
Posterbeitrag zum Themenkreis: Inhaltsstoffe und Pflanzenanalytik

Zugabe von Gewürzpflanzen zur Erhöhung der oxidativen Stabilität von pflanzlichen Ölen

Addition of herbs to increase the oxidative stability of vegetable oils

Jan v. Lohr, Teresa-Maria Schinabeck

Hochschule Geisenheim, Institut für Lebensmittelsicherheit, Geisenheim

teresamaria.schinabeck@hs-gm.de

DOI 10.5073/20230821-154514-0

Zusammenfassung

Die Zugabe von Extrakten aus Gewürzen oder Gewürzpflanzen zu pflanzlichen Ölen, um deren oxidative Stabilität und somit deren Haltbarkeit zu erhöhen, wurde bereits z.B. von Kozłowska und Grucynska (2018) beschrieben. In dieser Arbeit werden im Gegensatz dazu keine wertgebenden Inhaltsstoffe extrahiert, sondern das gesamte getrocknete Gewürz mit der Ölsaart zu Öl gepresst. Dies hat zur Folge, dass neben dem Wegfall der Prozessschritte der Extraktion keine Lösungsmittel nötig sind (Clean-Label). Unter anderem werden Thymian (*Thymus vulgaris* L.) bzw. Oregano (*Origanum vulgare* L.) in unterschiedlichen Gewichtsanteilen mit Leinsaat zu Öl gepresst. Die Auswirkung der Gewürzzugabe wird durch die Oxidationsinduktionszeit der Öle mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Im Vergleich zu dem synthetischen Antioxidans Butylhydroxyanisol (BHA, E 320), welches in größeren Mengen gesundheitsgefährdend sein kann, zeigen die mitgepressten Gewürze eine signifikante Verbesserung der oxidativen Stabilität von pflanzlichen Ölen.

Stichwörter: Antioxidantien, oxidative Stabilität, Differenzkalorimetrie, Gewürz-Öl

Abstract

The addition of herbal plant extracts to vegetable oils to increase their oxidative stability and thus their shelf life, was already described e.g. by Kozłowska and Grucynska (2018). In this work, however, no valuable ingredients are extracted, but the entire dried spice is pressed together with the oilseed to oil. As a result, the extraction process steps are eliminated and so no solvent is needed ("Clean-Label"). Among others, thyme (*Thymus vulgaris* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) are pressed with linseed to oil in different weight proportions. The influence of the addition of the herbs is determined by the Oxidation Induction Time (OIT) of the oils using Differential Scanning Calorimetry (DSC). In comparison with the synthetic antioxidant butylated hydroxyanisole (BHA, E 320), which can be hazardous to health in large quantities, the herbs pressed together with the oilseed show a significant improvement in the oxidative stability of vegetable oils.

Keywords: antioxidants, oxidative stability, differential scanning calorimetry, spice oil

Einleitung

Durch Zugabe von für Lebensmittel zugelassenen Antioxidantien kann die Oxidationsstabilität und somit die Haltbarkeit von Ölen verbessert werden (Rudnik et al. 2001). Allerdings dürfen nativen Ölen nach Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 keine Antioxidantien zugesetzt werden und auch 53,8 % der Verbraucher bevorzugen „Clean Label Produkte“ ohne synthetische Zusatzstoffe (Horizont 2020). Daher wird nach Alternativen für die potentiell schädlichen Zusatzstoffe gesucht.

Kräuter und Gewürze wie Thymian (*Thymus vulgaris* L.) und Oregano (*Origanum vulgare* L.) besitzen antimikrobielle und antioxidative Eigenschaften, was bereits vielfach beschrieben wurde (z.B. Pokorný und Pánek 2012; Mutlu-Ingok et al. 2021). Extrakte von getrockneten Kräutern und Gewürzpflanzen wurden in der Literatur zur Erhöhung der oxidativen Stabilität von pflanzlichen Ölen erfolgreich genutzt (z.B. Kozłowska und Gruczyńska 2018). Die Herstellung von Extrakten benötigt jedoch die Verwendung von Lösungsmitteln. Eine „Clean-Label“ Alternative dazu stellt das *Short-Press-Extraction* Verfahren dar, bei dem getrocknete Gewürzpflanzen direkt in die Ölsaat gemischt werden und zusammen in einer Schneckenpresse zu Öl gepresst werden, um so die wertgebenden Inhaltsstoffe zu extrahieren (Muschiolik et al. 2014).

