



## Mixed Tocopherols Concentrate

# .....DECANOX

Natürliches Antioxidant

ADM bietet drei Tocopherol-Mischungen an, die alle aus Pflanzenölen gewonnen werden und zur Verbesserung der Stabilität in Konzentrationen zwischen 0,02-0,2 % (Richtwert) eingesetzt werden:

**DECANOX MTS 50** mit garantiert mind. 50 % Gesamttocopherolgehalt, **DECANOX MTS 70** mit mind. 70 % Gesamttocopherolgehalt sowie **DECANOX MTS 90** mit mindestens 90% Gesamttocopherolgehalt.

Typisch haben die 3 Produkte folgende **Zusammensetzung**

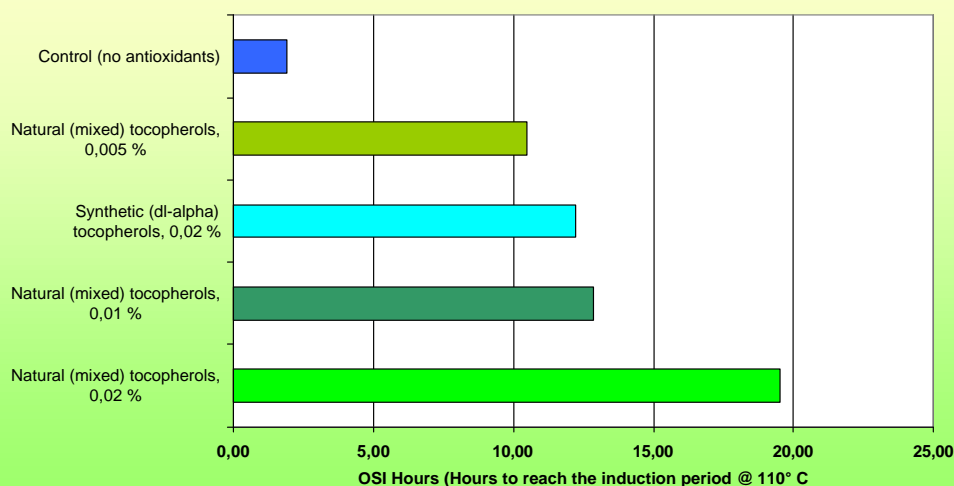
	<b>MTS 50</b>	<b>MTS 70</b>	<b>MTS 90</b>
Gesamttocopherolgehalt	> 500 mg/g	>700 mg/g	>900 mg/g
d - $\alpha$ -Tocopherol	ca. 6-10 %	ca. 6-10 %	ca. 6-10 %
d - $\beta$ -Tocopherol	ca. 1 %	ca. 1 %	ca. 1 %
d - $\gamma$ -Tocopherol	ca. 30-35 %	ca. 40-48 %	ca. 60-65 %
d - $\delta$ -Tocopherol	ca. 11 %	ca. 26 %	ca. 20 %

**Anmerkung:** die angegebenen Werte sind typisch, werden aber nicht garantiert

Gegenüber dem gebräuchlichen synthetischen dl-alpha-Tocopherol zeigt die Mischung der natürlichen Tocopherole ( mit hohem gamma-Tocopherol-Anteil) deutlich bessere antioxidative Wirkung (siehe Grafik nächste Seite).

## DECANOX

### Antioxidant Properties of Natural mixed tocopherols vs. synthetic alpha-tocopherol



# TOPCOPHEROLE ALS ANTIOXIDANTIEN

---

Öle, Fette und fetthaltige Lebensmittel unterliegen während ihrer Lagerung verhältnismäßig rasch oxidativen Veränderungen, wenn sie ungeschützt der Einwirkung der Luft ausgesetzt sind. Licht, Wärme sowie Metallspuren, hauptsächlich Kupfer und Eisen, beschleunigen die Autoxidation. Geschmack, Geruch, Farbe und Konsistenz der Produkte werden beeinträchtigt. Ranzige Öle und Fette sind nicht nur ungenießbar, sondern können auch gesundheitsschädlich sein.

Der oxidative Verderb der Öle und Fette ist ein komplexer Vorgang. Bei der Autoxidation ungesättigter Fettsäuren entstehen zunächst Peroxide und Hydroperoxide, wodurch ein Radikal-Kettenmechanismus eingeleitet wird. Dies ist die Voraussetzung für alle weiteren Umsetzungen mit Bildung sekundärer Produkte.

Die erste Stufe ist die sogenannte **Induktionsperiode**, während der die **Oxidation latent** ist und ein Zusatz von Antioxidantien (AO) zufriedenstellende Wirkung erreichen kann. Nach Ablauf dieser Periode kommt es zu einer stärkeren Peroxidbildung wie auch zur Bildung von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Epoxiden, Carbonsäuren usw. und schließlich Polymeren. Ein derartiges Öl oder Fett läßt sich durch Antioxidantien nicht mehr stabilisieren.

