\alpha$ -Tocopherol in Bezug auf die Matrix zeigten (O/W: Emulsion; BHA: Butylhydroxyanisol)**

Antioxidans	Acetonitril $E_{1/2}$ [mV]]	Micellare Lösung $E_{1/2}$ [mV]	Emulsion $E_{1/2}$ [mV]	Ethanol/ Puffer $E_{1/2}$ [mV]	Antioxidative Aktivität [reduzierte DPPH- Moleküle pro $\text{mol/L}] \cdot 10^{24}$	Matrix, in der die antioxidative Aktivität geringer war als von $\alpha$ -TOH
ROTG:						
Ascorbigen	37	543	602	602	152±0,2	ROTG
Emulsion:						
Ascorbinsäure	-	28	48 / 798	-97	101±0,9	ROTG + O/W
BHA	57	194	245	250 / 446	1040±1,2	ROTG
Catechin	297	169 / 491	154 / 491	124 / 421	232±1,3	O/W
Genistein	781	129 / 778	134 / 773	451	n.a.	ROTG + O/W
Kaempferol	255	129 / 778	134 / 773	53	15927±0,2	ROTG
Oleuropein	325	48	48	204	3835±1,0	ROTG + O/W
Rosmarinsäure	-403/ 457	139	129	154	4416±1,2	O/W
Vanillinsäure	583	461	456	421	11±1,3	ROTG + O/W
Vinylsyringol	-9	-	124	73	n.a.	ROTG + O/W

**Tab. 5.3: Vermessene Parameter der phenolischen Antioxidantien, die negative Interaktionen mit  $\alpha$ -Tocopherol in Bezug auf die Matrix zeigten (O/W: Emulsion; BHA: Butylhydroxyanisol)**

Antioxidans	Acetonitril $E_{1/2}$ [mV]]	Micellare Lösung $E_{1/2}$ [mV]	Emulsion $E_{1/2}$ [mV]	Ethanol/ Puffer $E_{1/2}$ [mV]	Antioxidative Aktivität [reduzierte DPPH- Moleküle pro $\text{mol/L}] \cdot 10^{24}$	Matrix, in der die antioxidative Aktivität geringer war als von $\alpha$ -TOH
ROTG:						
BHA	57	194	245	250 / 446	1040±1,2	ROTG
Carnosolsäure	55	63	53	59	4355±0,6	-
Catechin	297	169 / 491	154 / 491	124 / 421	232±1,3	O/W
Genistein	781	129 / 778	134 / 773	53	n.a.	ROTG + O/W
Kaempferol	255	129 / 778	134 / 773	53	15927±0,2	ROTG
Kaffeesäure	243	94	88	63	5118±22,6	-
Liponsäure	55	562	537	773	261±0,7	ROTG + O/W
Oleuropein	325	48	48	204	3835±1,0	ROTG + O/W
Quercetin	181 / 433	68 / 783	68 / 778	-2 / 360	9484±25,6	-
Rosmarinsäure	-403/ 457	139	129	154	4416±1,2	O/W
Sinapinsäure	259	174	229	124	2369±0,2	ROTG + O/W
Tyrosol	487	442	496	466	15,2±0,3	ROTG + O/W
Vanillinsäure	583	461	456	421	11±1,3	ROTG + O/W
Vinylsyringol	-9	-	124	73	n.a.	ROTG + O/W
Emulsion:						
Ascorbigen	37	543	602	602	152±0,2	ROTG
Carnosolsäure	55	63	53	59	4355±0,6	-
Kaffeesäure	243	94	88	63	5118±22,6	-
Liponsäure	55	562	537	773	261±0,7	ROTG + O/W
Quercetin	181 / 433	68 / 783	68 / 778	-2 / 360	9484±25,6	-
Sinapinsäure	259	174	229	124	2369±0,2	O/W
Tyrosol	487	442	496	466	15,2±0,3	ROTG + O/W

### Prognosemerkmal: Redoxpotential

Die Bestimmung der Redoxpotenziale ergaben nur wenige Hinweise auf positive oder negative Interaktionen zwischen den Verbindungen.



Alle phenolischen Antioxidantien wiesen in ROTG ein höheres Redoxpotential als  $\alpha$ -Tocopherol auf. Es wurden keine synergistischen Effekte zwischen phenolischen Antioxidantien und  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG nachgewiesen. Nur Ascorbinsäure und Ascorbigen führten zu einem synergistischen Effekt mit  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG. Diese beiden Antioxidantien unterscheiden sich strukturell deutlich von den übrigen in dieser Arbeit getesteten Verbindungen. Sie weisen keine phenolische Struktur auf, sondern sind Heterozyklen mit Sauerstoff im Zyklus und mit benachbarter Ketogruppe. Auffällig ist darüber hinaus, dass beide Verbindungen in ROTG allein beinahe keine antioxidative Wirkung aufweisen. Es liegt daher nahe, dass der synergistische Effekt auf einer anderen Wirkung beruht als auf einer Regenerierung des  $\alpha$ -Tocopheryloxylradikals (wie es bei phenolischen Antioxidantien der Fall ist). SCHIEBERLE UND GROSCH (1981) und Von UHL UND EICHNER (1990) schlugen eine Reduktion der Hydroperoxide durch Ascorbinsäure zu stabilen Hydroxykomponenten vor, die erst durch Anwesenheit von  $\alpha$ -Tocopherol an Bedeutung gewinnt. Eine weitere Möglichkeit wäre die Reaktion von Ascorbinsäure mit einem Abbauprodukt von  $\alpha$ -Tocopherol. Hierfür käme das  $\alpha$ -Tocopherolchinon in Frage, das Endprodukt im  $\alpha$ -Tocopherolabbau, was aus dem  $\alpha$ -Tocopheryloxylradikal nach Reaktion mit einem weiteren Lipidhydroperoxyradikal und durch Umformung entsteht (KAMAL-ELDIN UND APPELQVIST, 1996).

Die Aussage von Redoxpotenzialen in Bezug auf die antioxidative Wirkung einer Substanz ist limitiert, da die Fähigkeit, ein Proton abzugeben (wichtig für antioxidative Effektivität), nicht gemessen werden kann. Zusätzlich wird die Aussagekraft der Messung mit steigender Substanzvielfalt in der Matrix verringert. Bei Untersuchungen von komplexen Lebensmitteln kann durch eine technologische Behandlung das ursprüngliche Redoxpotenzial durch Veränderung des pH-Wertes, Verschiebung des Redox-Gleichgewichtes und durch Bildung neuer Redoxpaare, z.B. durch Maillard-Reaktion oder oxidierte Polyphenole, komplett verändert sein (HAYASE ET AL., 1989; NAMIKI, 1990; NICOLI ET AL., 2000).

In Emulsionen zeigen diejenigen Antioxidantien, die zu synergistischen Effekten mit  $\alpha$ -Tocopherol führen, sowohl hohe als auch niedrige Potentiale auf. Anhand der Redoxpotenziale konnte keine Prognose für synergistische Effekte in Emulsionen abgeleitet werden.

### **Prognosemerkmal: Antioxidative Aktivität als einzelnes Antioxidans**

Alle nachgewiesenen Synergismen mit  $\alpha$ -Tocopherol (Ausnahme Kaempferol und Butylhydroxyanisol mit  $\alpha$ -Tocopherol in Emulsion), sowohl in ROTG als auch in Emulsion, fanden in Gegenwart von schwächeren Antioxidantien statt (in Bezug auf  $\alpha$ -Tocopherol). Das bestätigt die Hypothese von PEYRAT-MAILLARD ET AL. (2003), wonach Synergismen nur möglich sind, wenn das stärkere Antioxidans vom schwächeren Antioxidans regeneriert wird. Allerdings konnten auch zwei Synergismen mit Kaempferol und Butylhydroxyanisol nachgewiesen werden, bei denen  $\alpha$ -Tocopherol das schwächere Antioxidans darstellte.

### **Prognosemerkmal: Abbau der interagierenden Substanzen**

Anhand der Kontrolle des Abbaus der Antioxidantien in ROTG konnte exemplarisch gezeigt werden, dass Kaffeesäure einen regenerierenden Einfluss auf  $\alpha$ -Tocopherol hatte (Abb. 8.24 und Abb. 8.25).

Allerdings führte diese nicht zu einer synergistischen Wirkung, was die Hypothese von PEYRAT-MAILLARD ET AL. (2003) bestätigen würde. Die Gegenwart von Vanillinsäure zeigte in ROTG keinen Einfluss auf den Abbau von  $\alpha$ -Tocopherol, umgekehrt hingegen zeigten sich geringfügige regenerative Effekte von  $\alpha$ -Tocopherol auf Vanillinsäure (Abb. 8.30 und Abb. 8.31), was die leicht antagonistische Wirkung dieser Antioxidantien-Kombination in ROTG erklären könnte.

## 6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war es, durch die Untersuchung der antioxidativen Potenziale und der Bestimmung der Redoxpotenziale phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien ein Prognoseinstrument zur Identifizierung von synergistischen Interaktionen mit  $\alpha$ -Tocopherol zu erhalten.  $\alpha$ -Tocopherol besitzt ein relativ geringes Konzentrationswirkungsoptimum und in höheren Konzentrationen führt dies zu einer abgeschwächten antioxidativen Wirkung, indem prooxidative Effekte zunehmen. Die natürlich vorkommenden Gehalte an  $\alpha$ -Tocopherol in Rapsöl überschreiten sein Wirkungsoptimum erheblich, und es ist deshalb erforderlich, Antioxidantien zu identifizieren, die eine Wirkungsumkehr verursachen (Synergisten), um eine erhöhte oxidative Stabilität von Rapsöl zu erreichen.

Die in der vorliegenden Arbeit identifizierten Synergismen und Antagonismen stimmen zum großen Teil mit der Literatur überein. Zusätzlich zu dem bekannten Synergisten-Paaren  $\alpha$ -Tocopherol/Ascorbinsäure konnten noch neue synergistische Paare gefunden werden, wie beispielsweise  $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in ROTG oder mit Vinylsyringol in Emulsionen. Es konnte festgestellt werden, dass die Interaktionen zwischen Antioxidantien in beiden eingesetzten Matrices konzentrationsabhängig verliefen. Mit steigender Synergistenkonzentration stieg auch die synergistische Wirkung, mit steigender  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration verringerte sich allerdings die positive Interaktion.

Die zwei in dieser Arbeit aufgestellten Hypothesen für die Ursache von synergistischen Interaktionen zwischen  $\alpha$ -Tocopherol und anderen Antioxidantien konnten nicht oder nur systemabhängig bestätigt werden. Weder das antioxidative Potenzial eines Antioxidans im Vergleich zu dem antioxidativen Potenzial von  $\alpha$ -Tocopherol, noch sein Redoxpotenzial im Vergleich zu dem Redoxpotenzial von  $\alpha$ -Tocopherol (mit Ausnahme von Redoxpotentialen in Acetonitril) sind in der Lage, eine Aussage über die resultierende Interaktion mit  $\alpha$ -Tocopherol zu treffen. Auch der Vergleich von Strukturmerkmalen der Antioxidantien konnte nicht zur Vorhersage der Interaktionen verwendet werden.

Die Interaktionen mit  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG führten alle (mit Ausnahme von Ascorbinsäure und Ascorbigen) zu antagonistischen Effekten. Damit in Einklang steht, dass alle eingesetzten Verbindungen sehr viel höhere Redoxpotenziale in Acetonitril aufwiesen als  $\alpha$ -Tocopherol. Die synergistischen Interaktionen mit Ascorbinsäure und Ascorbigen sind aufgrund der nicht-phenolischen Strukturen dieser beiden Verbindungen auf einen anderen regenerierenden Mechanismus zurückzuführen. Eine andere antioxidative Wirkmöglichkeit von Ascorbinsäure (und Ascorbigen) wurde von SCHIEBERLE UND GROSCH (1981) und von VON UHL UND EICHNER (1990) vorgeschlagen und ist die Reduktion von Hydroperoxiden zu stabilen Hydroxykomponenten, die vermutlich erst in Gegenwart von  $\alpha$ -Tocopherol einen Einfluss auf die Bildung von Oxidationsprodukten hat. Eine weitere Möglichkeit wäre die Reaktion von Ascorbinsäure mit dem Endprodukt der antioxidativen Wirkung von  $\alpha$ -Tocopherol, dem  $\alpha$ -Tocopherolchinon (KAMAL-ELDIN UND APPELQVIST, 1996).

Die von URI, 1961 und PEYRAT-MAILLARD ET AL., 2003 entwickelte Hypothese 1, dass nur eine synergistische Wirkung resultieren kann, wenn das stärkere Antioxidans durch das schwächere regeneriert wird und somit das stärkere weiter in den Oxidationsmechanismus eingreifen kann, konnte in dieser Arbeit zum Teil bestätigt werden. So konnte Kaffeesäure den Abbau von  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG verlangsamen und somit eine positive Interaktion bewirken. Die vergleichsweise starke antioxidative Aktivität resultierte allerdings in einer antagonistischen Wirkung. Hingegen waren in

Emulsionen auch Butylhydroxyanisol und Kaempferol in der Lage, eine synergistische Wirkung mit  $\alpha$ -Tocopherol auszubilden – sie zeigten aber eine stärkere antioxidative Wirkung in Emulsionen als  $\alpha$ -Tocopherol.

Auch Hypothese 2, bei der das Redoxpotenzial der Substanzen für eine mögliche synergistische Wirkung verantwortlich gemacht wird (BUETTNER UND JURKIEWICZ, 1993; LARANJINHA UND CADENAS, 1999), konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden, da keinerlei Vergleichbarkeiten zwischen Redoxpotenzial und synergistischer Effekte in Emulsionen identifiziert werden konnten.

Die oxidative Stabilität von ROTG oder Emulsionen konnte durch die Kombination von Antioxidantien und  $\alpha$ -Tocopherol im Vergleich zum alleinigen Zusatz von  $\alpha$ -Tocopherol in den meisten Fällen erhöht werden. Dies ist insofern von hoher praktischer Relevanz, da  $\alpha$ -Tocopherol natürlicherweise immer im Öl vorhanden ist.

In Emulsionen führten die Kombinationen aller getesteten Antioxidantienkombinationen zu einer verbesserten Stabilität, wobei diese meist besonders ausgeprägt war bei Kombinationen mit geringer  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration. Sehr gering fiel diese Steigerung aus bei Mischungen von  $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbinsäure, Quercetin, Rosmarinsäure und Sinapinsäure.

Auch in ROTG konnten fast alle Antioxidantien-Kombinationen zu einer verbesserten Stabilisierung der Lipide im Vergleich zu  $\alpha$ -Tocopherol führen, obwohl kein Synergismus nachgewiesen werden konnte. Auch hier zeigte sich eine bessere Wirkung in Kombination mit einer geringeren  $\alpha$ -Tocopherol-Konzentration. Nur Genistein, Tyrosol und Vanillinsäure zeigten keinerlei Einfluss auf die Oxidationsstabilität.

### **Zusammenfassung der Wirkungen von Antioxidantien auf die Oxidationsstabilität von Rapsöl (ROTG, Rapsöltriglyceride) in Gegenwart von $\alpha$ -Tocopherol**

Antioxidans	Wirkung
Ascorbigen	Positiv in allen Kombinationen
BHA	Positiv in allen Kombinationen
Carnosolsäure	Positiv in allen Kombinationen
Catechin	Positiv in allen Kombinationen
Genistein	/
Kaempferol	Positiv in allen Kombinationen – besser mit viel TOH
Kaffeesäure	Positiv in allen Kombinationen – besser mit wenig TOH
Liponsäure	Geringe positive Wirkung mit viel TOH
Oleuropein	Geringe positive Wirkung bei hohen POZ
Quercetin	Positiv in allen Kombinationen – besser mit wenig TOH
Rosmarinsäure	Positiv in allen Kombinationen – besser mit wenig TOH
Sinapinsäure	Positive Wirkung bei hoher POZ
Tyrosol	/
Vanillinsäure	/
Vinylsyringol	Positive Wirkung nur mit viel TOH

**Zusammenfassung der Wirkungen von Antioxidantien auf die Oxidationsstabilität von Emulsionen (Ölphase besteht aus ROTG) in Gegenwart von  $\alpha$ -Tocopherol**

Antioxidans	Wirkung
Ascorbigen	Positiv in allen Kombinationen
Ascorbinsäure	Positive Wirkung mit wenig TOH und geringer POZ
BHA	Positiv in allen Kombinationen
Carnosolsäure	Positiv in fast allen Kombinationen
Catechin	Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Genistein	Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Kaempferol	Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Kaffeensäure	Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Liponsäure	Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Oleuropein	Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Quercetin	Geringe positive Wirkung nur mit wenig TOH
Rosmarinsäure	Geringe Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Sinapinsäure	Sehr geringe positive Wirkung nur mit wenig TOH
Tyrosol	Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Vanillinsäure	Positive Wirkung nur mit wenig TOH
Vinylsyringol	Positive Wirkung nur mit wenig TOH

Bei den untersuchten Verbindungen handelt es sich überwiegend um natürlich vorkommende Antioxidantien. Ihre Nutzung kann beispielsweise erfolgen, indem Speiseöle durch stark antioxidantienhaltige Öle oder deren Nebenprodukte angereichert werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Einbringung von Antioxidantien über Gewürze und Kräuter in Marinaden und Dressings, die Speiseöl enthalten.

## 7. Referenzen

- AESCHBACH, R., LÖLIGER, J., SCOTT, B. C., MURCIA, A., BUTLER, J., HALLIWELL, B. & ARUOMA, O. I.: Antioxidant actions of thymol, carvacrol, 6-gingerol, zingerone and hydroxytyrosol. *Food and Chemical Toxicology*, Band 32, 1, Seiten 31 - 36, 1994.
- ALEKSANDROVA, L. G., KOROLEV, A. M. & PREOBRAZHENSKAYA, M. N.: Study of natural ascorbigen and related compounds by HPLC. *Food Chemistry*, Band 45, Seiten 61 - 69, 1992.
- AMIOT, M.-J., FLEURIET, A. & MACHEIX, J.-J.: Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 34, Seiten 823 - 826, 1986.
- ARUOMA, O. I.: Free radicals and food. *Chemistry in Britain*, Band 29, 3, Seiten 210 - 14, 1993.
- BECKER, E. M., NISSEN, L. R. & SKIBSTED, L. H.: Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects. *Rfür Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung. Food research and Technology*, Band 219, 6, Seiten 561 - 571, 2004.
- BELITZ, H.-D. & GROSCH, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag, Berlin u.a., 4. Ausgabe, 1992.
- BENDICH, A., MACHLIN, L. J., SCANDURRA, O., BURTON, G. W. & WAYNER, D. D. M.: The antioxidant role of vitamin C. *Advances in Free Radical Biology and Medicine*, Band 2, 2, Seiten 419 - 444, 1986.
- BONDET, V., BRAND-WILLIAMS, W. & BERSET, C.: Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH free radical method. *Food Science & Technology*, Band 30, 7, Seite 772, 1997.
- BRACCO, U., LÖLIGER, J. & VIRET, J.-L.: Production and use of natural antioxidants. *The journal of the American Oil Chemists' Society*, Band 58, Seiten 686 - 690, 1981.
- BRAND-WILLIAMS, W., CUVELIER, M. E. & BERSET, C.: Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Science and Technology / Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, Band 28, Seiten 25 - 30, 1995.
- BRIMBERG, U. I. & KAMAL-ELDIN, A.: On the kinetics of the autoxidation of fats: Influence of pro-oxidants, antioxidants and synergists. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Band 105, Seiten 83 - 91, 2003.
- BUETTNER, G. P. & JURKIEWICZ, B. A.: Ascorbate free radical as a marker of oxidative stress: An EPR study. *Free Radical Biology and Medicine*, Band 14, 1, Seiten 49 - 55, 1993.
- CARBONNEAU, M.-A., LÉGER, C. L., MONNIER, L., BONNET, C., MICHEL, F., FOURET, G., DEDIEU, F. & DESCOMPS, B.: Supplementation with wine phenolic compounds increases the antioxidant capacity of plasma and vitamin E of low-density lipoprotein without changing the lipoprotein Cu(2+)-oxidizability: Possible explanation by phenolic location. *European Journal of Clinical Nutrition*, Band 51, Seiten 682 - 690, 1997.
- CHE MAN, Y. B., JIALONG, L. & LIU, J. L.: The effects of TBHQ and alpha-tocopherol on quality characteristics of refined-bleached and deodorized palm olein (RBDPO) during deep-fat frying. *Journal of Food Lipids*, Band 6, Seiten 117 - 129, 1999.
- CHEN, J. H. & HO, C.-T.: Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 45, Seiten 2374 - 2378, 1997.
- CONNELLY, N. G. & GEIGER, W. E.: Chemical redox agents for organometallic chemistry. *Chem. Rev.*, Band 96, Seiten 877 - 910, 1996.
- COSGROVE, J. P., CHURCH, D. F., PRYOR, W. A.: The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, Band 22, 5, Seiten 299 - 304, 1987.