Oxidative Prozesse wie die Autoxidation bei Ölen besitzen unter Lagerungsbedingungen sehr lange Induktionszeiten über einen Zeitraum von Wochen und Monaten. Deutlich schnellere Ergebnisse bezüglich der Oxidationsstabilität können Oxidationsinduktionszeit (OIT) Messungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) liefern. Bei einer OIT Messung wird die Messkammer zunächst unter inerter Atmosphäre auf eine spezifische Temperatur erhitzt und für eine gewisse Zeit isotherm gehalten. Danach wird Luft oder Sauerstoff unter konstantem Durchfluss in die Messkammer geleitet. Nach einer spezifischen Induktionszeit mit kaum messbarem Wärmefluss steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxidation stark an. Dieser Zeitpunkt ist im gemessenen Wärmefluss sichtbar, welcher die exotherme oxidative Reaktion abbildet. Je länger die OIT ist, desto höher ist die Oxidationsstabilität der Probe. Es gibt standardisierte Testmethoden, z.B. ASTM E1858 zur Messung der OIT von Kohlenwasserstoffen mittels DSC oder ISO 11357 zur Messung der OIT von Kunststoffen mittels DSC (Wagner, 2018; Mettler-Toledo, 2012).

In dieser Arbeit werden Thymian bzw. Oregano in unterschiedlichen Gewichtsanteilen mit Leinsaat zu Öl gepresst. Die Auswirkung der Gewürzzugabe wird durch die Oxidationsinduktionszeit der Öle mittels DSC bestimmt und mit der Zugabe des synthetischen Antioxidants Butylhydroxyanisol (BHA, E 320) verglichen.

Material und Methoden

Material

Zur Pressung von leicht oxidierbarem pflanzlichen Öl wurden ganze Leinsamen (Alnatura, Herkunftsland Kasachstan) verwendet. Als Gewürzpflanzen wurde gerebelter Thymian (*Thymus vulgaris* L.) (Mindeshaltbarkeit: 2025; verarbeitet 2023) und Oregano (*Origanum vulgare* L.) (Mindeshaltbarkeit: 2027; verarbeitet 2023) unter Schutzatmosphäre der Marke Ostmann im Einzelhandel erworben.

Pressung der Leinöle und Gewürzöle

Die Leinsaat (max. 100 g pro Ansatz) wurde in einer Lochseihner Schneckenpresse (HFG 50S WN von IBG Monforts Oekotec GmbH & Co. KG) mit einer 10 mm Düse gepresst. Die gepressten Ölproben wurden zweimal für 1 min bei 3000 rpm zentrifugiert und unmittelbar nach der Herstellung dunkel bei 4 °C gelagert. Für die Gewürzöle wurde die Leinsaat einmal mit 2 Gew.-% Thymian oder Oregano und einmal mit 5 Gew.-% der Gewürzpflanzen vermischt und dann gepresst. Das Leinöl mit BHA Zusatz (Merck, Reinheit $\geq 99,0$ %) wurde zunächst wie das reine Leinöl hergestellt. Nach der Zentrifugation wurde 0,02 Gew.-% BHA zugegeben (entspricht der zulässigen Menge für Fette und Öle für die gewerbliche Herstellung wärmebehandelter Lebensmittel) und 1 min im Ultraschallbad gelöst. Die Öle wurden unmittelbar nach der Herstellung bei 4 °C gelagert und ab dem darauffolgenden Tag für höchstens eine Woche vermessen.

Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit mittels dynamischer Differenzkalorimetrie

Die oxidative Stabilität wurde jeweils in fünffach Bestimmung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt (DSC 3 Mettler Toledo). Dafür wurden jeweils 3-3,5 mg Öl in den Tiegel gegeben.

Um eine geeignete Temperatur zur Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit-(OIT) zu finden, wurde die Oxidation Onset Temperature (OOT) bestimmt. Dabei wird eine Ölprobe von 25 °C auf 200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min und mit 50 mL/min Luft als Methodengas aufgeheizt. Von der so erhaltenen OOT (die Onset-Temperatur des exponentiellen Anstiegs, siehe Abbildung 1) können 30 bis 40 °C subtrahiert werden um die passende Temperatur für eine OIT Messung zu erhalten (Schubnell und Regonini, 2022). Es wurde eine OOT von ca. 170 °C erzielt, hiervon wurden lediglich 20 °C subtrahiert, da 150 °C die besten Ergebnisse für die OIT Messung zeigten.