Sehr wichtig für den Verlauf der Oxidation ist die Art des Substrates selbst. Je weniger stabil diese Moleküle sind, desto weniger Aktivierungsenergie ist erforderlich. Ein Peroxid ist z.B. ein sehr guter Initiator insbesondere wenn Kupfer- oder Eisenspuren vorhanden sind. Ungesättigte Fettsäuren oxidieren viel leichter als gesättigte: die relativen Oxidationsgeschwindigkeiten von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure (1, 2 resp. 3 Doppelbindungen) verhalten sich wie 1:12:24.

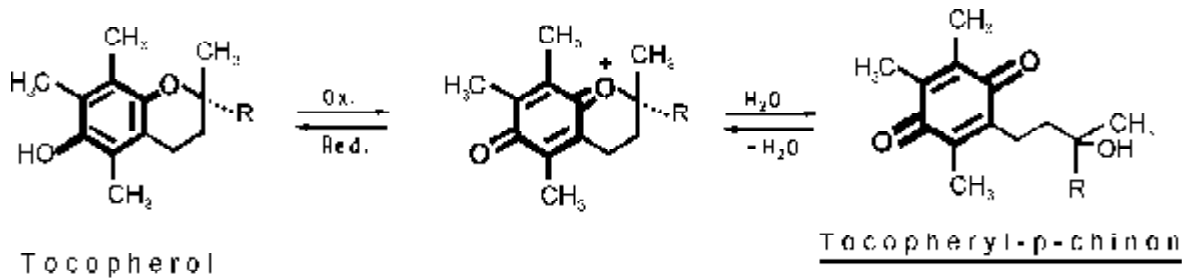
In der ersten Stufe der Autoxidation der Öle und Fette (Induktionsperiode) kann ein Antioxidans oder ein Antioxidansgemisch unter Umständen eine sehr gut stabilisierende Wirkung erreichen. Nach Ablauf dieser Phase kommt es aber zu einer Radikal-Kettenreaktion, und ein derartiges Fett läßt sich dann durch Antioxidantien nicht mehr stabilisieren.

Als Maß für die Qualitätsbeurteilung können die bei der Oxidation der Fettsäuren gebildeten Zersetzungsprodukte dienen. Jodometrisch oder mit der Thiocyanat-Methode werden z.B. die Hydroperoxide bestimmt. Peroxide können mit der Diphenylcarbazyd-Methode ermittelt werden. Auch die Carbonylverbindungen können zur Qualitätsbeurteilung der Speisefette herangezogen werden, z.B. durch Bestimmung der Heptanal-Zahl, Benzidin-Zahl, Anisidinzahl, Thiobarbiturzahl u.a. Brauchbar aber weniger geeignet, ist die Epoxidbestimmung. Alle diese Methoden haben den Vorteil, daß sie mehr oder weniger reproduzierbare Werte ergeben, hingegen erreichen sie nicht die sensorischen Wahrnehmungsgrenzen der flüchtigen Autoxidationsprodukte, die bei gewissen Produkten bei 0.001 ppm, d.h. 1 ppb liegen können.

Eine sehr brauchbare dynamische Methode zur Bestimmung antioxidativer Eigenschaften ist der sogenannte Rancimat-Test. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der künstlichen Alterung des Speisefettes bei erhöhter Temperatur und gleichzeitiger kontinuierlicher Messung dessen flüchtiger Abbauprodukte. Am Ende der Induktionsperiode bilden sich in erheblichen Mengen niedermolekulare, flüchtige Säuren, die konduktometrisch gemessen werden können. Eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit zeigt das Ende der Induktionsperiode.

## Tocopherole als Antioxidantien:

Die Tocopherole sind zyklische Aether des zweiwertigen Phenols Hydrochinon. Sie können leicht zu Chinoniumkationen oxidiert werden, die sich dann hydrolytisch zu Tocopherolonen ringöffnen. Der Vorgang ist reversibel (Abb.).



Tocopherole sind Antioxidantien und üben im Organismus einen unspezifischen Oxidationsschutz auf Hormone, Vitamine und Lipide aus. Auf dieser Basis beruhen die Stoffwechseleffekte des Vitamins: Seine Hauptfunktion besteht in der Protektion tierischer Zellen vor Peroxiden, die aus Lipiden, z. B. ungesättigten Fettsäuren, entstehen. Möglicherweise entschärfen sie auch sogenannte sauerstoff-zentrierte Radikale, die beim Übergang von Hydroperoxysäuren zu Hydroxysäuren frei werden. Besonders hervorzuheben ist der Oxidationsschutz von Vitamin A und Polyen-fettsäuren vom Typ der Arachidonsäure durch Tocopherole.

Die oxidationshemmenden Eigenschaften der Tocopherole spielen aber nicht nur in vivo, sondern auch in vitro eine beachtliche Rolle. Vitamin A ist z.B. in Fischleberölen, wo es von Tocopherol begleitet wird, beständiger als in Vitamin-E-freien Ölen. Die Fette von Tieren, die genügende Mengen Vitamin E erhalten haben, sind in vitro resistenter gegen das Ranzigwerden als solche, die von Vitamin-E-Mangeltieren stammen.