- FIRUZI, O., LACANNA, A., PETRUCCI, R., MARROSU, G. & SASO, L.: Evaluation of the antioxidant activity of flavonoids by "ferric reducing antioxidant power" assay and cyclic voltammetry. *Biochimica et Biophysica Acta*, Band 1721, 1 - 3 Seiten 174 - 184, 2005.
- FRANKEL, E. N.: Methods of evaluating food antioxidants: Reply. *Trends in Food Science and Technology*, Band 5, 2, Seite 57, 1994.
- FRANKEL, E. N.: *Lipid Oxidation*, The Oily Press, Dundee, 1998.
- GAYLOR, V. F., ELVING, P. J. & CONRAD, A. L.: Polarographic oxidation of phenolic compounds. *Analytical Chemistry*, Band 25 Seiten 1078 - 1082, 1953.
- GEOFFROY, M., LAMBELET, P. & RICHERT, P.: Radical intermediates and antioxidants: An esr study of radicals formed on carnosic acid in the presence of oxidized lipids. *Free Radical Research*, Band 21, 4, Seiten 247 - 258, 1994.
- HAMILTON, R. J., KALU, C., MCNEIL, G. P., PADLEY, F. B. & PIERCE, J. H.: Effects of tocopherols, ascorbyl palmitate, and lecithin on autoxidation of fish oil. *The journal of the American Oil Chemists' Society*, Band 75, 7, Seiten 813 - 822, 1998.
- HARATS, D., CHEVION, S., NAHIR, M., NORMAN, Y., SAGEE, O. & BERRY, E. M.: Citrus fruit supplementation reduces lipoprotein oxidation in young men ingesting a diet high in saturated fat: Presumptive evidence for an interaction between vitamins C and E in vivo. *American Journal of Clinical Nutrition*, Band 67, Seiten 240 - 245, 1998.
- HAYASE, F., HIRASHIMA, S., OKAMOTO, G. & KATO, H.: Scavenging of aktive oxygens by melanoidins. *Agricultural and Biological Chemistry*, Band 53, 12, Seiten 3383 - 3385, 1989.
- HEINS, A., GARAMUS, V. M., STEFFEN, B., STÖCKMANN, H. & SCHWARZ, K.: Impact of phenolic antioxidants on structural properties of micellar solutions. *Food Biophysics*, Band 1, Seiten 189 - 201, 2006.
- HEINS, A., MCPHAIL, D. B., SOKOLOWSKI, T., STÖCKMANN, H. & SCHWARZ, K.: The location of phenolic antioxidants and radicals at interfaces determines their activity. *Lipids*, DOI 10.1007/s11745-007-3052-6, Seiten 2007 a.
- HEINS, A., SOKOLOWSKI, T., STÖCKMANN, H. & SCHWARZ, K.: Investigating the location of propyl gallate at surfaces and its chemical microenvironment by (1)H NMR. *Lipids*, DOI 10.1007/s11745-007-3053-5, Seiten 2007 b.
- HIRAMOTO, K., MIURA, Y., OHNUKI, G., KATO, T. & KIKUGAWA, K.: Are water-soluble natural antioxidants synergistic in combination with alpha-tocopherol? *Journal of Oleo Science*, Band 51, 9, Seiten 569 - 576, 2002.
- HOPIA, A., HUANG, S.-W., SCHWARZ, K., GERMAN, J. B. & FRANKEL, E. N.: Effect of different lipid systems on antioxidant activity of rosemary constituents carnosol and carnosic acid with and without alpha-tocopherol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 44, Seiten 2030 - 2036, 1996.
- HUANG, S.-W., FRANKEL, E. N., SCHWARZ, K., AESCHBACH, R. & GERMAN, J. B.: Antioxidant activity of carnosic acid and methyl carnosate in bulk oils and oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 44, Seiten 2951 - 2956, 1996.
- HUANG, S.-W., HOPIA, A., SCHWARZ, K., FRANKEL, E. N. & GERMAN, J. B.: Antioxidant activity of alpha-tocopherol and trolox in different lipid substrates: Bulk oils vs. oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 44, Seiten 444 - 452, 1996.
- HUANG, S.-W., SCHWARZ, K., FRANKEL, E. N. & GERMAN, J. B.: Effect of pH on antioxidant activity of alpha-tocopherol and trolox in oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 44, Seiten 2496 - 2502, 1996.
- ISNARDY, B., WAGNER, K.-H. & ELMADFA, I.: Effects of alpha, gamma- and delta-tocopherols on the autoxidation of purified rapeseed oil triacylglycerols in a system containing low oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 51, Seiten 7775 - 7780, 2003.

- JOCELYN, P. C.: The standard redox potential of cysteine-cystine from the thiol-disulphide exchange reaction with glutathione and lipoic acid. *European Journal of Biochemistry*, Band 2, Seiten 327 - 331, 1967.
- JOVANOVIĆ, S. V., JANCÓVIĆ, I. & JOSIMOVIĆ, L.: Electron-transfer reactions of alkyl peroxy radicals. *Journal of the American Chemical Society*, Band 114, Seiten 9018 - 9021, 1992.
- JOVANOVIĆ, S. V., STEENKEN, S., TOSIĆ, M., MARJANOVIĆ, B. & SIMIĆ, M. G.: Flavonoids as antioxidants. *Journal of the American Chemical Society*, Band 116, Seiten 4846 - 4851, 1994.
- JOVANOVIĆ, S. V., STEENKEN, S., HARA, Y. & SIMIĆ, M. G.: Reduction potentials of flavonoid and model phenoxyl radicals. Which ring in flavonoids is responsible for antioxidant activity? *Journal of the Chemical Society/Perkin transactions 2*, Band 2, Seiten 2497 - 2504, 1996.
- KAMAL-ELDIN, A. & APPELQVIST, L.-Å.: The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, Band 31, 7, Seiten 671 - 701, 1996.
- KAMAL-ELDIN, A. & ANDERSSON, R.: A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *The journal of the American Oil Chemists' Society*, Band 74, 4, Seiten 375 - 380, 1997.
- LABUZA, T. P.: Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Critical Reviews in Food Technology*, Band 2, Seiten 335 - 405, 1971.
- LAMPI, A.-M., HOPIA, A., EKHOLM, P. & PIIRONEN, V.: Method for the preparation of triacylglycerol fractions from rapeseed and other oils for autoxidation studies. *Food Science and Technology / Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, Band 25, Seiten 386 - 388, 1992.
- LAMPI, A.-M., HOPIA, A. & PIIRONEN, V.: Antioxidant activity of minor amounts of gamma-tocopherol in natural triacylglycerols. *The journal of the American Oil Chemists' Society*, Band 74, 5, Seiten 549 - 556, 1997.
- LAMPI, A.-M., KATAJA, L., KAMAL-ELDIN, A. & VIENO, P.: Antioxidant activities of alpha- and gamma-tocopherols in the oxidation of rapeseed oil triacylglycerols. *The Journal of American Oil Chemists' Society*, Band 76, 6, Seiten 749 - 755, 1999.
- LARANJINHA, J., VIEIRA, O., MADEIRA, V. & ALMEIDA, L.: Two related phenolic antioxidants with opposite effects on vitamin E content in low density lipoproteins oxidized by ferrylmyoglobin: Consumption vs regeneration. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Band 323, 2, Seiten 373 - 381, 1995.
- LARANJINHA, J. & CADENAS, E.: Redox cycles of caffeic acid, alpha-tocopherol and ascorbate: Implications for protection of low-density lipoproteins against oxidation. *Life*, Band 48, Seiten 57 - 65, 1999.
- LIAO, K.-L. & YIN, M.-C.: Individual and combined antioxidant effects of seven phenolic agents in human erythrocyte membrane ghosts and phosphatidylcholine liposome systems: importance of the partition coefficient. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 48, Seiten 2266 - 2270, 2000.
- LINDE, D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 86. Ausgabe, 2006.
- LODGE, J. K., YOUNG, H.-D., HANDELMAN, G. J., KONISHI, T., MATSUGO, S., MATHUR, V. V. & PACKER, L.: Natural sources of lipoic acid: Determination of lipoyllysine released from protease-digested tissues by high performance liquid chromatography incorporating electrochemical detection. *Journal of Applied Nutrition*, Band 49, 1/2, Seiten 3 - 11, 1997.
- LÖLIGER, J.: The use of antioxidants in foods. In: Aruoma, O. I. & Halliwell, B. (Hrsg.): *Free radicals and food additives*, Taylor & Francis, London, 1991.
- MEDINA, I., TOMBO, I., SATÈ-GRACIA, T. M., GERMAN, J. B. & FRANKEL, E. N.: Effects of natural phenolic compounds on the antioxidant activity of lactoferrin in liposomes and oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 50, 8, Seiten 2392 - 2399, 2002.



- MEZOUARI, S., EICHNER, K., KOCHHAR, S. P., BRÜHL, L. & SCHWARZ, K.: Effect of the full refining process on rice bran oil composition and its heat stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Band 108, 2006.
- MEZOUARI, S., KOCHHAR, S. P., SCHWARZ, K. & EICHNER, K.: Effect of dewaxing pretreatment on composition and stability of rice bran oil: Potential antioxidant activity of wax fraction. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Band 108, Seiten 679 - 686, 2006.
- MILLER JR., R. G.: *Grundlagen der Angewandten Statistik*, R. Oldenbourg Verlag, München u.a., 2. Ausgabe, 1996.
- MURAKAMI, M., YAMAGUCHI, T., TAKAMURA, H. & MATOBA, T.: Effects of ascorbic acid and alpha-tocopherol on antioxidant activity of phenolic compounds. *Food and Chemical Toxicology*, Band 68, 5, Seiten 1622-1625, 2003.
- NAMIKI, M.: Antioxidants/Antimutagens in Food. *Food Science and Nutrition*, Band 29, 4, Seiten 273 - 300, 1990.
- NARDINI, M., D'AQUINO, M., TOMASSI, G., GENTILI, V., DI FELICE, M. & SCANCCINI, C.: Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by caffeic acid and other hydroxycinnamic acid derivatives. *Free Radical Biology and Medicine*, Band 19, 5, Seiten 541 - 552, 1995.
- NEMEIKAITĖ-CENIENE, A., IMBRASAITĖ, A., SERGEDIENE, E. & CENAS, N.: Quantitative structure-activity relationship in prooxidant cytotoxicity of polyphenols: Role of potential of phenoxy radical/phenol redox couple. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Band 441, Seiten 182 - 190, 2005.
- NICHOLSON, R. S. & SHAIN, I.: Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical Chemistry*, Band 36, 4, Seiten 706 - 723, 1964.
- NICOLI, M. C., CALLIGARIS, S. & MANZOCCO, L.: Effect of enzymatic and chemical oxidation on the antioxidant capacity of catechin model systems and apple derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 48, Seiten 4576 - 4580, 2000.
- NIETO, S., GARRIDO, A., SANHUEZA, J., LOYOLA, L. A., MORALES, G., LEIGHTON, F. & VALENZUELA, A.: Flavonoids as stabilizers of fish oil: An alternative to synthetic antioxidants. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, Band 70, Seiten 773 - 778, 1993.
- NIKI, E., SAITO, T., KAWAKAMI, A. & KAMIYA, Y.: Inhibition of oxidation of methyl linoleate in solution by vitamin E and vitamin C. *The Journal of Biological Chemistry*, Band 259, 7, Seiten 4177 - 4182, 1984.
- NIKI, E.: Action of ascorbic acid as a scavenger of active and stable oxygen radicals. *American Journal of Clinical Nutrition*, Band 54, Seiten 1119S - 1124S, 1991.
- OHM, V. A., STÖCKMANN, H. & SCHWARZ, K.: The more - The better? Estimating the inhibitory activity of alpha-tocopherol towards lipid oxidation. *Journal of Plant Physiology*, Band 162, Seiten 785 - 789, 2005.
- OHM, V.A., unveröffentlichte Ergebnisse.
- PEDRIELLI, P. & SKIBSTED, L. H.: Antioxidant synergy and regeneration effect of quercetin, (-)-epicatechin, and (+)-catechin on alpha-tocopherol in homogeneous solutions of peroxidizing methyl linoleate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 50, Seiten 7138 - 7144, 2002.
- PENKETH, G. E.: The oxidation potentials of phenolic and amino antioxidants. *Journal of Applied Chemistry*, Band 7, Seiten 512 - 521, 1957.
- PETERS, G.: mündliche Auskunft, 2006.
- PEYRAT-MAILLARD, M. N., CUVELIER, M. E. & BERSET, C.: Antioxidant activity of phenolic compounds in 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (AAPH)-induced oxidation: Synergistic and antagonistic effects. *The journal of the American Oil Chemists' Society*, Band 80, 10, Seiten 1007 - 1012, 2003.

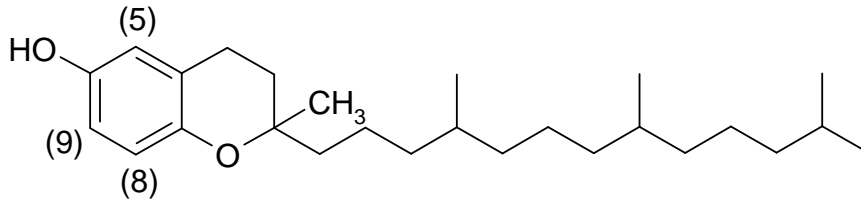
- PILJAC, J., MARTINEZ, S., STIPCEVIC, T., PETRVIĆ, Z. & METIKOS-HUKOVIĆ, M.: Cyclic voltammetry investigation of the phenolic content of Croatian wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, Band 55, 4, Seiten 417 - 422, 2004.
- POLEWSKI, K., KNIAT, S. & SLAWINSKA, D.: Gallic acid, a natural antioxidant, in aqueous and micellar environment: Spectroscopic studies. *Current Topics in Biophysics*, Band 26, 2, Seiten 217-227, 2002.
- PORTER, W. L., BLACK, E. B. & DROLET, A. M.: Use of polyamide oxidative fluorescence test on lipid emulsions: Contrast in relative effectiveness of antioxidants in bulk versus dispersed systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 37, Seiten 615 - 624, 1989.
- RAPTA, P., MISÍK, V., STASKO, A. & VRÁBEL, I.: Redox intermediates of flavonoids and caffeic acid esters from propolis: An epr spectroscopy and cyclic voltammetry study. *Free Radical Biology and Medicine*, Band 18, 5, Seiten 901 - 908, 1995.
- ROGINSKY, V. & LISSI, E. A.: Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry*, Band 92, Seiten 235 - 254, 2004.
- SCHIEBERLE, P. & GROSCH, W.: Decomposition of linoleic acid hydroperoxides. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung. Food Research and Technology*, Band 173, Seiten 192 - 198, 1981.
- SCHNEIDER, C.: Chemistry and biology of vitamin E. *Molecular Nutrition and Food Research*, Band 49, Seiten 7 - 30, 2005.
- SCHWARZ, K. & TERNES, W.: Antioxidative constituents of *rosmarinus officinalis* and *salvia officinalis*. I. Determination of phenolic diterpenes with antioxidative activity amongst tochochromanols using HPLC. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung. Food Research and Technology*, Band 195, Seiten 95 - 98, 1992.
- SCHWARZ, K., HUANG, S.-W., GERMAN, J., BRUCE, TIERSCH, B., HARTMANN, J. & FRANKEL, E. N.: Activities of antioxidants are affected by colloidal properties of oil-in-water and water-in-oil emulsions and bulk oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 48, 10, Seiten 4874 - 4882, 2000.
- SCHWARZ, K. & ERBERSDOBLER, H.: Raps als Lebensmittel. In: Christen, O. & Friedt, W. (Hrsg.): *Winterraps - Das Handbuch für Profis*, DLG Verlag, Frankfurt am Main, 2007.
- SHAHIDI, F. & NACZK, M.: An overview of the phenolics of canola and rapeseed: Chemical, sensory and nutritional significance. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, Band 69, 9, Seiten 917 - 924, 1992.
- TERAO, J., PISKULA, M. & YAO, Q.: Protective effect of epicatechin, epicatechin gallate, and quercetin on lipid peroxidation in phospholipid bilayers. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Band 308, 1, Seiten 278 - 284, 1994.
- THOMPSON, R. S., JACQUES, D., HASLAM, E. & TANNER, R. J. N.: Plant proanthocyanidins. Part I. Introduction; the isolation, structure, and distribution in nature of plant procyanidins. *Journal of the Chemical Society/Perkin transactions 1*, Band P 2, Seiten 1387 - 1399, 1972.
- TROMBINO, S., SERINI, S., DI NICUOLO, F., CELLENO, L., ANDÒ, S., PICCI, N., CALVIELLO, G. & PALOZZA, P.: Antioxidant effects of ferulic acid in isolated membranes and intact cells: Synergistic interactions with alpha-tocopherol, beta-carotene, and ascorbic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 52, Seiten 2411 - 2420, 2004.
- TSIMIDOU, M. & BOSKOU, D.: Antioxidant activity of essential oils from the plants of the *lamiaceae* family. *Developments in Food Science*, Band 34, Seiten 273 - 284, 1994.
- URI, N.: Mechanism of autoxidation. In: *Autoxidation and antioxidants*. (Hrsg.): Lundberg, W. O., Wiley VCH, New York, 1961.
- VALAVANIDIS, A., NISIETOU, C., PAPAGEORGIOU, Y., KREMLI, I., SATRAVELAS, N., ZINIERIS, N. & ZYGALAKI, H.: Comparison of the radical scavenging potential of polar and lipidic fractions of

- olive oil and other vegetable oils under normal conditions and after thermal treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 52, 8, Seiten 2358 - 2365, 2004.
- VON UHL, J. C. & EICHNER, K.: Zum Einfluß von Antioxidantien natürlichen Ursprungs auf die Stabilität von Linolsäuremethylester in Modellsystemen. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Band 92, 9, Seiten 355 - 361, 1990.
- WACHS, W.: Elektrometrische Redoxmessungen an natürlichen Fett-Antioxydantien. *Biochemische Zeitschrift*, Band 319 Seiten 561 - 570, 1949.
- WANG, J.: *Analytical electrochemistry*, Wiley-VCH, New Jersey, 3. Ausgabe, 2006.
- YI, O.-S., HAN, D. & SHIN, H.-K.: Synergistic antioxidative effect of tocopherol and ascorbic acid in fish oil/lecithin/water system. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, Band 68, 11, Seiten 1991. ZELIGS, M. A.: Diet and estrogen status: The cruciferous connection. *Journal of Medicinal Food*, Band 1, 2, Seiten 67 - 82, 1998.
- ZHOU, B., WU, L.-M., YANG, L. & LIU, Z.-L.: Evidence for a alpha-tocopherol regeneration reaction of green tea polyphenols in SDS micelles. *Free Radical Biology and Medicine*, Band 38, Seiten 78 - 84, 2005.