Zur Bestimmung der OIT wurde die Probe zunächst unter Stickstoff-Atmosphäre (20 mL/min) auf die Messtemperatur von 150 °C mit einer Heizrate von 10 K/min hochgeheizt und die Temperatur isotherm für 5 min unter 20 mL/min Stickstoff gehalten. Danach wurde auf 50 mL/min Luft als Methodengas gewechselt (siehe Abbildung 2). Es wird die Onset-Temperatur des exponentiellen Anstiegs bestimmt.

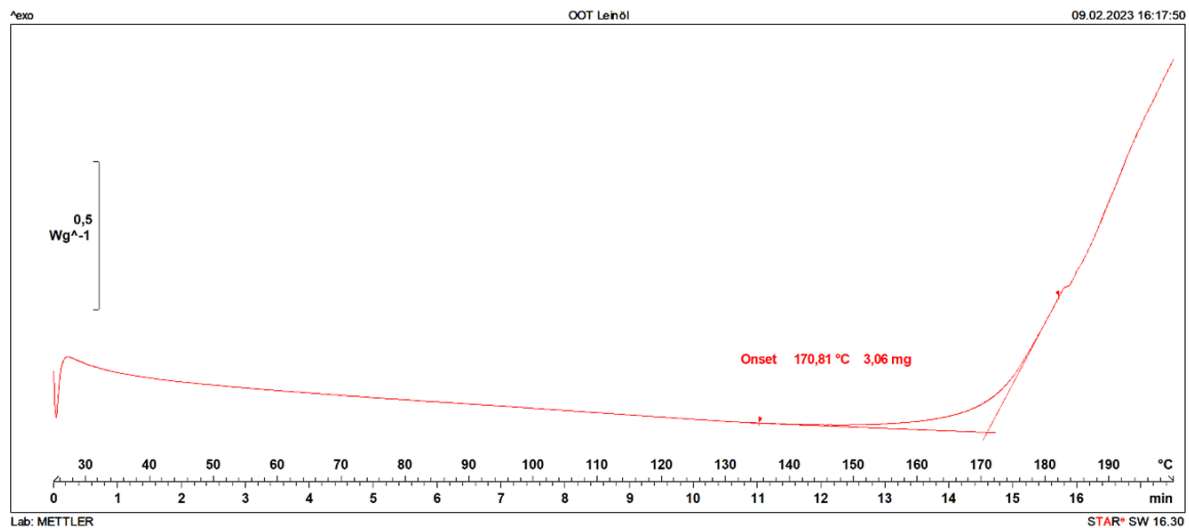


Abb. 1. OOT Messung von Leinöl mit 200 °C Zieltemperatur und sichtbaren exponentiellen Anstieg bei ca. 170 °C

Fig. 1. Scheme: OOT measurement of linseed oil with a target temperature of 200 °C and visible exponential increase at approx. 170 °C