Tocopherole wirken als "Abfänger" der freien Radikale, wobei sie durch Termination die Kettenreaktion der Oxidation der Fettsäuren blockieren (AO Wirkung). In der gleichen Zeit wirken sie aber katalytisch auf die Zersetzung der Peroxide, wobei die Konzentration der freien Radikale erhöht und die Kettenreaktion gefördert wird (prooxidative Wirkung). Bei optimaler Konzentration - und von Substanz zu Substanz unterschiedlich - werden nur soviel Peroxide zersetzt, wie von den gebildeten freien Radikalen gleichzeitig abgefangen werden können.

Theoretisch sind durch die Methylsubstitutionen des aromatischen Kerns der Tocopherole - bei gleicher Seitenkette - 7 verschiedene Verbindungen möglich. In der Natur kommen in nennenswerten Mengen davon 4 vor. Diese vier Tocopherole ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) üben in Speisefetten nicht die gleiche antioxidative Wirkung aus. Diese Wirkung scheint sowohl von der Temperatur als auch von der Tocopherol-Konzentration abhängig zu sein.

Die 4 Tocopherole unterscheiden sich allein in der Methylsubstitution des aromatischen Kernes, und zwar - aus Sicht der antioxidativ aktiven OH-Gruppe - in beiden o-CH<sub>3</sub>-Gruppen. Bei  $\alpha$ -Tocopherol sind beide o-Positionen besetzt (5 und 7).  $\beta$ - und  $\gamma$ -Tocopherol besitzen nur eine o-CH<sub>3</sub> Gruppe.  $\beta$ -Tocopherol in Position 5,  $\gamma$ -Tocopherol in Position 7. Bei  $\delta$ -Tocopherol sind beide o-Positionen frei.

Die o-CH<sub>3</sub> Gruppen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit der OH-Gruppe und somit die AO Wirkung der Tocopherole wie folgt:

- Alkylsubstituenten in o- oder p-Position haben einen großen Einfluß auf die Steigerung der Antioxidans (AO) Wirkung. Speziell die o,o'-Substitutionen mit Methylgruppen erhöhen die Aktivität des Antioxidans.

- Die o-CH<sub>3</sub>-Gruppen wirken als "sterischer Schutz" für die OH-Gruppe. Diese "sterische Hinderung" kann zur Abnahme der AO Wirkung führen.

Auf Grund dieser Überlegungen dürfte bei niedrigen Temperaturen das  $\alpha$ -Tocopherol, bei erhöhten Temperaturen dagegen das  $\gamma$ -Tocopherol (keine sterische Hinderung) am besten wirken. Etwa in diesem Sinne wird die AO-Wirkung der Tocopherole von TELEGDI und BERNDORFER-KRAZNER so eingestuft:

20 - 60 °C	$\alpha > \beta > \gamma > \delta$ -Tocopherol
80 - 120 °C	$\delta > \gamma > \beta > \alpha$ -Tocopherol

Diese Resultate haben die Autoren bei 6 verschiedenen Temperaturen (20, 40, 60, 80, 100, 120 °C) und mit 3 verschiedenen Tocopherolkonzentrationen (100, 200 und 1000 ppm) in tocopherolfreien Schweineschmalz erzielt.

SLIWIOK und KOCJAN stellten fest, daß die **hydrophoben Eigenschaften** der Tocopherole in der Reihenfolge  $\alpha$ -Tocopherol,  $\beta$ -Tocopherol,  $\gamma$ -Tocopherol,  $\delta$ -Tocopherol abnehmen. Beachtenswert ist die Tatsache, daß die Sequenz der hydrophoben Eigenschaften mit der Sequenz der biologischen Aktivität dieser Verbindungen übereinstimmt. Die unter verschiedenen Strukturen sind sicherlich für die veränderlichen hydrophoben und wahrscheinlich auch für die biologischen Eigenschaften verantwortlich. Die Anwesenheit der Methyl-Gruppe neben einer Hydroxyl-Gruppe bewirkt wegen sterischer Störungen eine Verminderung der Wechselwirkung von Tocopherol-Molekülen durch die OH-Gruppen mit Wasser-Molekülen. Am deutlichsten treten die sterischen Störungen bei  $\alpha$ -Tocopherol auf, dann bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -Tocopherol und am wenigsten bei  $\delta$ -Tocopherol. Da Hydrophobie mit der Wechselwirkung von Tocopherol-Molekülen mit Wasser-Molekülen zusammenhängt, darf angenommen werden, daß die maximale Hydrophobie von  $\alpha$ -Tocopherol auf die oben erwähnten unterschiedlichen Strukturen der untersuchten Tocopherole zurückzuführen sind und mit der Verteilung der überschüssigen Ladungen im Bereich der Atomen -C-O-H im Molekül verbunden ist.

**Nach heutigem Erkenntnisstand nimmt im (menschlichen und tierischen) Körper die antioxidative Wirkung der Tocopherole in den Zellen (in vivo) in folgender Reihenfolge ab:**

**a > b > g > d**

**Genau umgekehrt ist die Reihenfolge der antioxidative Wirkung der Tocopherole zum stabilisieren von Produkten (in vitro):**

**d > g > b > a**