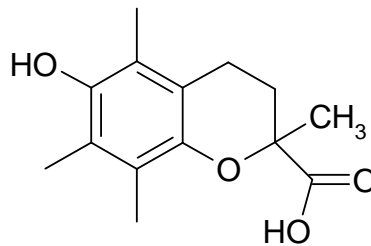
## 8. Anhang

### 8.1. Strukturformeln der verwendeten Antioxidantien

#### 8.1.1. Tocopherolderivate



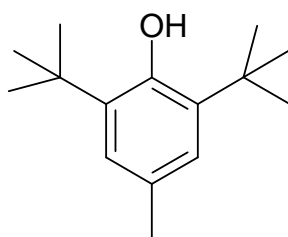
5,7,8-Trimethyl	= alpha-Tocopherol
5,8-Dimethyl	= beta-Tocopherol
7,8-Dimethyl	= gamma-Tocopherol
8-Methyl	= delta-Tocopherol



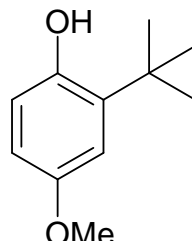
Trolox

Abb. 8.1: Strukturformeln der Tocopherol-Derivate

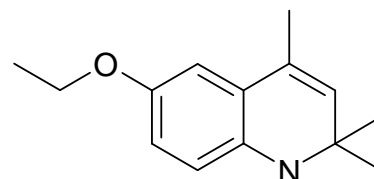
#### 8.1.2. Synthetische Antioxidantien



BHT



BHA



Ethoxyquin

Abb. 8.2: Strukturformeln der synthetischen Antioxidantien Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA) und Ethoxyquin

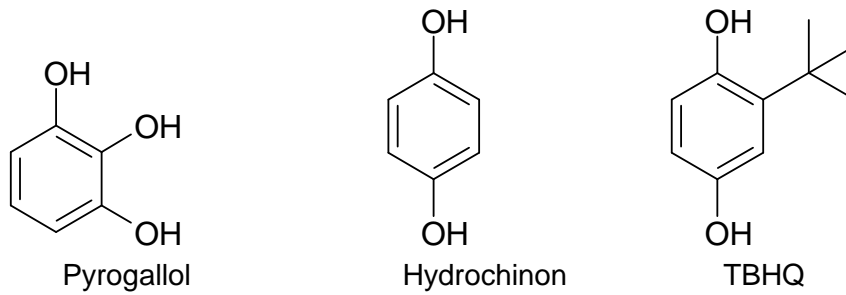


Abb. 8.3: Strukturformeln der synthetischen Antioxidantien Pyrogallol, Hydrochinon und tert-Butylhydrochinon (TBHQ)

### 8.1.3. Gallussäure-Derivate

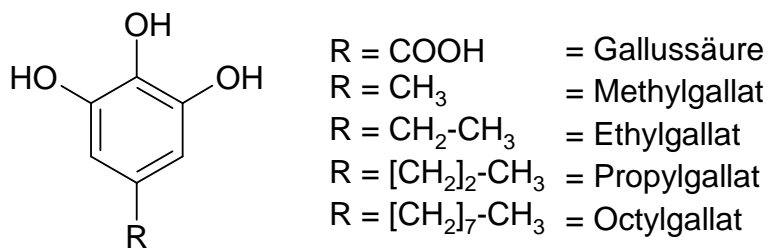


Abb. 8.4: Strukturformeln der Derivate der Gallussäure

### 8.1.4. Flavonoide

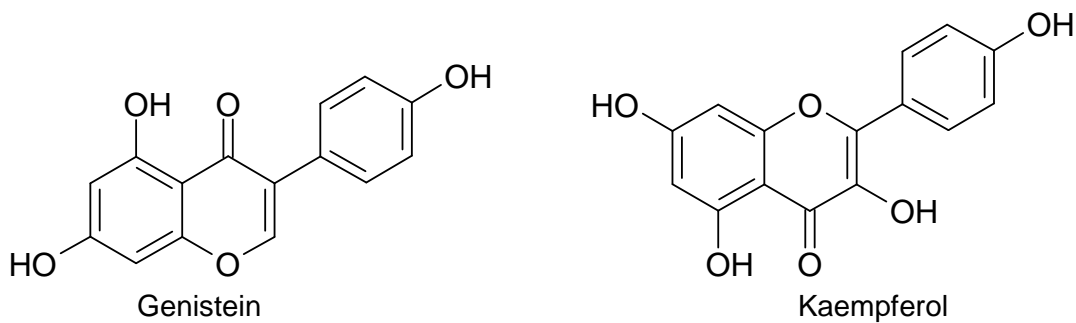


Abb. 8.5: Strukturformeln der Flavonoide Genistein und Kaempferol

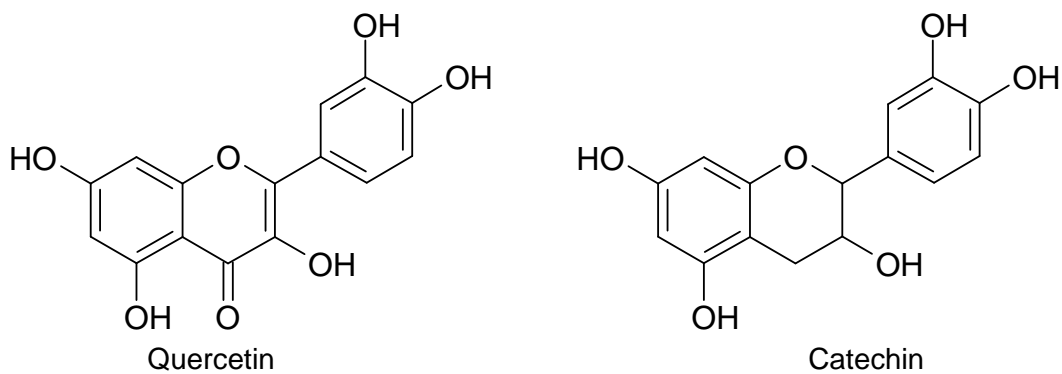


Abb. 8.6: Strukturformeln der Flavonoide Quercetin und Catechin

### 8.1.5. Ascorbinsäure-Derivate

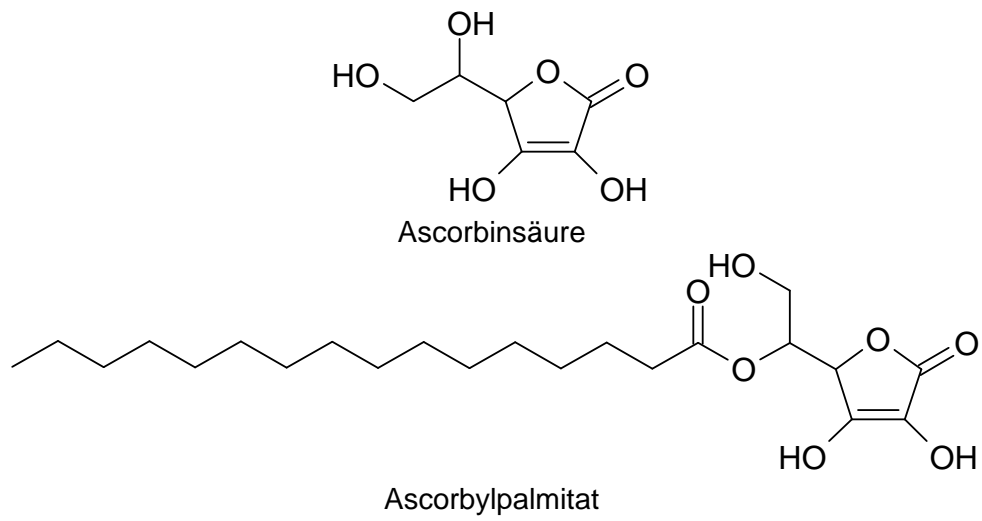


Abb. 8.7: Strukturformeln der Ascorbinsäure-Derivate Ascorbinsäure und Ascorbylpalmitat

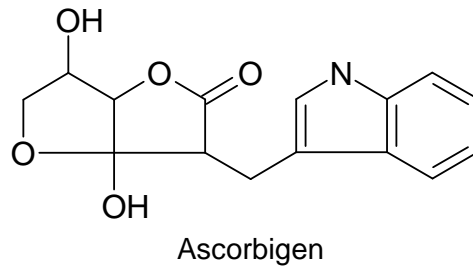


Abb. 8.8: Strukturformel des Ascorbinsäure-Derivats Ascorbigen

### 8.1.6. Pflanzenphenole

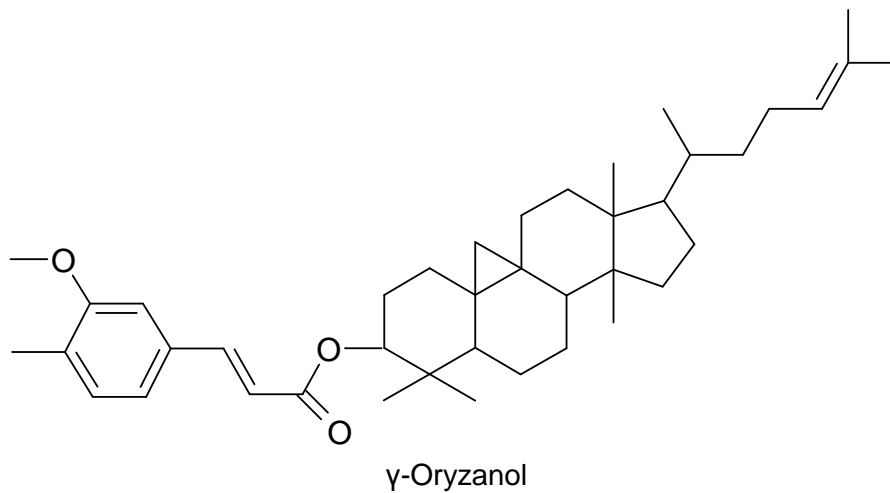
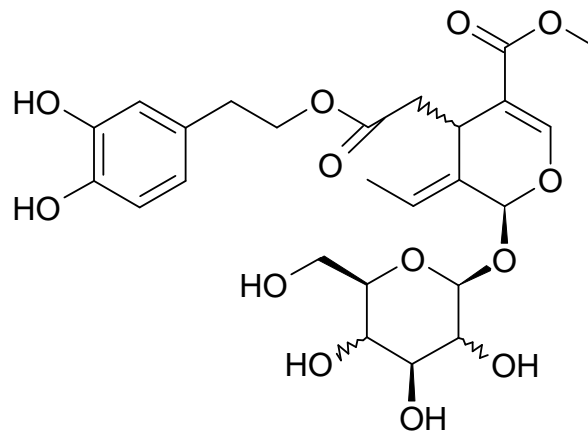


Abb. 8.9: Struktur des Pflanzenphenols  $\gamma$ -Oryzanol



Oleuropein

Abb. 8.10: Strukturformel des Pflanzenphenols Oleuropein

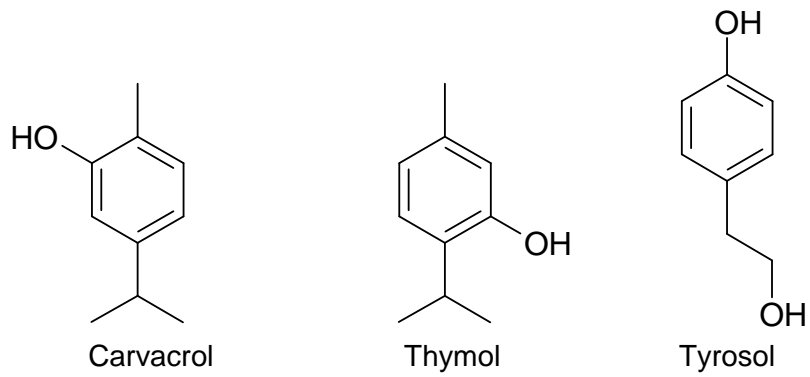


Abb. 8.11: Strukturformeln der Pflanzenphenole Carvacrol, Thymol und Tyrosol

### 8.1.7. Diterpendiphenole

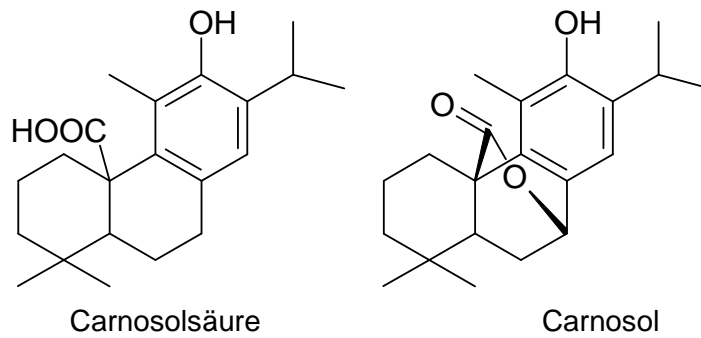


Abb. 8.12: Strukturformeln der Diterpendiphenole Carnosolsäure und Carnosol

### 8.1.8. Hydroxyzimtsäuren und Ester

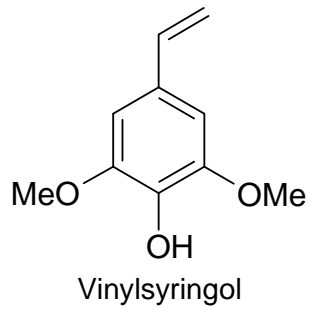


Abb. 8.13: Strukturformel des Sinapinsäure-Derivats Vinylsyringol

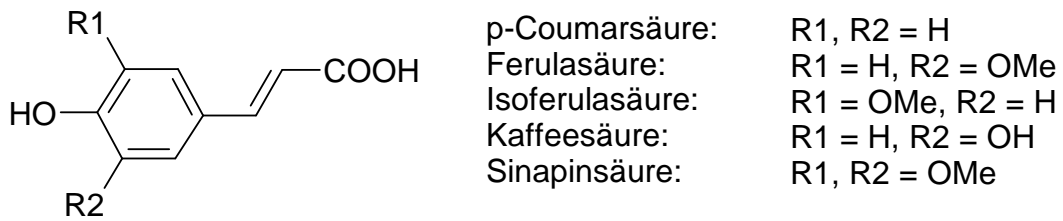


Abb. 8.14: Strukturformeln der Hydroxyzimtsäuren p-Coumarsäure, Ferulasäure, Isoferulasäure, Kaffeesäure und Sinapinsäure

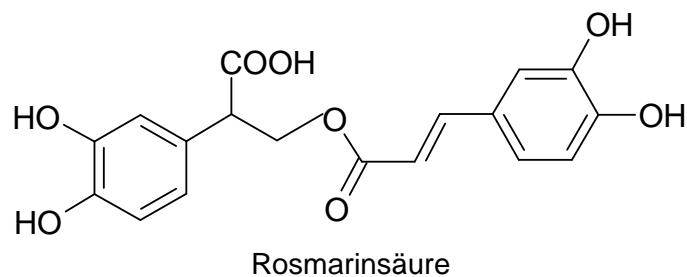
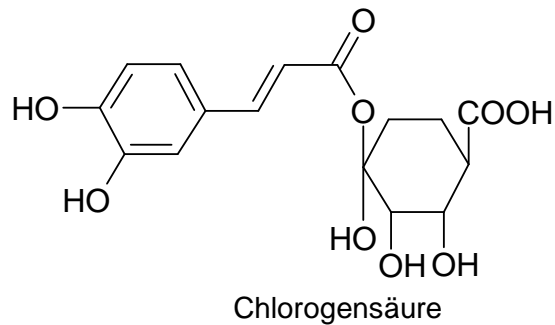


Abb. 8.15: Strukturformeln der Hydroxyzimtsäureester Chlorogensäure und Rosmarinsäure



### 8.1.9. Hydroxybenzoesäuren

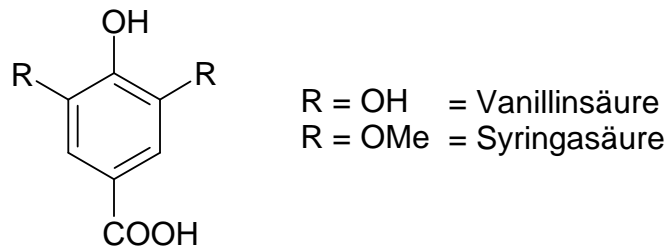


Abb. 8.16: Strukturformel der Hydroxybenzoesäuren Syringasäure und Vanillinsäure

### 8.1.10. Nichtphenolische Antioxidantien

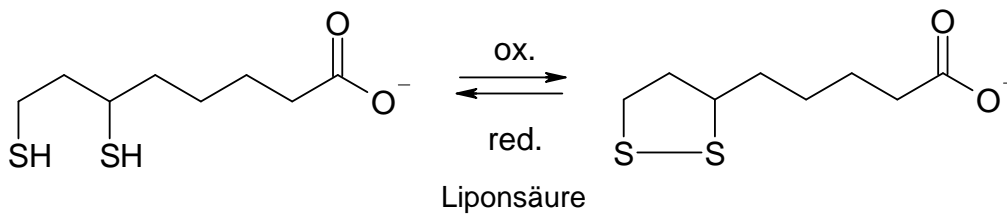


Abb. 8.17: Strukturformel des nichtphenolischen Antioxidans Liponsäure

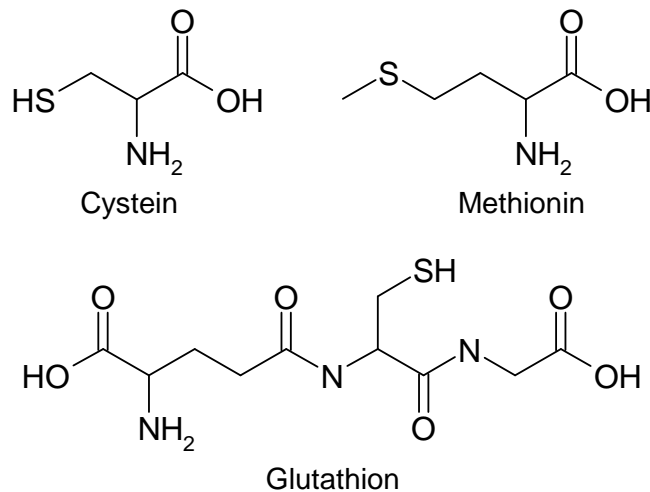


Abb. 8.18: Strukturformeln der nicht phenolischen Antioxidantien

## 8.2. Bestimmung des antioxidativen Potenzials der eingesetzten Verbindungen mittels DPPH-Test

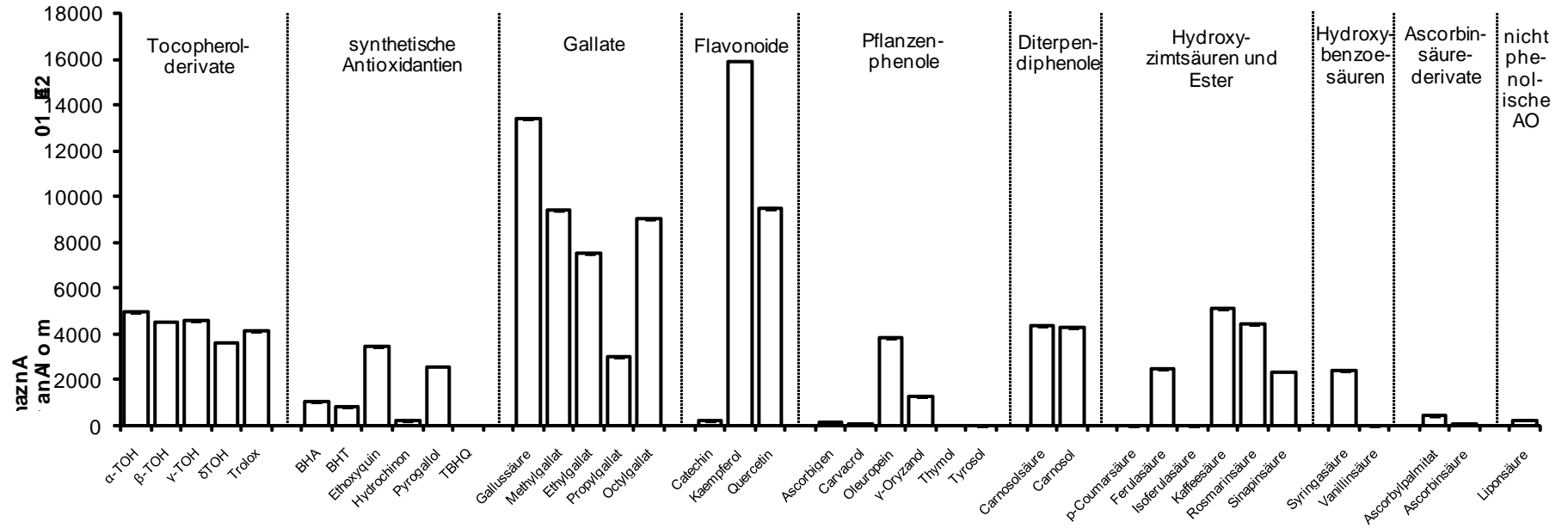


Abb. 8.19: Antioxidative Potenziale der in dieser Arbeit verwendeten potenziellen Synergisten in Ethanol mittels DPPH-Analyse, dargestellt in Anzahl reduzierter DPPH Moleküle pro 10 mg Analyt/L. Die nicht phenolischen Verbindungen Cystein, Methionin und Glutathion waren nicht in Ethanol löslich.

### 8.3. Redoxpotenziale der eingesetzten Substanzen

#### 8.3.1. Redoxpotenziale bestimmt mittels Differenz-Puls-Voltammetrie

**Tab. 8.1: Redoxpotenziale in Acetonitril, micellarer Lösung, Emulsion, Ethanol/Puffer - gegen NWE**

Vermessen gegen NWE	Name	Acetonitril <sup>a</sup> E <sub>1/2</sub> [mV]	micellare Lösung <sup>b</sup> E <sub>1/2</sub> [mV]	Emulsion <sup>b</sup> E <sub>1/2</sub> [mV]	Ethanol/Puffer <sup>b</sup> E <sub>1/2</sub> [mV]
Tocopherol-Derivate	α-Tocopherol	-181	-	-	44
	β-Tocopherol	-136	-	-	109
	γ-Tocopherol	-125	-	-	109
	δ-Tocopherol	-59	-	-	184
	Trolox	-83	-32	-12	33
Synthetische Antioxidantien	BHA	57	194	245	250 / 446
	BHT	345	542	-	884
	Ethoxyquin	-	33	53	99
	Hydrochinon	93	33	68	63
	Pyrogallol	171	68	13	53 / 340
	TBHQ	59	-2	18	104
Gallate	Gallussäure	431	88	104 / 481	53 / 350
	Methylgallat	403	94	88	48
	Ethylgallat	439	68	83	38
	Propylgallat	443	78	93	53
	Octylgallat	439	88	93	23
Flavonoide	Catechin	297	169 / 491	154 / 491	124 / 421
	Genistein	781	456 / 748	461 / 788	441 / 733
	Kaempferol	255	129 / 778	134 / 773	53
	Quercetin	181 / 433	68 / 783	68 / 778	-2 / 360
Ascorbinsäure-Derivate	Ascorbinsäure	-	28	48 / 798	-97
	Ascorbylpalmitat	581	-	819	-93
Pflanzenphenole	Ascorbigen	37	543	602	602
	Carvacrol	491	451 / 1136	476 / 1131	441
	Oleuropein	325	48	48	204
	γ-Oryzanol	177 / 483	-	-	285
	Tyrosol	487	442	496	466
	Thymol	467	456	496	446
Diterpendiphenole	Carnosol	333	-	-	-
	Carnosolsäure	55	63	53	59
Hydroxycimtsäure + Ester	p-Coumarsäure	zerfällt	466	471	436
	Chlorogensäure	391	139	129	73
	Ferulasäure	314	275 / 401	285 / 421	260
	Isoferulasäure	351	411	406	401
	Kaffeesäure	243	94	88	63
	Rosmarinsäure	-403 / 457	139	129	154
	Sinapinsäure	259	174	229	124
	Vinylsyringol	-9	-	124	73
Hydroxybenzoesäuren	Syringasäure	437	290	295	275
	Vanillinsäure	583	461	456	421
nicht phenolische Antioxidantien	Cystein	-	-	-	396 / 622
	Glutathion	-	-	-	-
	Liponsäure	55	562	537	773
	Methionin	-	1065	1070	-

- = nicht messbar bzw. nicht auswertbar

<sup>a</sup>Referenz Ferrocen weist ein Potenzial von 348 mV zur NWE auf (MUKHERJEE, 1972)

<sup>b</sup>Referenz Silber/Silberchlorid Elektrode weist ein Potenzial von 197 mV zur NWE auf (RÖMPP, 1999)

### 8.3.2.Redoxpotenziale bestimmt mittels Cyclovoltammetrie

Tab. 8.2: Potenziale ( $E_p^{ox}$ ,  $E_p^{red}$ ,  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E$ ) und Reversibilität aller vermessenen Substanzen in Acetonitril gegen NWE

Vermessen NWE	Name	Acetonitril <sup>a</sup> $E_p^{ox}$ [mV]	Acetonitril <sup>a</sup> $E_p^{red}$ [mV]	Acetonitril $E_{1/2}$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	Reversibilität Acetonitril
Tocopherol- Derivate	$\alpha$ -Tocopherol	-120	-228	-174	108	quasi-rev.
	$\beta$ -Tocopherol	-87	-183	-135	96	quasi-rev.
	$\gamma$ -Tocopherol	-83	-191	-137	108	quasi-rev.
	$\delta$ -Tocopherol	-1	-121	-61	120	quasi-rev.
	Trolox	-16	-	-	-	irrev.
Synthetische Antioxidantien	BHA	85	-	-	-	irrev.
	BHT	417	-	-	-	irrev.
	Ethoxyquin	-	-	-	-	-
	Hydrochinon	161	-	-	-	irrev.
	Pyrogallol	241	-	-	-	irrev.
	TBHQ	119	-	-	-	irrev.
Gallate	Gallussäure	459	-	-	-	irrev.
	Methylgallat	495	-	-	-	irrev.
	Ethylgallat	533	-	-	-	irrev.
	Propylgallat	533	-	-	-	irrev.
	Octylgallat	515	-	-	-	irrev.
Flavonoide	Catechin	-	-	-	-	-
	Genistein	-	-	-	-	-
	Kaempferol	355	-	-	-	irrev.
	Quercetin	505 / 265	-	-	-	irrev.
Ascorbinsäure- Derivate	Ascorbinsäure	-	-	-	-	-
	Ascorbylpalmitat	882	-	-	-	irrev.
Pflanzenphenole	Ascorbigen	163	-	-	-	irrev.
	Carvacrol	611	-	-	-	irrev.
	Oleuropein	433	-	-	-	irrev.
	$\gamma$ -Oryzanol	-	-	-	-	-
	Tyrosol	615	-	-	-	irrev.
	Thymol	742	-	-	-	irrev.
Diterpendiphenole	Carnosol	455	-	-	-	irrev.
	Carnosolsäure	206	-	-	-	irrev.
Hydroxyzimtsäure + Ester	p-Coumarsäure	zerfällt über die Messung		-	-	-
	Chlorogensäure	637	-	-	-	irrev.
	Ferulasäure	431	-	-	-	irrev.
	Isoferulasäure	437	-	-	-	irrev.
	Kaffeesäure	325	-	-	-	irrev.
	Rosmarinsäure	509	-	-	-	irrev.
	Sinapinsäure	355	-	-	-	irrev.
	Vinylsyringol	zerfällt über die Messung		-	-	-
Hydroxybenzoe- säuren	Syringasäure	526	-	-	-	irrev.
	Vanillinsäure	684	-	-	-	irrev.
nicht phenolische Antioxidantien	Cystein	-	-	-	-	-
	Glutathion	-	-	-	-	-
	Liponsäure	120	-44	38	164	irrev.
	Methionin	-	-	-	-	-

- = nicht messbar bzw. nicht auswertbar

<sup>a</sup>Referenz Ferrocen weist ein Potenzial von 641 mV zur NWE auf (CONNELLY UND GEIGER, 1996; LINDE, 2006)

<sup>c</sup>Wert nach 1 Zyklus, nicht vermessen bis zum stabilen Zustand

**Tab. 8.3: Potenziale ( $E_p^{ox}$ ,  $E_p^{red}$ ,  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E$ ) und Reversibilität aller vermessenen Substanzen in micellarer Lösung gegen NWE**

Vermessen NWE	Name	micellare Lsg <sup>b</sup>	micellare Lsg <sup>b</sup>	micellare Lsg <sup>b</sup>	$\Delta E$ [mV]	Reversibilität micellare Lsg.
		$E_p^{ox}$ [mV]	$E_p^{red}$ [mV]	$E_{1/2}$ [mV]		
Tocopherol- Derivate	$\alpha$ -Tocopherol	-	-	-	-	-
	$\beta$ -Tocopherol	-	-	-	-	-
	$\gamma$ -Tocopherol	-	-	-	-	-
	$\delta$ -Tocopherol	-	-	-	-	-
	Trolox	53	-153 / -608	-	-	irrev.
Synthetische Antioxidantien	BHA	58 / 250	-279	-	-	irrev.
	BHT	698 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Ethoxyquin	-108	-163	-136	55	quasi-rev.
	Hydrochinon	94	-158	-32	252	irrev.
	Pyrogallol	184 / 557	-	-	-	irrev.
	TBHQ	63	-284	237	347	irrev.
Gallate	Gallussäure	139 / 537	-	-	-	irrev.
	Methylgallat	134 / 159 <sup>c</sup>	68 <sup>c</sup>	105 <sup>c</sup>	91 <sup>c</sup>	
	Ethylgallat	134 / 522	-	-	-	irrev.
	Propylgallat	134	-	-	-	irrev.
	Octylgallat	154	-	-	-	irrev.
Flavonoide	Catechin	552 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Genistein	585 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Kaempferol	194 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Quercetin	119	-	-	-	irrev.
Ascorbinsäure- Derivate	Ascorbinsäure	114	-	-	-	irrev.
	Ascorbylpalmitat	-	-	-	-	-
Pflanzenphenole	Ascorbigen	688	-	-	-	-
	Carvacrol	48 / 536	-370	-	-	irrev.
	Oleuropein	-	-	-	-	-
	$\gamma$ -Oryzanol	-	-	-	-	-
	Tyrosol	602 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Thymol	527	-	-	-	irrev.
Diterpendiphenole	Carnosol	-	-	-	-	-
	Carnosolsäure	154	-304	383	458	irrev.
Hydroxyzimtsäure + Ester	p-Coumarsäure	562	-	-	-	irrev.
	Chlorogensäure	225	-57	366	282	irrev.
	Ferulasäure	164 / 486	-	-	-	irrev.
	Isoferulasäure	159 / 466	-	-	-	irrev.
	Kaffeesäure	149	-42	245	191	irrev.
	Rosmarinsäure	225	-153	414	378	irrev.
	Sinapinsäure	269 / 597	-	-	-	irrev.
Vinylsyringol	-	-	-	-	-	
Hydroxybenzoe- säuren	Syringasäure	391	-	-	-	irrev.
	Vanillinsäure	280 / 517	-249 / -133	-	-	irrev.
nicht phenolische Antioxidantien	Cystein	-	-	-	-	-
	Glutathion	-	-	-	-	-
	Liponsäure	597	-	-	-	irrev.
	Methionin	-	-	-	-	-

- = nicht messbar bzw. nicht auswertbar

<sup>b</sup>Referenz Silber/Silberchlorid Elektrode weist ein Potenzial von 197 mV zur NWE auf (RÖMPP, 1999)

<sup>c</sup>Wert nach 1 Zyklus, nicht vermessen bis zum stabilen Zustand

**Tab. 8.4: Potenziale ( $E_p^{ox}$ ,  $E_p^{red}$ ,  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E$ ) und Reversibilität aller vermessenen Substanzen in Emulsionen gegen NWE**

Vermessen NWE	Name	Emulsion <sup>b</sup> $E_p^{ox}$ [mV]	Emulsion <sup>b</sup> $E_p^{red}$ [mV]	Emulsion <sup>b</sup> $E_{1/2}$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	Reversibilität Emulsion
Tocopherol- Derivate	$\alpha$ -Tocopherol	-	-	-	-	-
	$\beta$ -Tocopherol	-	-	-	-	-
	$\gamma$ -Tocopherol	-	-	-	-	-
	$\delta$ -Tocopherol	-	-	-	-	-
	Trolox	58	-224	-83	282	irrev.
Synthetische Antioxidantien	BHA	139 / 350	-395	-	-	irrev.
	BHT	-	-	-	-	-
	Ethoxyquin	-128	-188	-158	60	quasi-rev.
	Hydrochinon	53	-148	-48	201	irrev.
	Pyrogallol	144 / 585	-	-	-	irrev.
	TBHQ	84	-365	-141	449	irrev.
Gallate	Gallussäure	149 / 547	-	-	-	irrev.
	Methylgallat	139	-	-	-	irrev.
	Ethylgallat	204 / 527	-	-	-	irrev.
	Propylgallat	144	-	-	-	irrev.
	Octylgallat	154	-	-	-	irrev.
Flavonoide	Catechin	-	-	-	-	-
	Genistein	522 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Kaempferol	214	-	-	-	irrev.
	Quercetin	124	-	-	-	irrev.
Ascorbinsäure- Derivate	Ascorbinsäure	295	-	-	-	irrev.
	Ascorbylpalmitat	-	-	-	-	-
Pflanzenphenole	Ascorbigen	693	-	-	-	irrev.
	Carvacrol	577	-	-	-	irrev.
	Oleuropein	-	-	-	-	-
	$\gamma$ -Oryzanol	-	-	-	-	-
	Tyrosol	602 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Thymol	33 / 582	-	-	-	irrev.
Diterpendiphenole	Carnosol	-	-	-	-	-
	Carnosolsäure	-	-	-	-	-
Hydroxymzimtsäure + Ester	p-Coumarsäure	-	-	-	-	-
	Chlorogensäure	240	-57	92	297	irrev.
	Ferulasäure	179 / 451	-	-	-	irrev.
	Isoferulasäure	144 / 456	-	-	-	irrev.
	Kaffeesäure	159	-42	59	201	irrev.
	Rosmarinsäure	219	-158	31	377	irrev.
	Sinapinsäure	315 <sup>c</sup> / 622 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
Vinylsyringol	230 / 1013	-	-	-	irrev.	
Hydroxybenzoe- säuren	Syringasäure	179 / 381	-	-	-	irrev.
	Vanillinsäure	274 / 512	-	-	-	irrev.
nicht phenolische Antioxidantien	Cystein	-	-	-	-	-
	Glutathion	-	-	-	-	-
	Liponsäure	607	-	-	-	irrev.
	Methionin	1203	-	-	-	irrev.

- = nicht messbar bzw. nicht auswertbar

<sup>b</sup>Referenz Silber/Silberchlorid Elektrode weist ein Potenzial von 197 mV zur NWE auf (RÖMPP, 1999)

<sup>c</sup>Wert nach 1 Zyklus, nicht vermessen bis zum stabilen Zustand

**Tab. 8.5: Potenziale ( $E_p^{ox}$ ,  $E_p^{red}$ ,  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E$ ) und Reversibilität aller vermessenen Substanzen in Ethanol/Puffer gegen NWE**

Vermessen NWE	Name	Ethanol/Puffer <sup>b</sup> $E_p^{ox}$ [mV]	Ethanol/Puffer <sup>b</sup> $E_p^{red}$ [mV]	Ethanol/Puffer <sup>b</sup> $E_{1/2}$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	Reversibilität Ethanol/Puffer
Tocopherol- Derivate	$\alpha$ -Tocopherol	145	14	80	131	quasi-rev.
	$\beta$ -Tocopherol	179 / 350	-601	-	-	irrev.
	$\gamma$ -Tocopherol	189 / 345	-581	-	-	irrev.
	$\delta$ -Tocopherol	270	-526	-128	796	irrev.
	Trolox	164	-63	51	227	irrev.
Synthetische Antioxidantien	BHA	376 / 577	-505 / -1045	-	-	irrev.
	BHT	-	-	-	-	-
	Ethoxyquin	-133 / 169	-516	-	-	irrev.
	Hydrochinon	144	-360	-108	504	irrev.
	Pyrogallol	204 <sup>c</sup> / 577 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	TBHQ	199	-521	-161	720	irrev.
Gallate	Gallussäure	129	-	-	-	irrev.
	Methylgallat	134	-	-	-	irrev.
	Ethylgallat	130	-	-	-	irrev.
	Propylgallat	144	-	-	-	irrev.
	Octylgallat	144	-	-	-	irrev.
Flavonoide	Catechin	-	-	-	-	-
	Genistein	844	-	-	-	irrev.
	Kaempferol	124	-	-	-	irrev.
	Quercetin	33 / 491	-	-	-	irrev.
Ascorbinsäure- Derivate	Ascorbinsäure	9	-1024	-508	1033	irrev.
	Ascorbylpalmitat	13	-	-	-	irrev.
Pflanzenphenole	Ascorbigen	743 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Carvacrol	109 / 547	-541	-	-	irrev.
	Oleuropein	355	-324	16	679	irrev.
	$\gamma$ -Oryzanol	-	-	-	-	-
	Tyrosol	627	-	-	-	irrev.
	Thymol	612 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
Diterpendiphenole	Carnosol	-	-	-	-	-
	Carnosolsäure	139	-476	-169	615	irrev.
Hydroxyzimtsäure + Ester	p-Coumarsäure	-	-	-	-	-
	Chlorogensäure	230	-209	11	439	irrev.
	Ferulasäure	381	-	-	-	irrev.
	Isoferulasäure	184 / 537	-	-	-	irrev.
	Kaffeesäure	155	-203	-24	358	irrev.
	Rosmarinsäure	441	-440	1	881	irrev.
	Sinapinsäure	270	-546	-138	816	irrev.
	Vinylsyringol	189 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
Hydroxybenzoe- säuren	Syringasäure	425	(-290 / -541)	-	-	irrev.
	Vanillinsäure	265 / 617	-439 / -294	-	-	irrev.
nicht phenolische Antioxidantien	Cystein	559 <sup>c</sup>	-	-	-	irrev.
	Glutathion	-	-	-	-	-
	Liponsäure	854	-	-	-	irrev.
	Methionin	-	-	-	-	-

- = nicht messbar bzw. nicht auswertbar

<sup>b</sup>Referenz Silber/Silberchlorid Elektrode weist ein Potenzial von 197 mV zur NWE auf (Römpf)

<sup>c</sup>Wert nach 1 Zyklus, nicht vermessen bis zum stabilen Zustand

### 8.3.3. Differenz-Puls-Voltammogramme der Tocopherol-Derivate in Acetonitril

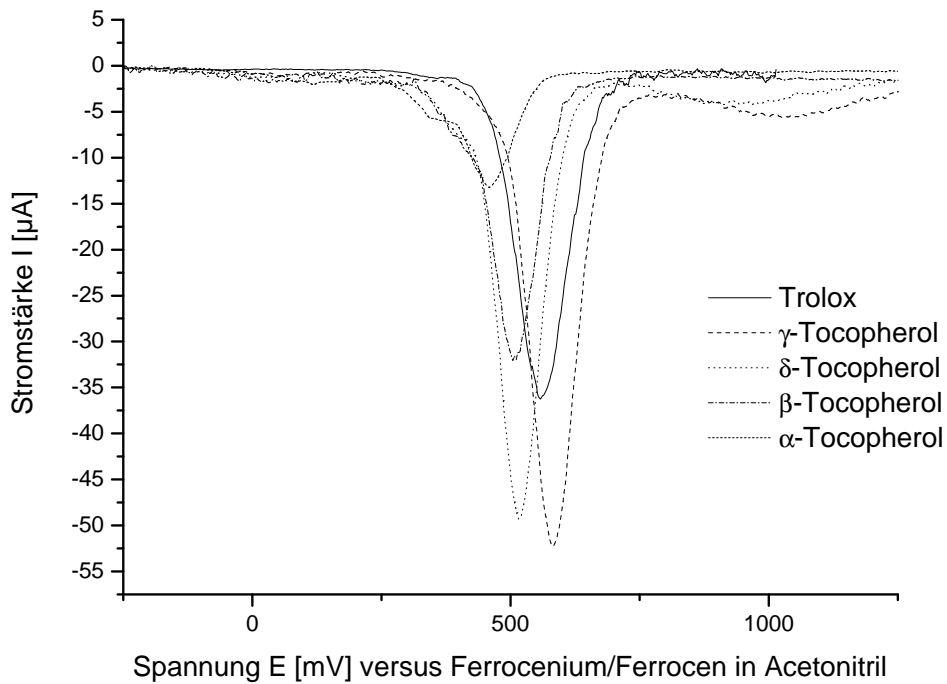


Abb. 8.20: Redoxpotenziale der Tocopherole in Acetonitril

### 8.3.4. Cyclovoltammogramm von $\alpha$ -Tocopherol in Acetonitril

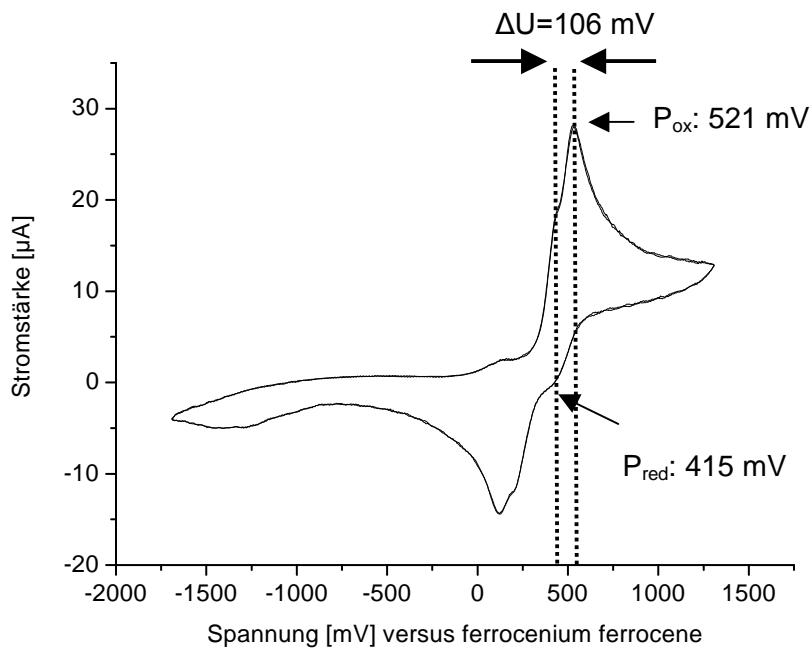


Abb. 8.21: Cyclovoltammogramm für  $\alpha$ -TOH in Acetonitril, vermessen gegen Ferrocen, als Beispiel für ein quasi-reversibles System



### 8.3.5. Cyclovoltammogramm von Kaffeesäure in Acetonitril

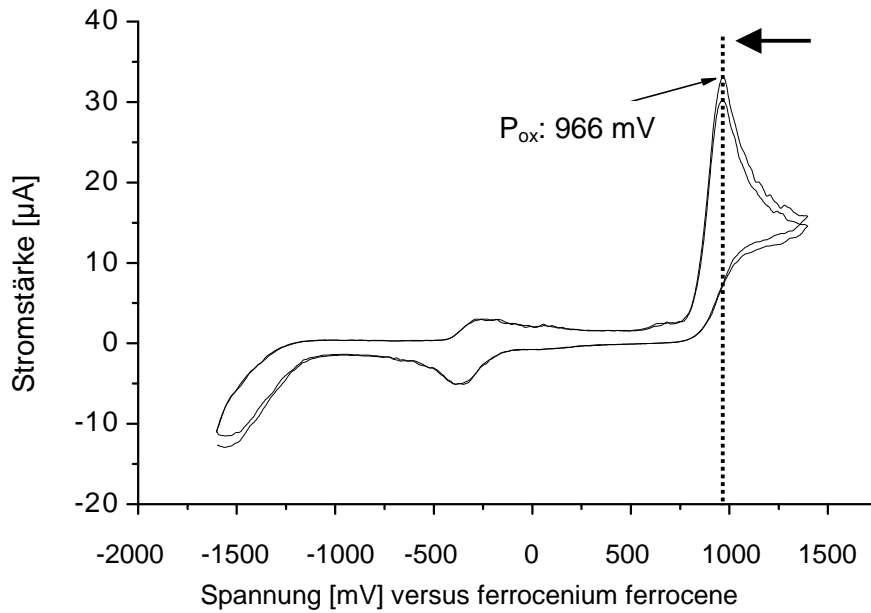


Abb. 8.22: Cyclovoltammogramm für Kaffeesäure in Acetonitril, vermessen gegen Ferrocen, als Beispiel eines irreversiblen Vorgangs.

### 8.4. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit weiteren Antioxidantien in ROTG

#### 8.4.1. Inhibierende Eigenschaften der weiteren Antioxidantien in ROTG bei einer Konzentration von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG

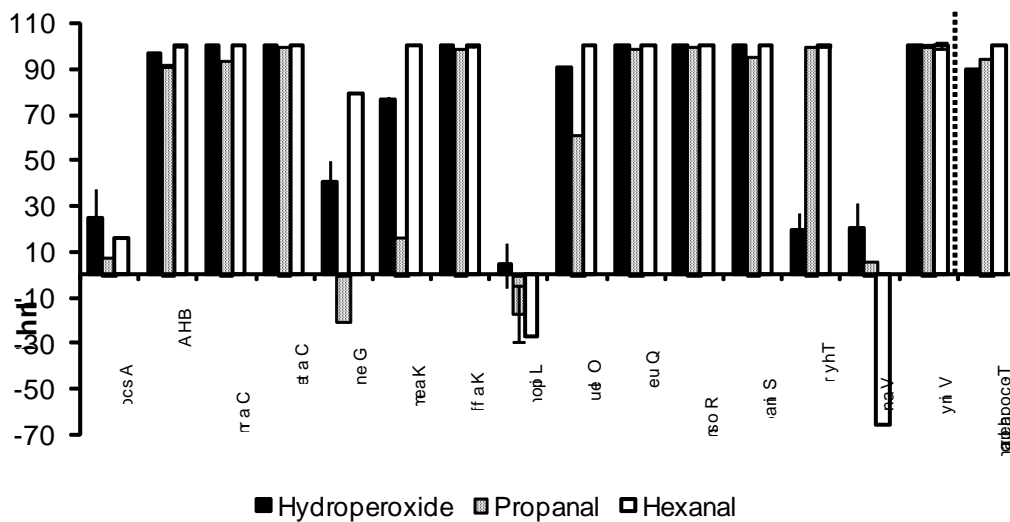


Abb. 8.23: Inhibition aller phenolischen und nicht-phenolischen Substanzen in einer Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG, berechnet aus der Entstehung der Hydroperoxide nach 10 Tagen, Propanal und Hexanal nach 14 Tagen.

### 8.4.2. Inhibierende Eigenschaften der weiteren Antioxidantien in ROTG bei Konzentrationen von 50 bis 500 µmol/kg ROTG

Tab. 8.6: Darstellung der Konzentrationsabhängigen Inhibierung aller phenolischer und nicht-phenolischer Antioxidantien, berechnet aus der Entstehung der Hydroperoxide nach 10 Tagen, Propanal und Hexanal nach 14 Tagen.

	Konz. µmol/kg ROTG	Hydroperoxide		Propanal		Hexanal	
		Inhibierung [%]	Stabw [%]	Inhibierung [%]	Stabw [%]	Inhibierung [%]	Stabw [%]
α-TOH	25	97,48	0,21	65,60	2,47	99,77	0,32
	500	87,32	1,21	95,25	n.a.	100	n.a.
Ascorbigen	50	8,03	16,34	-9,78	15,62	-19,47	38,47
	125	11,33	10,18	5,72	n.a.	10,05	n.a.
	250	31,63	0,35	79,31	0,92	95,24	0,80
	500	25,22	11,86	7,82	n.a.	15,96	n.a.
Butylhydroxy- anisol	50	76,30	0,37	31,05	9,35	36,89	4,16
	125	90,96	3,16	81,15	2,40	100,00	0,00
	250	96,81	0,66	88,66	0,36	100,00	0,00
	500	96,34	0,13	91,32	0,68	100,00	0,00
Carnosolsäure	50	100,00	0,00	99,85	n.a.	100,00	n.a.
	125	100,00	0,00	99,93	n.a.	100,00	n.a.
	250	100,00	0,00	92,84	n.a.	84,96	n.a.
	500	100,00	0,00	93,40	n.a.	100,00	n.a.
Catechin	50	92,60	0,22	88,56	n.a.	100,00	n.a.
	125	100,00	0,19	92,62	n.a.	100,00	n.a.
	250	100,00	0,27	96,39	n.a.	100,00	n.a.
	500	100,00	0,22	100,00	n.a.	100,00	n.a.
Genistein	50	-16,51	20,93	38,92	n.a.	100,00	n.a.
	125	20,54	8,45	7,70	n.a.	94,84	n.a.
	250	29,00	4,37	-31,68	n.a.	39,24	n.a.
	500	40,11	9,57	-19,94	n.a.	79,08	n.a.
Kaempferol	50	n.a.	n.a.	-211,17	0,17	-788,07	4,49
	125	n.a.	n.a.	-134,66	10,07	-406,63	12,99
	250	n.a.	n.a.	-19,64	9,13	-212,10	12,65
	500	76,11	2,04	16,38	n.a.	100,00	n.a.
Kaffeesäure	50	97,49	0,33	87,93	0,35	100,00	0,00
	125	100,00	0,40	96,94	0,13	100,00	0,00
	250	100,00	0,53	97,86	0,00	100,00	0,00
	500	100,00	0,62	99,06	0,05	100,00	0,00
Liponsäure	50	-6,38	16,44	1,24	6,53	-9,67	29,92
	125	5,93	0,04	-7,49	18,71	-37,62	15,53
	250	0,07	6,85	-10,92	12,38	-46,08	27,88
	500	4,45	9,51	-16,94	n.a.	-27,07	n.a.
Oleuropein	50	40,89	2,22	38,64	n.a.	35,49	n.a.
	125	61,26	4,57	28,16	n.a.	-11,31	n.a.
	250	73,36	1,93	70,40	n.a.	83,30	n.a.
	500	90,45	0,04	61,14	n.a.	100,00	n.a.
Quercetin	50	91,25	2,69	70,60	n.a.	100,00	n.a.
	125	98,87	0,27	91,30	n.a.	100,00	n.a.
	250	100,00	0,28	95,86	n.a.	100,00	n.a.
	500	100,00	0,16	98,85	n.a.	100,00	n.a.
Rosmarinsäure	50	98,67	0,30	95,05	n.a.	100,00	n.a.
	125	100,00	0,00	92,95	n.a.	100,00	n.a.
	250	100,00	0,00	100,00	n.a.	100,00	n.a.
	500	100,00	0,00	99,85	n.a.	100,00	n.a.
Sinapinsäure	50	56,32	4,14	49,83	n.a.	88,26	n.a.
	125	88,37	0,85	82,72	n.a.	100,00	n.a.

	Konz. µmol/kg ROTG	Hydroperoxide Inhibierung [%]	Stabw [%]	Propanal Inhibierung [%]	Stabw [%]	Hexanal Inhibierung [%]	Stabw [%]
	250	97,87	0,48	91,33	n.a.	100,00	n.a.
	500	100,00	0,00	94,96	n.a.	100,00	n.a.
Thyrosol	50	17,93	1,86	100,00	0,06	100,00	0,32
	125	16,13	9,15	100,00	0,05	100,00	0,29
	250	15,44	9,43	100,00	0,08	100,00	0,42
	500	19,89	7,37	100,00	0,10	100,00	0,55
Vanillinsäure	50	-1,65	3,07	-7,67	n.a.	-24,77	n.a.
	125	11,90	51,52	-58,94	n.a.	-343,25	n.a.
	250	9,88	5,65	-39,10	n.a.	-49,24	n.a.
	500	20,82	10,36	5,95	n.a.	-65,14	n.a.
Vinylsyringol	50	81,79	0,35	100,00	0,04	100,00	0,20
	125	96,93	0,17	100,00	0,03	100,00	0,15
	250	99,97	0,04	100,00	0,04	100,00	0,20
	500	100,00	0,00	100,00	0,18	100,00	1,03

n.a. = nicht analysiert

#### 8.4.3. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Butylhydroxyanisol in ROTG

**Tab. 8.7: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500 µmol/kg ROTG mit Butylhydroxyanisol (BHA) in einer Konzentration von 50 bis 500 µmol/kg ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ, + $\Delta$  entspricht einer synergistischen – $\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.**

Antioxidanzzusätze [µmol/kg ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta$ POZ 5	$\Delta$ POZ 10	$\Delta$ POZ 25
Kontrolle	0,77	1,10	2,68			
25 $\alpha$ -TOH	10,89	12,53	15,07			
500 $\alpha$ -TOH	1,68	8,74	16,68			
50 BHA	4,30	7,38	14,23			
125 BHA	8,51	10,42	14,79			
250 BHA	12,94	15,78	21,83			
500 BHA	12,94	17,05	28,45			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 BHA	15,19	19,92	29,30			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 BHA	19,40	22,95	29,86			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 BHA	23,83	28,31	36,90			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 BHA	23,83	29,58	43,52			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 BHA	5,98	16,13	30,91			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 BHA	10,19	19,17	31,47			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 BHA	14,62	24,52	38,51			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 BHA	14,62	25,79	45,13			
25 $\alpha$ -TOH + 50 BHA	12,77	15,78	18,45	-2,42	-4,14	-10,85
25 $\alpha$ -TOH + 125 BHA	14,34	17,76	21,83	-5,06	-5,19	-8,03
25 $\alpha$ -TOH + 250 BHA	15,74	18,65	24,23	-8,09	-9,66	-12,67
25 $\alpha$ -TOH + 500 BHA	15,40	19,41	30,42	-8,43	-10,17	-13,10
500 $\alpha$ -TOH + 50 BHA	5,94	9,05	15,48	-0,04	-7,08	-15,43
500 $\alpha$ -TOH + 125 BHA	6,95	9,30	15,58	-3,24	-9,87	-15,89
500 $\alpha$ -TOH + 250 BHA	6,28	9,50	16,54	-8,34	-15,02	-21,97
500 $\alpha$ -TOH + 500 BHA	5,98	9,60	16,73	-8,64	-16,19	-28,40

#### 8.4.4. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Carnosolsäure in ROTG

Tab. 8.8: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Carnosolsäure (CS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	1,15	2,67	6,32			
25 $\alpha$ -TOH	9,62	12,53	16,32			
500 $\alpha$ -TOH	8,85	12,53	20,53			
50 CS	22,88	29,87	33,42			
125 CS	47,31	52,27	57,37			
250 CS	80,00	90,13	n.a.			
500 CS	57,31	65,87	99,21			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 CS	32,50	42,40	49,74			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 CS	56,92	64,80	73,68			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 CS	89,62	102,67	n.a.			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 CS	66,92	78,40	115,53			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 CS	31,73	42,40	53,95			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 CS	56,15	64,80	77,89			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 CS	88,85	102,67	n.a.			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 CS	66,15	78,40	119,74			
25 $\alpha$ -TOH + 50 CS	39,42	44,80	49,74	6,92	2,40	0,00
25 $\alpha$ -TOH + 125 CS	47,31	54,13	56,84	-9,61	-10,67	-16,84
25 $\alpha$ -TOH + 250 CS	79,04	88,00	n.a.	-10,58	-14,67	n.a.
25 $\alpha$ -TOH + 500 CS	76,92	98,67	n.a.	10,00	20,27	n.a.
500 $\alpha$ -TOH + 50 CS	18,08	23,20	29,47	-13,65	-19,20	-24,48
500 $\alpha$ -TOH + 125 CS	22,88	28,27	41,05	-33,27	-36,53	-36,84
500 $\alpha$ -TOH + 250 CS	37,31	50,40	66,32	-51,54	-52,27	n.a.
500 $\alpha$ -TOH + 500 CS	42,31	58,67	88,68	-23,84	-19,73	-31,06

#### 8.4.5. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Catechin in ROTG

Tab. 8.9: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Catechin (CA) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,77	0,95	2,50			
25 $\alpha$ -TOH	10,51	12,15	15,77			
500 $\alpha$ -TOH	7,12	8,48	16,92			
50 CA	7,88	9,71	14,42			
125 CA	18,65	22,86	33,08			
250 CA	25,29	32,38	39,23			
500 CA	41,73	44,00	n.a.			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 CA	18,40	21,87	30,19			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 CA	29,17	35,01	48,85			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 CA	35,80	44,53	55,00			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 CA	52,24	56,15	n.a.			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 CA	15,00	18,19	31,35			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 CA	25,77	31,33	50,00			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 CA	32,40	40,86	56,15			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 CA	48,85	52,48	n.a.			
25 $\alpha$ -TOH + 50 CA	15,90	19,24	22,56	-2,50	-2,63	-7,63
25 $\alpha$ -TOH + 125 CA	21,20	30,38	34,62	-7,97	-4,63	-14,23
25 $\alpha$ -TOH + 250 CA	32,31	43,54	56,67	-3,49	-0,99	1,67
25 $\alpha$ -TOH + 500 CA	36,07	45,32	56,67	-16,17	-10,83	n.a.
500 $\alpha$ -TOH + 50 CA	7,98	11,62	27,31	-7,02	-6,57	-4,04
500 $\alpha$ -TOH + 125 CA	14,69	12,95	22,88	-11,08	-18,38	-27,12
500 $\alpha$ -TOH + 250 CA	8,46	14,19	23,65	-23,94	-26,67	-32,50
500 $\alpha$ -TOH + 500 CA	9,33	14,95	27,31	-39,52	-37,53	n.a.

#### 8.4.6. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Genistein in ROTG

Tab. 8.10: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Geistein (GE) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,77	1,00	2,44			
25 $\alpha$ -TOH	10,56	12,16	15,79			
500 $\alpha$ -TOH	7,09	8,50	21,17			
50 GE	0,77	1,18	3,00			
125 GE	0,77	1,24	3,19			
250 GE	0,77	1,12	2,91			
500 GE	0,77	1,53	3,85			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 GE	11,32	13,34	18,79			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 GE	11,32	13,40	18,98			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 GE	11,32	13,29	18,70			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 GE	11,32	13,70	19,64			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 GE	7,85	9,68	24,18			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 GE	7,85	9,73	24,37			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 GE	7,85	9,62	24,08			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 GE	7,85	10,03	25,02			
25 $\alpha$ -TOH + 50 GE	10,44	11,51	14,13	-0,88	-1,83	-4,66
25 $\alpha$ -TOH + 125 GE	10,17	10,90	12,81	-1,15	-2,50	-6,17
25 $\alpha$ -TOH + 250 GE	10,11	10,99	13,74	-1,21	-2,30	-4,96
25 $\alpha$ -TOH + 500 GE	10,22	10,85	12,77	-1,10	-2,85	-6,87
500 $\alpha$ -TOH + 50 GE	6,77	8,38	17,37	-1,08	-1,30	-6,81
500 $\alpha$ -TOH + 125 GE	7,74	11,86	21,03	-0,11	2,13	-3,34
500 $\alpha$ -TOH + 250 GE	7,51	10,03	20,19	-0,34	0,41	-3,89
500 $\alpha$ -TOH + 500 GE	7,19	9,91	19,15	-0,66	-0,12	-5,87

#### 8.4.7. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Kaempferol in ROTG

Tab. 8.11: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Kaempferol (KP) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,75	0,99	16,79			
25 $\alpha$ -TOH	10,54	12,24	15,85			
500 $\alpha$ -TOH	7,09	8,46	16,79			
50 KP	17,76	18,57	20,97			
125 KP	17,76	18,68	21,04			
250 KP	18,06	19,07	21,42			
500 KP	3,13	6,26	8,73			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 KP	28,30	30,81	36,82			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 KP	28,30	30,92	36,89			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 KP	28,60	31,31	37,26			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 KP	13,67	18,51	24,58			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 KP	24,85	27,03	37,76			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 KP	24,85	27,14	37,84			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 KP	25,15	27,53	38,21			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 KP	10,22	14,73	25,52			
25 $\alpha$ -TOH + 50 KP	12,15	14,49	16,65	-16,15	-16,32	-20,17
25 $\alpha$ -TOH + 125 KP	10,57	15,49	12,38	-17,73	-15,43	-24,51
25 $\alpha$ -TOH + 250 KP	12,80	21,32	17,27	-15,80	-9,99	-19,99
25 $\alpha$ -TOH + 500 KP	12,95	21,32	17,23	-0,72	2,81	-7,35
500 $\alpha$ -TOH + 50 KP	22,69	25,38	31,64	-2,16	-1,65	-6,12
500 $\alpha$ -TOH + 125 KP	22,39	9,95	32,69	-2,46	-17,19	-5,15
500 $\alpha$ -TOH + 250 KP	22,39	25,60	32,24	-2,76	-1,93	-5,97
500 $\alpha$ -TOH + 500 KP	7,46	25,60	19,55	-2,76	10,87	-5,97

#### 8.4.8. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Kaffeesäure in ROTG

Tab. 8.12: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Kaffeesäure (KS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	1,54	1,28	2,86			
25 $\alpha$ -TOH	10,90	10,90	15,24			
500 $\alpha$ -TOH	5,07	8,68	16,76			
50 KS	11,92	12,56	17,14			
125 KS	22,44	23,59	33,33			
250 KS	35,38	42,56	65,71			
500 KS	52,31	63,85	112,86			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 KS	22,82	23,46	32,38			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 KS	33,33	34,49	48,57			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 KS	46,28	53,46	80,95			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 KS	63,21	74,74	128,10			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 KS	16,99	21,24	33,91			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 KS	27,50	32,27	50,10			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 KS	40,45	51,24	82,48			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 KS	57,38	72,52	129,62			
25 $\alpha$ -TOH + 50 KS	17,05	17,18	22,86	-5,77	-6,28	-9,52
25 $\alpha$ -TOH + 125 KS	21,54	25,26	41,43	-11,79	-9,23	-7,14
25 $\alpha$ -TOH + 250 KS	29,23	37,18	65,24	-17,05	-16,28	-15,71
25 $\alpha$ -TOH + 500 KS	37,18	45,64	90,48	-26,03	-29,10	-37,62
500 $\alpha$ -TOH + 50 KS	5,80	10,07	18,38	-11,19	-11,17	-15,53
500 $\alpha$ -TOH + 125 KS	7,75	10,59	20,59	-19,75	-21,68	-29,51
500 $\alpha$ -TOH + 250 KS	7,83	11,03	23,24	-32,62	-40,21	-59,24
500 $\alpha$ -TOH + 500 KS	7,91	11,76	24,41	-49,47	-60,76	-105,21



#### 8.4.9. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Liponsäure in ROTG

Tab. 8.13: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Liponsäure (LS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,77	1,10	2,68			
25 $\alpha$ -TOH	10,91	12,58	15,14			
500 $\alpha$ -TOH	5,12	8,69	10,14			
50 LS	0,77	1,46	3,55			
125 LS	0,77	1,46	3,70			
250 LS	0,77	1,46	3,55			
500 LS	0,77	1,46	3,66			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 LS	11,69	14,04	18,70			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 LS	11,69	14,04	18,84			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 LS	11,69	14,04	18,70			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 LS	11,69	14,04	18,80			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 LS	5,89	10,15	13,69			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 LS	5,89	10,15	13,84			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 LS	5,89	10,15	13,69			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 LS	5,89	10,15	13,80			
25 $\alpha$ -TOH + 50 LS	10,33	11,62	14,35	-1.36	-2.42	-4.35
25 $\alpha$ -TOH + 125 LS	10,17	10,99	13,26	-1.52	-3.05	-5.58
25 $\alpha$ -TOH + 250 LS	10,03	11,15	14,13	-1.66	-2.89	-4.57
25 $\alpha$ -TOH + 500 LS	10,22	11,46	14,20	-1.47	-2.58	-4.60
500 $\alpha$ -TOH + 50 LS	5,93	10,00	9,44	0.04	-0.15	-4.25
500 $\alpha$ -TOH + 125 LS	5,71	8,87	9,30	-0.18	-1.28	-4.54
500 $\alpha$ -TOH + 250 LS	5,78	9,23	9,77	-0.11	-0.92	-3.92
500 $\alpha$ -TOH + 500 LS	6,66	9,91	10,59	0.77	-0.24	-3.21

#### 8.4.10. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Oleuropein in ROTG

Tab. 8.14: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Oleuropein (OL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,74	9,63	13,55			
25 $\alpha$ -TOH	10,86	12,40	14,35			
500 $\alpha$ -TOH	7,35	9,74	18,36			
50 OL	1,68	3,40	7,43			
125 OL	2,98	5,99	8,85			
250 OL	4,64	7,49	10,49			
500 OL	8,05	11,04	14,10			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 OL	12,54	15,80	21,78			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 OL	13,84	18,40	23,20			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 OL	15,50	19,90	24,84			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 OL	18,91	23,44	28,45			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 OL	9,04	13,14	25,79			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 OL	10,33	15,73	27,21			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 OL	11,99	17,23	28,85			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 OL	15,40	20,78	32,46			
25 $\alpha$ -TOH + 50 OL	10,98	12,91	17,92	-1,56	-2,89	-3,86
25 $\alpha$ -TOH + 125 OL	13,13	16,98	21,56	-0,71	-1,42	-1,64
25 $\alpha$ -TOH + 250 OL	11,72	17,13	24,16	-3,78	-2,77	-0,68
25 $\alpha$ -TOH + 500 OL	13,98	17,67	27,27	-4,93	-5,77	-1,18
500 $\alpha$ -TOH + 50 OL	7,05	10,55	18,47	-1,99	-2,59	-7,32
500 $\alpha$ -TOH + 125 OL	7,13	9,63	20,05	-3,20	-6,10	-7,16
500 $\alpha$ -TOH + 250 OL	7,51	10,78	22,19	-4,48	-6,45	-6,66
500 $\alpha$ -TOH + 500 OL	7,83	10,66	23,50	-7,57	-10,12	-8,96

#### 8.4.11. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Quercetin in ROTG

Tab. 8.15: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Quercetin (QU) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,74	1,18	2,62			
25 $\alpha$ -TOH	10,85	12,50	15,24			
500 $\alpha$ -TOH	5,12	8,71	16,74			
50 QU	7,87	10,29	14,05			
125 QU	16,38	22,35	29,29			
250 QU	29,15	39,71	52,38			
500 QU	50,43	68,09	94,76			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 QU	18,72	22,79	29,29			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 QU	27,23	34,85	44,52			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 QU	40,00	52,21	67,62			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 QU	61,28	80,59	110,00			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 QU	12,99	19,00	30,79			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 QU	21,50	31,06	46,03			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 QU	34,27	48,41	69,13			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 QU	55,54	76,79	111,51			
25 $\alpha$ -TOH + 50 QU	17,77	21,03	26,43	-0,95	-1,76	-2,86
25 $\alpha$ -TOH + 125 QU	22,02	29,26	42,86	-5,21	-5,59	-1,66
25 $\alpha$ -TOH + 250 QU	33,19	42,94	66,67	-6,81	-9,27	-0,95
25 $\alpha$ -TOH + 500 QU	42,87	68,09	n.a.	-18,41	-12,50	n.a.
500 $\alpha$ -TOH + 50 QU	7,44	9,65	16,74	-5,55	-9,35	-14,05
500 $\alpha$ -TOH + 125 QU	6,60	9,76	17,44	-14,90	-21,30	-28,59
500 $\alpha$ -TOH + 250 QU	6,88	10,00	17,79	-27,39	-38,41	-51,34
500 $\alpha$ -TOH + 500 QU	7,35	10,65	22,50	-48,19	-66,14	-89,01

#### 8.4.12. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Rosmarinsäure in ROTG

Tab. 8.16: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Rosmarinsäure (RS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,73	1,44	3,73			
25 $\alpha$ -TOH	10,66	12,31	14,24			
500 $\alpha$ -TOH	7,27	9,48	13,87			
50 RS	15,27	21,86	28,80			
125 RS	34,18	41,86	59,20			
250 RS	48,00	64,33	101,60			
500 RS	53,09	89,07	105,60			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 RS	25,93	34,16	43,04			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 RS	44,84	54,16	73,44			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 RS	58,66	76,64	115,84			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 RS	63,75	101,38	119,84			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 RS	22,55	31,34	42,67			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 RS	41,45	51,34	73,07			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 RS	55,27	73,81	115,47			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 RS	60,36	98,56	119,47			
25 $\alpha$ -TOH + 50 RS	16,05	23,22	30,61	-9,88	-10,94	-12,43
25 $\alpha$ -TOH + 125 RS	25,75	37,76	56,06	-19,09	-16,40	-17,38
25 $\alpha$ -TOH + 250 RS	32,22	43,64	90,91	-26,44	-33,00	-24,93
25 $\alpha$ -TOH + 500 RS	37,84	57,62	147,27	-25,91	-43,76	27,43
500 $\alpha$ -TOH + 50 RS	7,27	9,48	18,93	-15,28	-21,86	-23,74
500 $\alpha$ -TOH + 125 RS	8,36	11,55	20,27	-33,09	-39,79	-52,80
500 $\alpha$ -TOH + 250 RS	9,45	12,58	30,40	-45,82	-61,23	-85,07
500 $\alpha$ -TOH + 500 RS	11,27	13,61	28,80	-49,09	-84,95	-90,67

### 8.4.13. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Sinapinsäure in ROTG

Tab. 8.17: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Sinapinsäure (SIS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,77	1,54	3,82			
25 $\alpha$ -TOH	10,78	12,47	14,58			
500 $\alpha$ -TOH	7,21	9,57	13,95			
50 SIS	2,40	4,87	8,42			
125 SIS	7,32	9,91	13,03			
250 SIS	12,51	20,00	0,00			
500 SIS	24,48	36,58	51,18			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 SIS	13,19	17,34	23,00			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 SIS	18,10	22,38	27,60			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 SIS	23,29	32,47	14,58			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 SIS	35,26	49,05	65,76			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 SIS	9,62	14,44	22,37			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 SIS	14,54	19,49	26,97			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 SIS	19,73	29,57	13,95			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 SIS	31,69	46,15	65,13			
25 $\alpha$ -TOH + 50 SIS	10,74	12,34	16,39	-2,45	-5,00	-6,61
25 $\alpha$ -TOH + 125 SIS	10,63	12,34	19,52	-7,47	-10,04	-8,08
25 $\alpha$ -TOH + 250 SIS	11,41	15,45	26,99	-11,88	-17,02	12,41
25 $\alpha$ -TOH + 500 SIS	15,39	27,14	42,29	-19,87	-21,91	-23,47
500 $\alpha$ -TOH + 50 SIS	7,10	9,57	13,03	-2,52	-4,87	-9,34
500 $\alpha$ -TOH + 125 SIS	6,12	8,97	18,82	-8,42	-10,52	-8,15
500 $\alpha$ -TOH + 250 SIS	6,12	10,60	17,63	-13,61	-18,97	3,68
500 $\alpha$ -TOH + 500 SIS	6,56	8,89	18,68	-25,13	-37,26	-46,45

#### 8.4.14. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Tyrosol in ROTG

Tab. 8.18: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Tyrosol (TL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	1,17	2,35	5,93			
25 $\alpha$ -TOH	10,81	12,32	14,40			
500 $\alpha$ -TOH	7,26	8,93	13,76			
50 TL	1,27	2,58	6,12			
125 TL	1,24	2,52	6,06			
250 TL	1,24	2,52	6,06			
500 TL	1,37	2,71	6,19			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 TL	12,08	14,90	20,52			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 TL	12,05	14,84	20,46			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 TL	12,05	14,84	20,46			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 TL	12,18	15,03	20,59			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 TL	8,54	11,51	19,88			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 TL	8,50	11,45	19,81			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 TL	8,50	11,45	19,81			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 TL	8,63	11,64	19,94			
25 $\alpha$ -TOH + 50 TL	10,28	11,35	13,36	-1,80	-3,55	-7,16
25 $\alpha$ -TOH + 125 TL	10,26	11,74	13,78	-1,79	-3,10	-6,68
25 $\alpha$ -TOH + 250 TL	10,07	10,52	11,82	-1,98	-4,32	-8,64
25 $\alpha$ -TOH + 500 TL	10,23	11,19	13,16	-1,95	-3,84	-7,43
500 $\alpha$ -TOH + 50 TL	4,40	8,45	19,91	-4,14	-3,06	0,03
500 $\alpha$ -TOH + 125 TL	6,56	8,64	18,25	-1,94	-2,81	-1,56
500 $\alpha$ -TOH + 250 TL	7,02	8,62	18,78	-1,48	-2,83	-1,03
500 $\alpha$ -TOH + 500 TL	6,17	7,91	18,17	-2,46	-3,73	-1,77

#### 8.4.15. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Vanillinsäure in ROTG

Tab. 8.19: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Vanillinsäure (VS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	0,77	0,97	2,47			
25 $\alpha$ -TOH	10,54	12,21	15,79			
500 $\alpha$ -TOH	7,02	8,50	16,94			
50 VS	0,77	1,16	17,02			
125 VS	0,98	1,97	16,68			
250 VS	0,98	1,44	15,74			
500 VS	0,98	1,53	15,87			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 VS	11,30	13,36	32,81			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 VS	11,52	14,17	32,47			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 VS	11,52	13,64	31,53			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 VS	11,52	13,73	31,66			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 VS	7,79	9,65	33,96			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 VS	8,00	10,46	33,62			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 VS	8,00	9,93	32,68			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 VS	8,00	10,02	32,81			
25 $\alpha$ -TOH + 50 VS	10,41	10,84	11,84	-0,89	-2,52	-20,97
25 $\alpha$ -TOH + 125 VS	10,28	10,80	11,72	-1,24	-3,37	-20,75
25 $\alpha$ -TOH + 250 VS	10,41	10,84	12,26	-1,11	-2,80	-19,27
25 $\alpha$ -TOH + 500 VS	10,13	10,72	11,57	-1,39	-3,01	-20,09
500 $\alpha$ -TOH + 50 VS	7,06	8,33	2,89	-0,73	-1,32	-31,07
500 $\alpha$ -TOH + 125 VS	6,26	8,33	4,94	-1,74	-2,13	-28,68
500 $\alpha$ -TOH + 250 VS	7,02	8,59	3,57	-0,98	-1,34	-29,11
500 $\alpha$ -TOH + 500 VS	6,34	8,29	3,87	-1,66	-1,73	-28,94

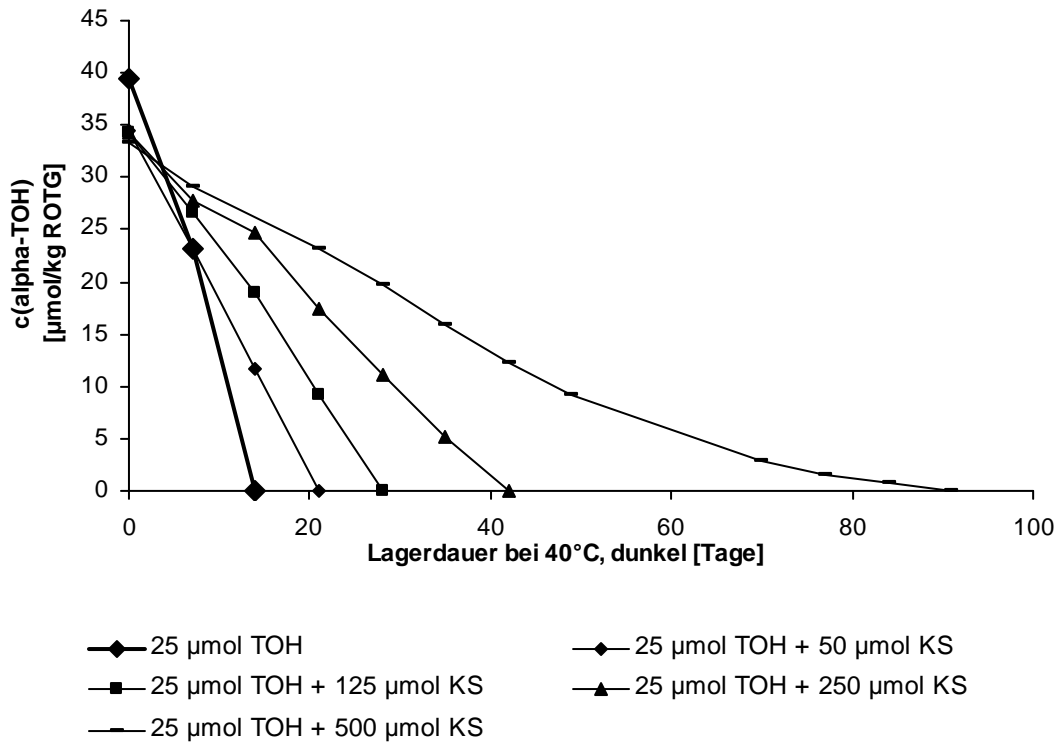
#### 8.4.16. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Vinylsyringol in ROTG

Tab. 8.20: Lagerdauer in Tagen von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG mit Vinylsyringol (VL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

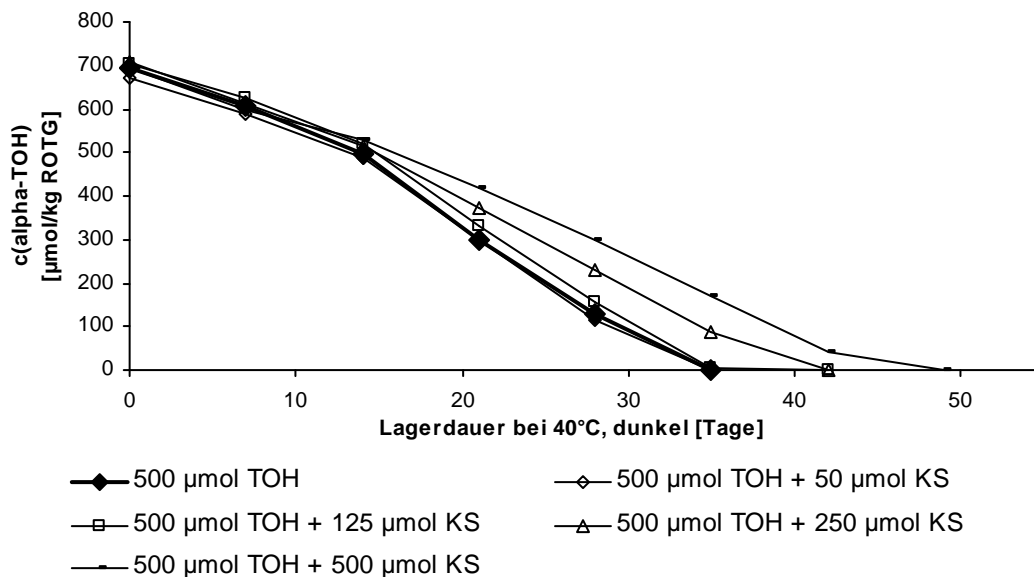
Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Tage]	POZ 10 [Tage]	POZ 25 [Tage]	Synergismus [Tage]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	1,15	2,38	6,05			
25 $\alpha$ -TOH	10,69	12,14	14,61			
500 $\alpha$ -TOH	7,27	9,74	13,82			
50 VL	6,18	7,62	10,26			
125 VL	10,53	12,14	18,16			
250 VL	17,94	25,48	32,37			
500 VL	31,15	40,48	55,00			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 VL	16,87	19,76	24,87			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 VL	21,22	24,29	32,76			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 VL	28,63	37,62	46,97			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 VL	41,83	52,62	69,61			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 VL	13,45	17,36	24,08			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 VL	17,80	21,89	31,97			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 VL	25,21	35,22	46,18			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 VL	38,41	50,22	68,82			
25 $\alpha$ -TOH + 50 VL	4,58	7,26	11,58	-12,29	-12,50	-13,29
25 $\alpha$ -TOH + 125 VL	5,57	7,98	11,71	-15,65	-16,31	-21,05
25 $\alpha$ -TOH + 250 VL	5,34	8,33	11,71	-23,29	-29,29	-35,26
25 $\alpha$ -TOH + 500 VL	6,11	8,57	11,71	-35,72	-44,05	-57,90
500 $\alpha$ -TOH + 50 VL	10,08	11,43	14,74	-3,37	-5,93	-9,34
500 $\alpha$ -TOH + 125 VL	10,53	12,38	20,53	-7,27	-9,51	-11,44
500 $\alpha$ -TOH + 250 VL	12,44	24,40	31,05	-12,77	-10,82	-15,13
500 $\alpha$ -TOH + 500 VL	19,54	31,43	48,42	-18,87	-18,79	-20,40



**8.4.17. Abbau von  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG in Anwesenheit von Kaffeesäure in Konzentrationen von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG**



**Abb. 8.24: Abbau von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG  $\alpha$ -TOH in Gegenwart von 50 – 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG Kaffeesäure**



**Abb. 8.25: Abbau von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG  $\alpha$ -TOH in Gegenwart von 50 – 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG Kaffeesäure**

#### 8.4.18. Abbau von Kaffeesäure in ROTG in Anwesenheit von $\alpha$ -Tocopherol

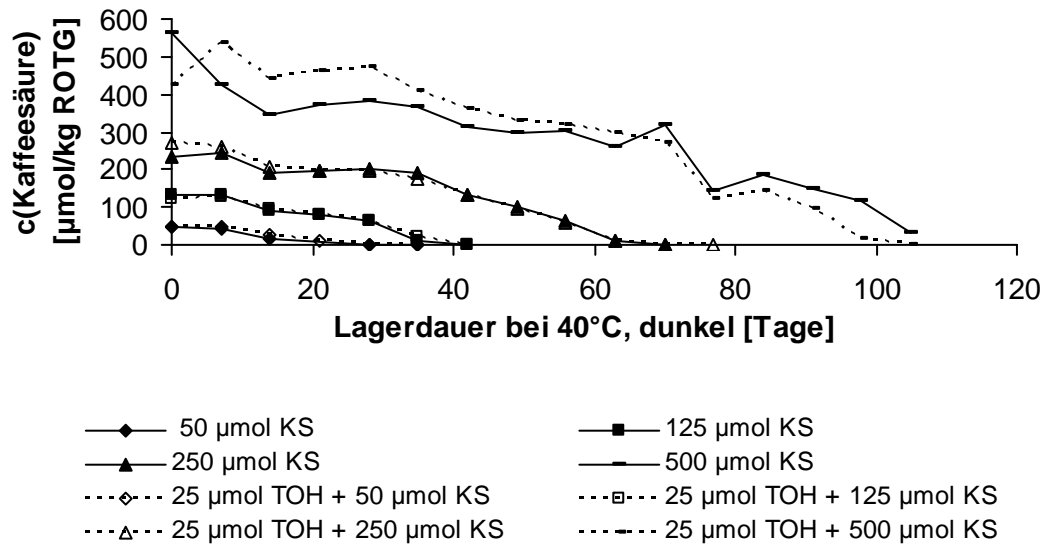


Abb. 8.26: Abbau von unterschiedlichen Kaffeesäure-Konzentrationen in Gegenwart von 25 µmol/kg ROTG  $\alpha$ -TOH

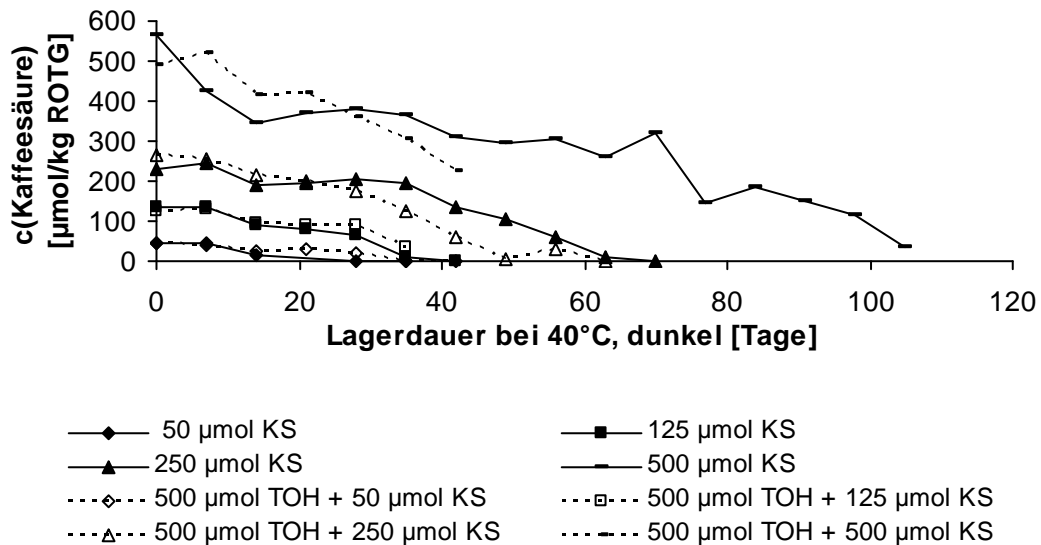
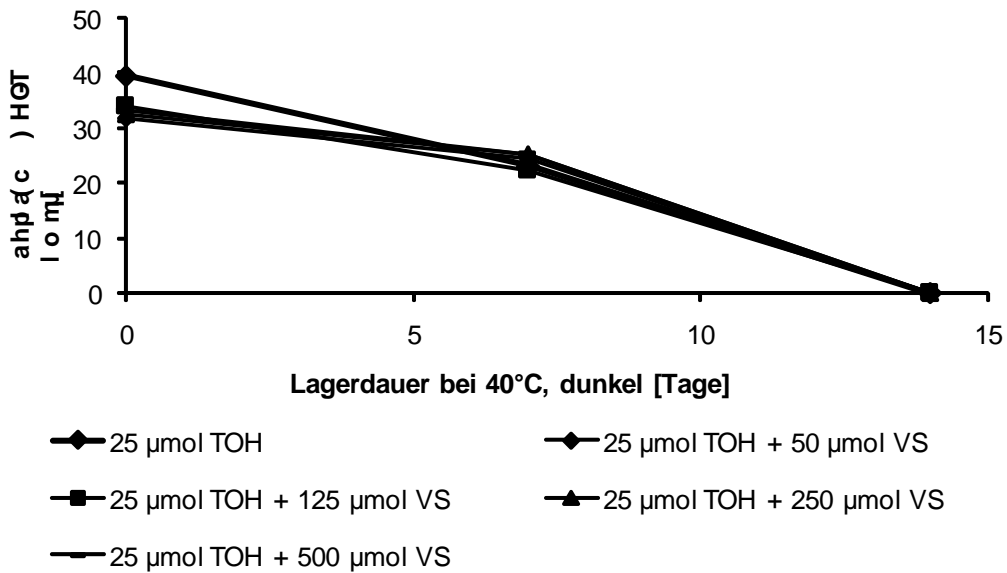
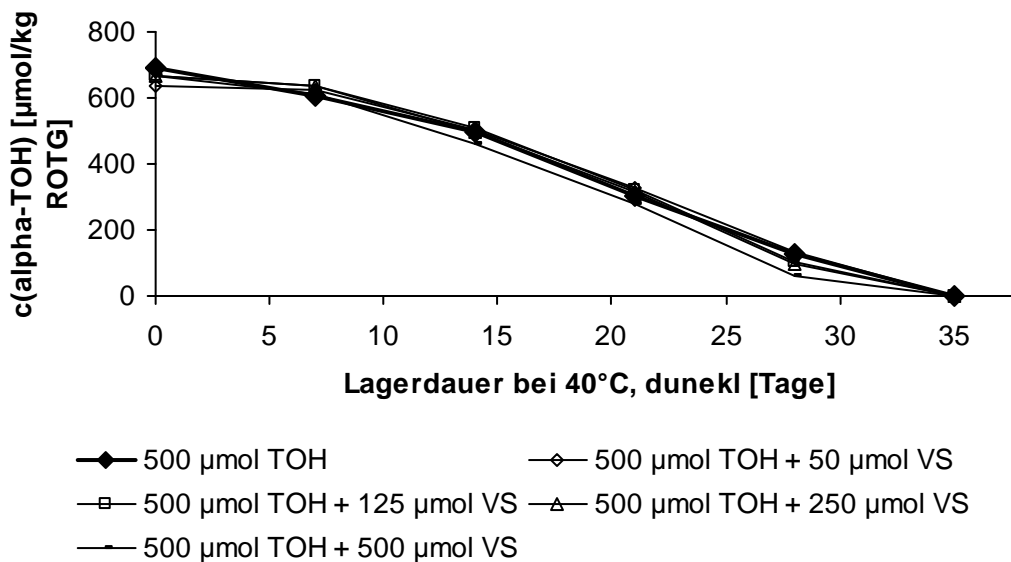


Abb. 8.27: Abbau von unterschiedlichen Kaffeesäure-Konzentrationen in Gegenwart von 500 µmol/kg ROTG  $\alpha$ -TOH

**8.4.19. Abbau von  $\alpha$ -Tocopherol in ROTG in Anwesenheit von Vanillinsäure in Konzentrationen von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG**



**Abb. 8.28: Abbau von 25  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG  $\alpha$ -TOH in Gegenwart von 50 – 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG Vanillinsäure**



**Abb. 8.29: Abbau von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG  $\alpha$ -TOH in Gegenwart von 50 – 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG Vanillinsäure**

#### 8.4.20. Abbau von Vanillinsäure in ROTG in Anwesenheit von $\alpha$ -Tocopherol

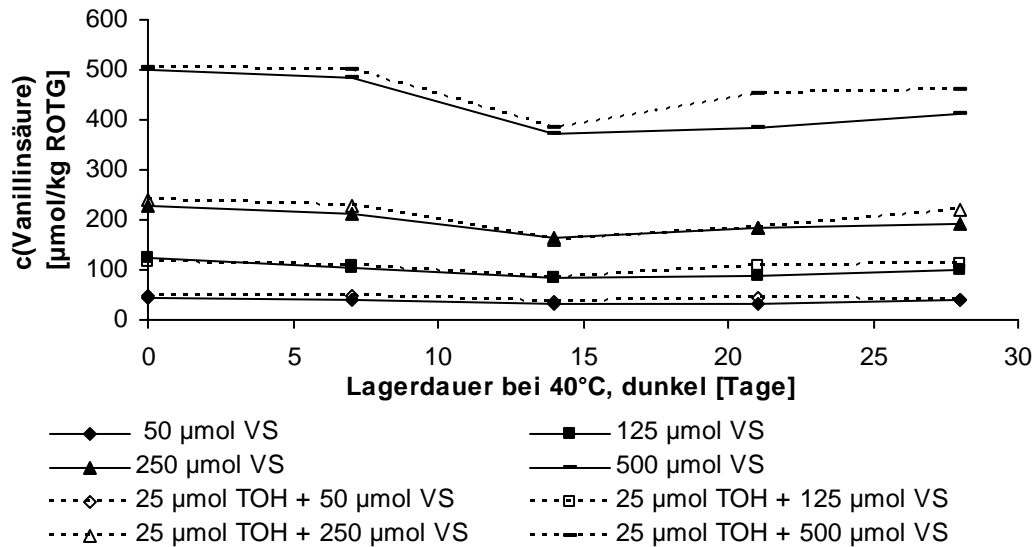


Abb. 8.30: Abbau von unterschiedlichen Vanillinsäure-Konzentrationen in Gegenwart von 25 µmol/kg ROTG  $\alpha$ -TOH

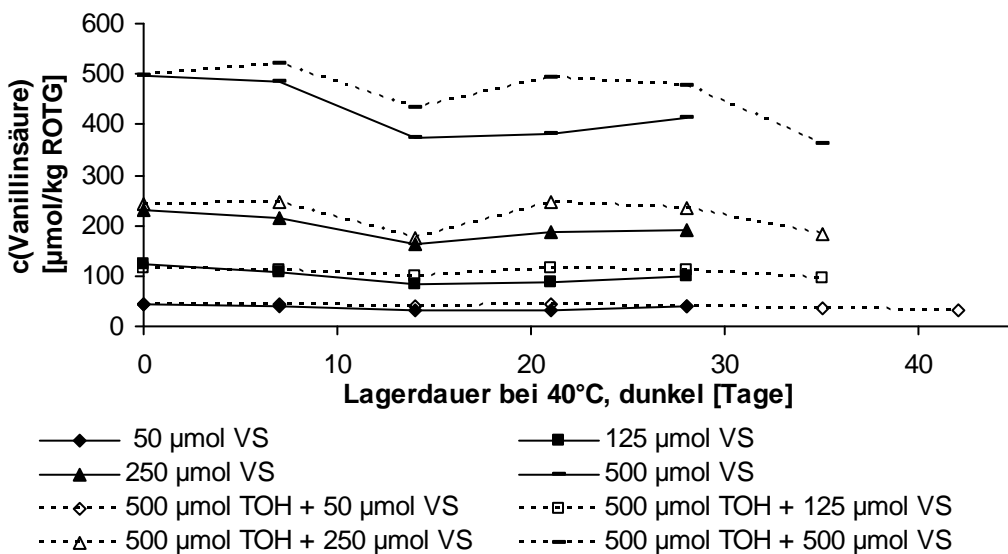


Abb. 8.31: Abbau von unterschiedlichen Vanillinsäure-Konzentrationen in Gegenwart von 500 µmol/kg ROTG  $\alpha$ -TOH

## 8.5. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit weiteren Antioxidantien in Emulsion

### 8.5.1. Inhibierende Eigenschaften der weiteren Antioxidantien in Emulsion bei einer Konzentration von 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG

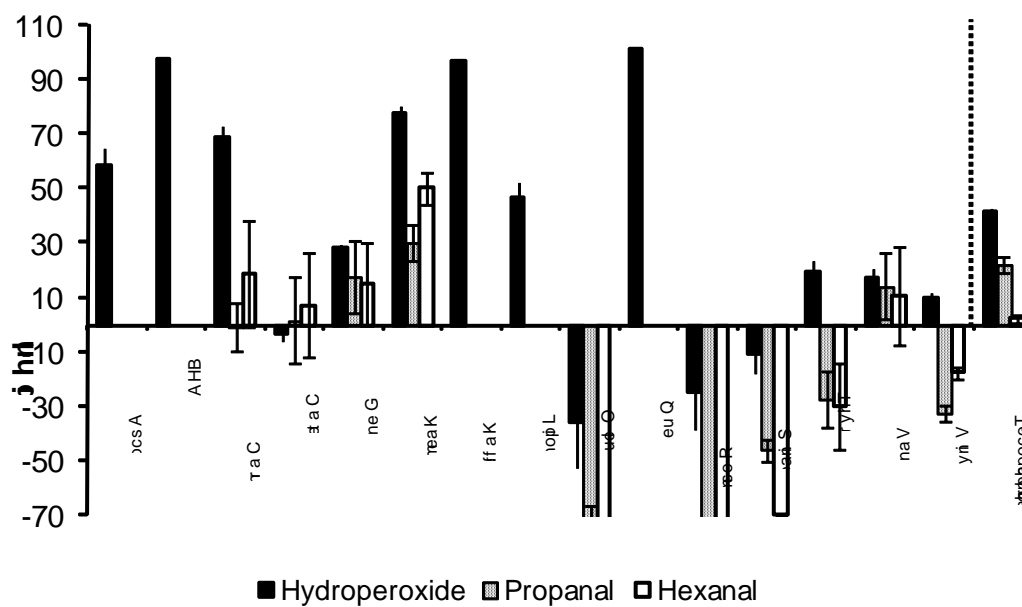


Abb. 8.32: Inhibierung aller phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien in einer Konzentration von 500  $\mu\text{mol/kg}$  ROTG, berechnet aus der Entstehung der Hydroperoxide, Propanal und Hexanal nach 48 Stunden. (Für die Verbindungen Ascorbigen, BHA, Kaffeesäure, Liponsäure und Quercetin konnten keine sekundären Oxidationsprodukte bestimmt werden.)

### 8.5.2. Inhibierende Eigenschaften der weiteren Antioxidantien in Emulsion bei Konzentrationen von 50 bis 500 $\mu\text{mol/kg}$ ROTG

Tab. 8.21: Darstellung der konzentrationsabhängigen Inhibierung aller phenolischen und nicht-phenolischen Antioxidantien, berechnet aus der Entstehung der Hydroperoxide, Propanal und Hexanal nach 48 Stunden in Emulsion.

	Konz. $\mu\text{mol/kg}$ Emulsion	Hydroperoxide Inhibierung		Propanal Inhibierung		Hexanal Inhibierung	
		[%]	Stabw [%]	[%]	Stabw [%]	[%]	Stabw [%]
$\alpha$ -TOH	25	-21,36	5,19	-66,51	20,85	-96,34	30,11
	500	52,34	1,11	11,88	1,037	5,67	0,37
Ascorbigen	50	48,86	9,09	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	125	50,69	5,66	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	250	61,98	0,20	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	500	58,41	6,60	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butylhydroxy-anisol	50	86,82	0,20	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	125	94,98	1,76	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	250	98,23	0,37	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	500	97,96	0,07	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Carnosolsäure	50	22,43	5,47	-24,21	9,80	-39,75	8,27
	125	38,28	6,99	-13,70	0,10	-21,81	5,26
	250	90,49	2,59	54,36	3,53	77,06	3,80

	Konz. µmol/kg Emulsion	Hydroperoxide Inhibierung [%]	Stabw [%]	Propanal Inhibierung [%]	Stabw [%]	Hexanal Inhibierung [%]	Stabw [%]
	500	69,39	3,43	-0,84	8,95	18,88	19,27
Catechin	50	7,44	2,90	-48,30	3,29	-69,54	3,40
	125	-0,63	2,13	-0,66	18,46	2,89	22,80
	250	-1,37	2,00	-21,83	3,86	-17,73	2,61
	500	-2,91	2,86	1,69	15,98	7,37	19,07
Genistein	50	19,79	3,79	16,11	12,68	41,12	15,03
	125	15,16	9,77	-3,25	10,25	-8,65	14,64
	250	24,44	1,93	-24,60	14,06	-25,38	2,33
	500	28,80	1,11	17,74	13,51	15,18	15,24
Kaempferol	50	5,47	4,63	-34,00	7,73	-47,93	9,33
	125	15,06	1,28	-16,56	11,18	-23,43	13,29
	250	59,66	1,23	15,84	0,91	30,26	0,34
	500	78,19	2,15	30,54	6,56	50,39	5,79
Kaffeesäure	50	69,12	0,82	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	125	89,95	0,25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	250	94,74	0,20	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	500	96,76	0,27	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Liponsäure	50	40,85	9,14	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	125	47,69	0,02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	250	44,43	3,81	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	500	46,87	5,29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Oleuropein	50	-26,25	14,24	-41,21	3,84	-75,52	0,46
	125	-59,82	18,96	-83,12	6,66	-121,34	2,61
	250	-40,53	26,16	-51,54	3,54	-74,60	1,20
	500	-35,71	16,60	-89,40	22,92	-105,56	7,46
Quercetin	50	95,13	1,50	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	125	99,37	0,15	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	250	100	0,16	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	500	100	0,09	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Rosmarinsäure	50	0,93	9,67	-66,06	9,96	-145,63	19,98
	125	-5,86	8,85	-33,48	4,07	-64,51	7,80
	250	-30,32	16,40	-115,64	3,41	-174,83	17,41
	500	-24,96	13,64	-109,14	3,32	-144,80	14,21
Sinapinsäure	50	-33,57	10,47	-110,88	8,77	-143,62	20,84
	125	-6,14	4,98	-85,81	7,34	-108,50	10,50
	250	-6,78	22,09	-68,31		-98,48	
	500	-10,46	6,96	-45,72	4,05	-69,98	0,20
Tyrosol	50	13,64	2,99	-17,45	0,19	-26,63	3,88
	125	10,89	3,02	-36,72	2,82	-55,51	3,92
	250	16,96	4,22	-23,89	4,07	-31,52	4,39
	500	19,73	4,06	-27,43	10,20	-29,89	15,66
Vanillinsäure	50	4,01	1,16	-11,59	3,90	-21,81	2,43
	125	10,75	2,14	-11,97	12,17	-38,66	0,00
	250	13,89	4,45	-31,70	9,16	-38,57	6,13
	500	17,56	2,95	14,38	12,15	10,63	18,25
Vinylsyringol	50	-0,93	4,73	-49,31	0,57	-58,52	0,41
	125	0,33	2,20	-54,15	0,17	-61,30	0,85
	250	-8,24	1,98	-44,59	0,00	-34,11	0,00
	500	10,31	1,88	-32,17	3,10	-17,34	2,15

n.a. = nicht analysiert

### 8.5.3. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Butylhydroxyanisol in Emulsion

Tab. 8.22: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Butylhydroxyanisol (BHA) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Stunden]		
	[Stunden]	[Stunden]	[Stunden]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	13,25	15,95	22,93			
25 $\alpha$ -TOH	1,93	3,81	9,51			
500 $\alpha$ -TOH	19,76	25,24	29,76			
50 BHA	25,78	28,33	36,10			
125 BHA	35,90	43,33	58,78			
250 BHA	41,93	53,57	59,51			
500 BHA	51,08	61,90	87,80			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 BHA	27,71	32,14	45,61			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 BHA	37,83	47,14	68,29			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 BHA	43,86	57,38	69,02			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 BHA	53,01	65,71	97,32			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 BHA	45,54	53,57	65,85			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 BHA	55,66	68,57	88,54			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 BHA	61,69	78,81	89,27			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 BHA	70,84	87,14	117,56			
25 $\alpha$ -TOH + 50 BHA	24,82	27,62	34,88	-2,89	-4,52	-10,73
25 $\alpha$ -TOH + 125 BHA	34,70	42,14	57,07	-3,13	-5,00	-11,22
25 $\alpha$ -TOH + 250 BHA	40,48	51,90	57,56	-3,38	-5,48	-11,46
25 $\alpha$ -TOH + 500 BHA	49,40	60,00	85,37	-3,61	-5,71	-11,95
500 $\alpha$ -TOH + 50 BHA	26,99	30,24	41,95	-18,55	-23,33	-23,90
500 $\alpha$ -TOH + 125 BHA	55,18	58,10	66,59	-0,48	-10,47	-21,95
500 $\alpha$ -TOH + 250 BHA	73,98	78,33	87,80	12,29	-0,48	-1,47
500 $\alpha$ -TOH + 500 BHA	103,37	112,86	121,46	32,53	25,72	3,90

#### 8.5.4. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbigen in Emulsion

Tab. 8.23: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Ascorbigen (AG) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Stunden]		
	[Stunden]	[Stunden]	[Stunden]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	13,64	15,85	22,27			
25 $\alpha$ -TOH	1,93	2,68	9,77			
500 $\alpha$ -TOH	19,55	25,67	29,20			
50 AG	11,70	13,84	19,66			
125 AG	5,68	11,27	18,52			
250 AG	3,64	7,37	15,68			
500 AG	2,73	5,47	15,68			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 AG	13,64	16,52	29,43			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 AG	7,61	13,95	28,30			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 AG	5,57	10,04	25,45			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 AG	4,66	8,15	25,45			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 AG	31,25	39,51	48,86			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 AG	25,23	36,94	47,73			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 AG	23,18	33,04	44,89			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 AG	22,27	31,14	44,89			
25 $\alpha$ -TOH + 50 AG	2,16	4,24	10,68	-11,48	-12,28	-18,75
25 $\alpha$ -TOH + 125 AG	2,16	4,24	10,23	-5,45	-9,71	-18,07
25 $\alpha$ -TOH + 250 AG	1,93	2,68	9,77	-3,64	-7,36	-15,68
25 $\alpha$ -TOH + 500 AG	2,16	4,24	10,45	-2,50	-3,91	-15,00
500 $\alpha$ -TOH + 50 AG	2,61	5,25	12,95	-28,64	-34,26	-35,91
500 $\alpha$ -TOH + 125 AG	2,50	5,02	12,39	-22,73	-31,92	-35,34
500 $\alpha$ -TOH + 250 AG	5,57	11,16	18,07	-17,61	-21,88	-26,82
500 $\alpha$ -TOH + 500 AG	1,36	2,79	6,82	-20,91	-28,35	-38,07



### 8.5.5. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Ascorbinsäure in Emulsion

Tab. 8.24: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Ascorbinsäure (AS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Stunden]		
	[Stunden]	[Stunden]	[Stunden]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	8,00	12,89	18,40			
25 $\alpha$ -TOH	6,52	12,34	18,70			
500 $\alpha$ -TOH	1,60	3,03	7,47			
50 AS	3,33	6,58	15,20			
125 AS	2,13	4,34	10,93			
250 AS	1,87	3,68	9,07			
500 AS	1,60	3,03	7,73			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 AS	9,86	18,92	33,90			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 AS	8,66	16,68	29,63			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 AS	8,39	16,02	27,76			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 AS	8,12	15,37	26,43			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 AS	4,93	9,61	22,67			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 AS	3,73	7,37	18,40			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 AS	3,47	6,71	16,53			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 AS	3,20	6,05	15,20			
25 $\alpha$ -TOH + 50 AS	3,59	7,02	15,22	-6,27	-11,90	-18,68
25 $\alpha$ -TOH + 125 AS	2,83	5,74	13,91	-5,83	-10,94	-15,72
25 $\alpha$ -TOH + 250 AS	2,07	4,04	10,00	-6,32	-11,98	-17,76
25 $\alpha$ -TOH + 500 AS	1,74	3,51	8,70	-6,38	-11,86	-17,73
500 $\alpha$ -TOH + 50 AS	1,87	3,68	9,20	-3,06	-5,93	-13,47
500 $\alpha$ -TOH + 125 AS	1,60	3,68	8,80	-2,13	-3,69	-9,60
500 $\alpha$ -TOH + 250 AS	4,53	8,95	17,33	1,06	2,24	0,80
500 $\alpha$ -TOH + 500 AS	3,20	6,32	14,93	0,00	0,27	-0,27

### 8.5.6. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Carnosolsäure in Emulsion

Tab. 8.25: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Carnosolsäure (CS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Stunden]	POZ 10 [Stunden]	POZ 25 [Stunden]	Synergismus [Stunden]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	3,02	4,44	16,67			
25 $\alpha$ -TOH	1,93	2,68	9,77			
500 $\alpha$ -TOH	19,55	25,67	29,20			
50 CS	53,96	55,93	24,07			
125 CS	25,09	28,52	30,00			
250 CS	63,96	69,63	61,48			
500 CS	30,57	36,67	48,89			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 CS	55,89	58,61	33,84			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 CS	27,02	31,20	39,77			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 CS	65,89	72,31	71,25			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 CS	32,50	39,35	58,66			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 CS	73,51	81,60	53,27			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 CS	44,64	54,19	59,20			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 CS	83,51	95,30	90,68			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 CS	50,12	62,34	78,09			
25 $\alpha$ -TOH + 50 CS	11,51	15,19	24,44	-44,38	-43,42	-9,40
25 $\alpha$ -TOH + 125 CS	18,68	24,63	30,37	-8,34	-6,57	-9,40
25 $\alpha$ -TOH + 250 CS	48,30	55,00	62,22	-17,59	-17,31	-9,03
25 $\alpha$ -TOH + 500 CS	30,94	37,22	49,26	-1,56	-2,13	-9,40
500 $\alpha$ -TOH + 50 CS	11,32	15,19	68,89	-62,19	-66,41	15,62
500 $\alpha$ -TOH + 125 CS	18,49	24,26	37,41	-26,15	-29,93	-21,79
500 $\alpha$ -TOH + 250 CS	47,55	54,07	77,04	-35,96	-41,23	-13,64
500 $\alpha$ -TOH + 500 CS	30,38	36,48	47,04	-19,74	-25,86	-31,05

### 8.5.7. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Catechin in Emulsion

Tab. 8.26: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Catechin (CA) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Stunden]	POZ 10 [Stunden]	POZ 25 [Stunden]	Synergismus [Stunden]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	8,00	12,63	18,40			
25 $\alpha$ -TOH	1,47	2,89	7,47			
500 $\alpha$ -TOH	15,47	19,74	28,27			
50 CA	2,40	4,74	12,00			
125 CA	1,87	3,82	9,60			
250 CA	1,87	3,95	9,87			
500 CA	1,73	3,42	8,80			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 CA	3,87	7,63	19,47			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 CA	3,33	6,71	17,07			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 CA	3,33	6,84	17,33			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 CA	3,20	6,32	16,27			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 CA	17,87	24,47	40,27			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 CA	17,33	23,55	37,87			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 CA	17,33	23,68	38,13			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 CA	17,20	23,16	37,07			
25 $\alpha$ -TOH + 50 CA	13,20	16,45	24,53	9,33	8,82	5,06
25 $\alpha$ -TOH + 125 CA	5,87	11,84	18,93	2,54	5,13	1,86
25 $\alpha$ -TOH + 250 CA	4,53	8,95	21,33	1,20	2,11	4,00
25 $\alpha$ -TOH + 500 CA	11,20	14,21	21,33	8,00	7,89	5,06
500 $\alpha$ -TOH + 50 CA	1,60	3,29	8,53	-16,27	-21,18	-31,74
500 $\alpha$ -TOH + 125 CA	1,60	3,29	8,53	-15,73	-20,26	-29,34
500 $\alpha$ -TOH + 250 CA	1,60	3,29	8,53	-15,73	-20,39	-29,60
500 $\alpha$ -TOH + 500 CA	1,73	3,55	9,60	-15,47	-19,61	-27,47

### 8.5.8. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Genistein in Emulsion

Tab. 8.27: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Genistein (GE) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Stunden]		
	[Stunden]	[Stunden]	[Stunden]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	8,27	12,89	18,40			
25 $\alpha$ -TOH	1,60	3,03	7,73			
500 $\alpha$ -TOH	15,47	19,74	28,27			
50 GE	3,47	6,84	18,67			
125 GE	3,07	6,32	20,53			
250 GE	3,47	6,97	23,47			
500 GE	3,47	7,11	25,07			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 GE	5,07	9,87	26,40			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 GE	4,67	9,34	28,27			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 GE	5,07	10,00	31,20			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 GE	5,07	10,13	32,80			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 GE	18,93	26,58	46,93			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 GE	18,53	26,05	48,80			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 GE	18,93	26,71	51,73			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 GE	18,93	26,84	53,33			
25 $\alpha$ -TOH + 50 GE	2,80	5,66	16,67	-2,27	-4,21	-9,73
25 $\alpha$ -TOH + 125 GE	18,27	24,21	30,67	13,60	14,87	2,40
25 $\alpha$ -TOH + 250 GE	19,47	24,74	31,20	14,40	14,74	0,00
25 $\alpha$ -TOH + 500 GE	26,67	30,53	37,87	21,60	20,40	5,07
500 $\alpha$ -TOH + 50 GE	1,33	2,63	6,53	-17,60	-23,95	-40,40
500 $\alpha$ -TOH + 125 GE	0,00	0,00	0,00	-18,53	-26,05	-48,80
500 $\alpha$ -TOH + 250 GE	2,00	4,08	10,13	-16,93	-22,63	-41,60
500 $\alpha$ -TOH + 500 GE	2,40	4,87	12,27	-16,53	-21,97	-41,06

### 8.5.9. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Kaempferol in Emulsion

Tab. 8.28: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Kaempferol (KP) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Stunden]	POZ 10 [Stunden]	POZ 25 [Stunden]	Synergismus [Stunden]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	8,11	12,89	18,40			
25 $\alpha$ -TOH	1,49	3,03	7,47			
500 $\alpha$ -TOH	15,81	19,74	28,27			
50 KP	2,43	5,00	12,53			
125 KP	3,11	6,32	17,33			
250 KP	17,03	26,32	36,80			
500 KP	43,11	49,47	61,33			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 KP	3,92	8,03	20,00			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 KP	4,59	9,34	24,80			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 KP	18,51	29,34	44,27			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 KP	44,59	52,50	68,80			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 KP	18,24	24,74	40,80			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 KP	18,92	26,05	45,60			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 KP	32,84	46,05	65,07			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 KP	58,92	69,21	89,60			
25 $\alpha$ -TOH + 50 KP	18,38	24,08	29,47	14,46	16,05	9,47
25 $\alpha$ -TOH + 125 KP	7,03	12,89	23,47	2,44	3,55	-1,33
25 $\alpha$ -TOH + 250 KP	27,84	33,16	40,93	9,33	3,82	-3,34
25 $\alpha$ -TOH + 500 KP	40,41	44,47	54,67	-4,18	-8,03	-14,13
500 $\alpha$ -TOH + 50 KP	1,62	3,16	8,00	-16,62	-21,58	-32,80
500 $\alpha$ -TOH + 125 KP	2,30	4,61	11,47	-16,62	-21,44	-34,13
500 $\alpha$ -TOH + 250 KP	10,54	21,05	32,53	-22,30	-25,00	-32,54
500 $\alpha$ -TOH + 500 KP	18,38	24,74	43,20	-40,54	-44,47	-46,40

### 8.5.10. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Kaffeesäure in Emulsion

Tab. 8.29: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Kaffeesäure (KS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Stunden]	POZ 10 [Stunden]	POZ 25 [Stunden]	Synergismus [Stunden]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	13,80	15,78	22,17			
25 $\alpha$ -TOH	1,58	3,78	9,50			
500 $\alpha$ -TOH	18,55	24,78	29,30			
50 KS	12,67	14,44	20,14			
125 KS	2,04	4,22	10,41			
250 KS	12,22	13,67	18,21			
500 KS	2,60	5,11	12,90			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 KS	14,25	18,22	29,64			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 KS	3,62	8,00	19,91			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 KS	13,80	17,44	27,71			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 KS	4,19	8,89	22,40			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 KS	31,22	39,22	49,43			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 KS	20,59	29,00	39,71			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 KS	30,77	38,44	47,51			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 KS	21,15	29,89	42,19			
25 $\alpha$ -TOH + 50 KS	12,90	14,33	19,91	-1,35	-3,89	-9,73
25 $\alpha$ -TOH + 125 KS	1,81	4,11	10,41	-1,81	-3,89	-9,50
25 $\alpha$ -TOH + 250 KS	12,33	13,56	18,10	-1,47	-3,88	-9,61
25 $\alpha$ -TOH + 500 KS	2,49	5,11	12,85	-1,70	-3,78	-9,55
500 $\alpha$ -TOH + 50 KS	1,70	3,33	8,14	-29,52	-35,89	-41,29
500 $\alpha$ -TOH + 125 KS	1,47	2,89	7,24	-19,12	-26,11	-32,47
500 $\alpha$ -TOH + 250 KS	1,92	4,11	10,18	-28,85	-34,33	-37,33
500 $\alpha$ -TOH + 500 KS	1,92	4,00	9,84	-19,23	-25,89	-32,35

### 8.5.11. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Liponsäure in Emulsion

Tab. 8.30: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Liponsäure (LS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Stunden]	POZ 10 [Stunden]	POZ 25 [Stunden]	Synergismus [Stunden]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	13,72	15,91	21,84			
25 $\alpha$ -TOH	1,86	3,86	9,66			
500 $\alpha$ -TOH	19,77	24,77	28,05			
50 LS	12,79	15,00	21,72			
125 LS	14,30	16,36	22,99			
250 LS	13,72	15,68	21,15			
500 LS	13,02	14,77	20,23			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 LS	14,65	18,86	31,38			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 LS	16,16	20,23	32,64			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 LS	15,58	19,55	30,80			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 LS	14,88	18,64	29,89			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 LS	32,56	39,77	49,77			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 LS	34,07	41,14	51,03			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 LS	33,49	40,45	49,20			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 LS	32,79	39,55	48,28			
25 $\alpha$ -TOH + 50 LS	12,79	15,11	21,95	-1,86	-3,75	-9,43
25 $\alpha$ -TOH + 125 LS	14,30	15,68	22,99	-1,86	-4,55	-9,65
25 $\alpha$ -TOH + 250 LS	13,72	16,48	21,61	-1,86	-3,07	-9,19
25 $\alpha$ -TOH + 500 LS	13,02	14,77	20,23	-1,86	-3,87	-9,66
500 $\alpha$ -TOH + 50 LS	2,09	4,32	10,69	-30,47	-35,45	-39,08
500 $\alpha$ -TOH + 125 LS	12,79	15,11	22,30	-21,28	-26,03	-28,73
500 $\alpha$ -TOH + 250 LS	2,67	5,11	12,87	-30,82	-35,34	-36,33
500 $\alpha$ -TOH + 500 LS	2,44	4,89	12,07	-30,35	-34,66	-36,21

### 8.5.12. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Oleuropein in Emulsion

Tab. 8.31: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Oleuropein (OL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Stunden]		
	[Stunden]	[Stunden]	[Stunden]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	3,07	6,18	17,07			
25 $\alpha$ -TOH	1,93	2,68	9,77			
500 $\alpha$ -TOH	19,55	25,67	29,20			
50 OL	1,87	3,68	9,07			
125 OL	1,60	3,03	7,47			
250 OL	1,73	3,42	8,53			
500 OL	1,60	3,29	8,13			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 OL	3,80	6,36	18,84			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 OL	3,53	5,71	17,24			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 OL	3,66	6,10	18,30			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 OL	3,53	5,97	17,90			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 OL	21,42	29,35	38,27			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 OL	21,15	28,70	36,67			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 OL	21,28	29,09	37,73			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 OL	21,15	28,96	37,33			
25 $\alpha$ -TOH + 50 OL	4,53	9,21	20,80	0,73	2,85	1,96
25 $\alpha$ -TOH + 125 OL	4,27	8,95	17,33	0,74	3,24	0,09
25 $\alpha$ -TOH + 250 OL	3,47	6,84	15,47	-0,19	0,74	-2,83
25 $\alpha$ -TOH + 500 OL	2,67	5,39	13,60	-0,86	-0,58	-4,30
500 $\alpha$ -TOH + 50 OL	2,00	3,95	10,13	-19,42	-25,40	-28,14
500 $\alpha$ -TOH + 125 OL	2,13	4,21	10,53	-19,02	-24,49	-26,14
500 $\alpha$ -TOH + 250 OL	1,73	3,68	8,93	-19,55	-25,41	-28,80
500 $\alpha$ -TOH + 500 OL	1,47	2,89	7,20	-19,68	-26,07	-30,13



### 8.5.13. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Quercetin in Emulsion

Tab. 8.32: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Quercetin (QU) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Stunden]	POZ 10 [Stunden]	POZ 25 [Stunden]	Synergismus [Stunden]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	13,69	15,78	22,17			
25 $\alpha$ -TOH	1,92	3,78	9,62			
500 $\alpha$ -TOH	19,68	24,67	29,19			
50 QU	14,25	16,56	23,42			
125 QU	12,56	14,44	19,80			
250 QU	13,69	15,56	20,93			
500 QU	15,61	19,11	29,86			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 QU	16,18	20,33	33,03			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 QU	14,48	18,22	29,41			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 QU	15,61	19,33	30,54			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 QU	17,53	22,89	39,48			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 QU	33,94	41,22	52,60			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 QU	32,24	39,11	48,98			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 QU	33,37	40,22	50,11			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 QU	35,29	43,78	59,05			
25 $\alpha$ -TOH + 50 QU	2,26	4,44	11,31	-13,92	-15,89	-21,72
25 $\alpha$ -TOH + 125 QU	2,26	4,44	11,31	-12,22	-13,78	-18,10
25 $\alpha$ -TOH + 250 QU	6,45	12,22	16,97	-9,16	-7,11	-13,57
25 $\alpha$ -TOH + 500 QU	9,95	13,78	18,89	-7,58	-9,11	-20,59
500 $\alpha$ -TOH + 50 QU	5,09	10,11	19,00	-28,85	-31,11	-33,60
500 $\alpha$ -TOH + 125 QU	6,67	12,44	18,55	-25,57	-26,67	-30,43
500 $\alpha$ -TOH + 250 QU	2,15	4,44	11,09	-31,22	-35,78	-39,02
500 $\alpha$ -TOH + 500 QU	14,93	17,89	27,94	-20,36	-25,89	-31,11

### 8.5.14. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Rosmarinsäure in Emulsion

Tab. 8.33: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Rosmarinsäure (RS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Stunden]	POZ 10 [Stunden]	POZ 25 [Stunden]	Synergismus [Stunden]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	3,02	6,09	16,83			
25 $\alpha$ -TOH	1,93	2,68	9,77			
500 $\alpha$ -TOH	19,55	25,67	29,20			
50 RS	2,54	5,00	12,70			
125 RS	3,49	7,19	19,37			
250 RS	1,75	3,59	8,89			
500 RS	1,59	3,28	8,25			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 RS	4,47	7,68	22,47			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 RS	5,42	9,87	29,14			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 RS	3,68	6,27	18,66			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 RS	3,52	5,96	18,02			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 RS	22,09	30,67	41,90			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 RS	23,04	32,86	48,57			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 RS	21,30	29,26	38,09			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 RS	21,14	28,95	37,45			
25 $\alpha$ -TOH + 50 RS	5,08	10,00	20,63	0,61	2,32	-1,84
25 $\alpha$ -TOH + 125 RS	4,13	8,28	19,05	-1,29	-1,59	-10,09
25 $\alpha$ -TOH + 250 RS	2,54	5,00	12,70	-1,14	-1,27	-5,96
25 $\alpha$ -TOH + 500 RS	2,06	4,22	10,63	-1,46	-1,74	-7,39
500 $\alpha$ -TOH + 50 RS	25,71	27,66	33,17	3,62	-3,01	-8,73
500 $\alpha$ -TOH + 125 RS	1,90	3,75	9,52	-21,14	-29,11	-39,05
500 $\alpha$ -TOH + 250 RS	2,22	4,38	11,11	-19,08	-24,88	-26,98
500 $\alpha$ -TOH + 500 RS	1,11	2,19	5,40	-20,03	-26,76	-32,05

### 8.5.15. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Sinapinsäure in Emulsion

Tab. 8.34: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Sinapinsäure (SIS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Stunden]		
	[Stunden]	[Stunden]	[Stunden]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	3,07	6,18	16,80			
25 $\alpha$ -TOH	1,93	2,68	9,77			
500 $\alpha$ -TOH	19,55	25,67	29,20			
50 SIS	1,33	2,89	6,00			
125 SIS	2,00	3,95	9,73			
250 SIS	1,60	3,29	8,27			
500 SIS	1,60	3,29	8,27			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 SIS	3,26	5,57	15,77			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 SIS	3,93	6,63	19,50			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 SIS	3,53	5,97	18,04			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 SIS	3,53	5,97	18,04			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 SIS	20,88	28,56	35,20			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 SIS	21,55	29,62	38,93			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 SIS	21,15	28,96	37,47			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 SIS	21,15	28,96	37,47			
25 $\alpha$ -TOH + 50 SIS	1,20	2,89	7,33	-2,06	-2,68	-8,44
25 $\alpha$ -TOH + 125 SIS	1,87	3,95	9,73	-2,06	-2,68	-9,77
25 $\alpha$ -TOH + 250 SIS	1,33	3,29	8,27	-2,20	-2,68	-9,77
25 $\alpha$ -TOH + 500 SIS	1,33	3,29	8,27	-2,20	-2,68	-9,77
500 $\alpha$ -TOH + 50 SIS	2,27	4,61	11,47	-18,61	-23,95	-23,73
500 $\alpha$ -TOH + 125 SIS	1,33	3,16	6,40	-20,22	-26,46	-32,53
500 $\alpha$ -TOH + 250 SIS	1,60	3,42	8,53	-19,55	-25,54	-28,94
500 $\alpha$ -TOH + 500 SIS	1,33	2,89	5,60	-19,82	-26,07	-31,87

### 8.5.16. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Tyrosol in Emulsion

Tab. 8.35: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Tyrosol (TL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Stunden]		
	[Stunden]	[Stunden]	[Stunden]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	3,07	6,32	16,80			
25 $\alpha$ -TOH	1,93	2,68	9,77			
500 $\alpha$ -TOH	19,55	25,67	29,20			
50 TL	12,27	15,53	24,53			
125 TL	13,07	15,79	24,00			
250 TL	14,27	17,37	25,73			
500 TL	15,33	20,39	25,73			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 TL	14,20	18,21	34,30			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 TL	15,00	18,47	33,77			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 TL	16,20	20,05	35,50			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 TL	17,26	23,07	35,50			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 TL	31,82	41,20	53,73			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 TL	32,62	41,46	53,20			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 TL	33,82	43,04	54,93			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 TL	34,88	46,06	54,93			
25 $\alpha$ -TOH + 50 TL	13,60	17,63	27,73	-0,60	-0,58	-6,57
25 $\alpha$ -TOH + 125 TL	14,13	18,42	28,27	-0,87	-0,05	-5,50
25 $\alpha$ -TOH + 250 TL	14,40	18,68	27,07	-1,80	-1,37	-8,43
25 $\alpha$ -TOH + 500 TL	16,93	22,11	32,93	-0,33	-0,96	-2,57
500 $\alpha$ -TOH + 50 TL	14,27	17,37	30,13	-17,55	-23,83	-23,60
500 $\alpha$ -TOH + 125 TL	2,40	4,61	11,60	-30,22	-36,85	-41,60
500 $\alpha$ -TOH + 250 TL	1,60	3,16	8,00	-32,22	-39,88	-46,93
500 $\alpha$ -TOH + 500 TL	24,80	27,76	36,00	-10,08	-18,30	-18,93

### 8.5.17. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Vanillinsäure in Emulsion

Tab. 8.36: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Vanillinsäure (VS) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5 [Stunden]	POZ 10 [Stunden]	POZ 25 [Stunden]	Synergismus [Stunden]		
				$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	8,00	13,03	18,40			
25 $\alpha$ -TOH	1,47	2,89	7,60			
500 $\alpha$ -TOH	15,47	19,61	28,27			
50 VS	2,80	5,39	15,20			
125 VS	2,67	5,13	13,87			
250 VS	2,93	5,66	17,60			
500 VS	3,20	6,32	17,60			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 VS	4,27	8,29	22,80			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 VS	4,13	8,03	21,47			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 VS	4,40	8,55	25,20			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 VS	4,67	9,21	25,20			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 VS	18,27	25,00	43,47			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 VS	18,13	24,74	42,13			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 VS	18,40	25,26	45,87			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 VS	18,67	25,92	45,87			
25 $\alpha$ -TOH + 50 VS	14,40	17,63	25,07	10,13	9,34	2,27
25 $\alpha$ -TOH + 125 VS	13,07	16,32	24,27	8,94	8,29	2,80
25 $\alpha$ -TOH + 250 VS	37,60	39,87	46,13	33,20	31,32	20,93
25 $\alpha$ -TOH + 500 VS	17,47	23,42	44,40	12,80	14,21	19,20
500 $\alpha$ -TOH + 50 VS	1,73	3,42	8,53	-16,54	-21,58	-34,94
500 $\alpha$ -TOH + 125 VS	56,27	61,32	0,00	38,14	36,58	-42,13
500 $\alpha$ -TOH + 250 VS	1,73	3,68	8,80	-16,67	-21,58	-37,07
500 $\alpha$ -TOH + 500 VS	1,20	2,37	6,00	-17,47	-23,55	-39,87

### 8.5.18. Ergebnisse der Oxidationsversuche von $\alpha$ -Tocopherol mit Vinylsyringol in Emulsion

Tab. 8.37: Lagerdauer in Stunden von  $\alpha$ -Tocopherolproben mit einer Konzentration von 25 bzw. 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion mit Vinylsyringol (VL) in einer Konzentration von 50 bis 500  $\mu\text{mol/kg}$  Emulsion bis zum Erreichen der POZ 5, 10 und 25. Zusätzlich dargestellt, die Differenz zwischen berechneter und tatsächlich gemessener Dauer bis zum Erreichen der POZ,  $+\Delta$  entspricht einer synergistischen  $-\Delta$  einer antagonistischen Interaktion.

Antioxidanzzusätze [ $\mu\text{mol/kg}$ ROTG]:	POZ 5	POZ 10	POZ 25	Synergismus [Stunden]		
	[Stunden]	[Stunden]	[Stunden]	$\Delta\text{POZ 5}$	$\Delta\text{POZ 10}$	$\Delta\text{POZ 25}$
Kontrolle	3,07	6,18	16,80			
25 $\alpha$ -TOH	1,93	2,68	9,77			
500 $\alpha$ -TOH	19,55	25,67	29,20			
50 VL	8,27	13,82	21,47			
125 VL	6,27	11,97	21,07			
250 VL	5,20	10,53	19,60			
500 VL	7,07	12,89	20,80			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 50 VL	10,20	16,50	31,24			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 125 VL	8,20	14,65	30,84			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 250 VL	7,13	13,21	29,37			
Berechnet 25 $\alpha$ -TOH + 500 VL	9,00	15,57	30,57			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 50 VL	27,82	39,49	50,67			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 125 VL	25,82	37,64	50,27			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 250 VL	24,75	36,20	48,80			
Berechnet 500 $\alpha$ -TOH + 500 VL	26,62	38,56	50,00			
25 $\alpha$ -TOH + 50 VL	14,93	18,42	28,00	4,73	1,92	-3,24
25 $\alpha$ -TOH + 125 VL	16,13	20,66	28,27	7,93	6,01	-2,57
25 $\alpha$ -TOH + 250 VL	16,13	20,66	28,27	9,00	7,45	-1,10
25 $\alpha$ -TOH + 500 VL	16,80	22,11	32,27	7,80	6,54	1,70
500 $\alpha$ -TOH + 50 VL	14,00	17,89	27,20	-13,82	-21,60	-23,47
500 $\alpha$ -TOH + 125 VL	9,20	14,34	23,20	-16,62	-23,30	-27,07
500 $\alpha$ -TOH + 250 VL	9,73	14,21	23,20	-15,02	-21,99	-25,60
500 $\alpha$ -TOH + 500 VL	12,00	15,26	27,73	-14,62	-23,30	-22,27