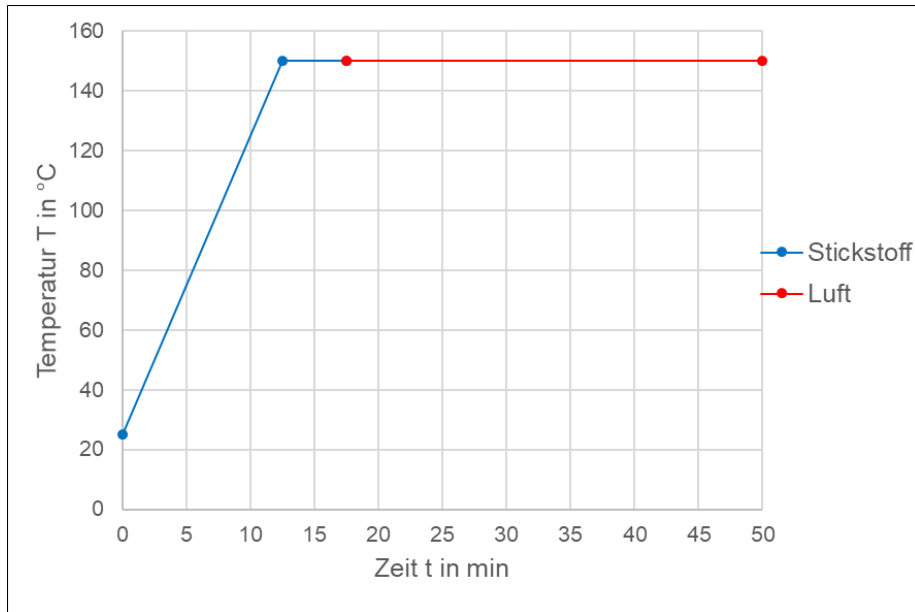


Abb. 2. Schema des Temperaturprogramms der OIT Methode bei 150 °C mit den jeweiligen Methodengasen pro Abschnitt. (1. Segment: Dynamisch von 25 °C auf 150 °C mit 10 K/min; Stickstoff (20 mL/min); 2. Segment: Isotherm 150 °C 5 min; Stickstoff (20 mL/min); 3. Segment: Isotherm 150 °C 60 min; Luft (50 mL/min))

Fig. 2. Scheme of the temperature program of the OIT method at 150 °C with the respective method gases per section. (1. Section: dynamically from 25 °C to 150 °C with 10 K/min; nitrogen (20 mL/min); 2. Section: isothermal 150 °C 5 min; nitrogen (20 mL/min); 3. Section: isothermal 150 °C 60 min; air (50 mL/min))

Ergebnisse und Diskussion

Die jeweiligen Oxidationsinduktionszeiten (OIT) der Messungen mit ihren jeweiligen statistischen Parametern sind in Tabelle 1 abgebildet. Reines Leinöl (Leinöl 100 %) besitzt die niedrigste OIT mit $10,47 \pm 0,22$ min, wonach Leinöl mit 0,02 % BHA Zusatz mit $10,99 \pm 0,29$ min folgt. Verglichen mit BHA steigert 2 % Oregano mit $12,19 \pm 0,37$ min deutlich die OIT, was im Vergleich mit reinem Leinöl eine Steigerung um 16 % bedeutet. Geringfügig länger ist die OIT bei 5 % Oregano mit $12,42 \pm 0,20$ min. Eine deutliche Erhöhung zeigt Thymian bei beiden Konzentrationen. 2 % Thymian steigert im Vergleich zu reinem Leinöl die OIT um 27 % ($13,28 \pm 0,26$ min) und 5 % Thymian um 50 % ($15,74 \pm 0,21$ min). Die Leinöle mit Kräuterzusatz weisen alle eine signifikant höhere OIT im Vergleich zu reinem Leinöl auf, wobei mit steigendem Massenanteil an Gewürz die OIT ebenfalls steigt. Thymian weist die größte Verbesserung der OIT um 50 % bei 5 Gew.-% und um 27 % bei 2 Gew.-% auf. Oregano folgt mit einer Erhöhung der OIT um 19 % (5 % Massenanteil) und 16 % (2 % Massenanteil), wobei der höhere Massenanteil nicht in einer signifikant höheren OIT resultiert. Der Unterschied zwischen Thymian und Oregano lässt sich zum einen mit dem Gehalt an ätherischen Ölen und zum anderen mit dem antioxidativen Potential der jeweiligen Inhaltsstoffe erklären. Mutlu-Ingok et al. (2021) beschrieben, dass das untersuchte ätherische Öl von Thymian einen höheren Gesamtgehalt an Polyphenolen als das von Oregano besaß, welche eine wichtige antioxidative Rolle spielen. Das Radikalauffangpotential war bei Thymian und Oregano ähnlich. Viuda-Martos et al. (2010) verglichen ebenfalls die ätherischen Öle von Thymian und Oregano bezüglich ihrer antioxidativen Parameter und wiesen bei Thymian einen höheren Gesamtgehalt an Polyphenolen und ein höheres Radikalauffangpotential nach.

Tab 1. Fünffachmessung der OIT bei 150 °C der sechs jeweils in einer Batch hergestellten Leinöle mit den jeweiligen Zusätzen, Mittelwert MW, Standardabweichung SD und prozentualer Steigung der OIT im Vergleich zu 100 % Leinöl; a: OIT ist signifikant höher ($p < 0,01$) als OIT von reinem Leinöl; b: OIT ist signifikant höher ($p > 0,1$) als OIT von Leinöl mit 0,02 % BHA

Tab. 1. fivefold measurement of the OIT at 150 °C of the six linseed oils produced with the respective additives. Arithmetic Mean MW, Standard Deviation SD and percentage increase in OIT compared to 100 % linseed oil; a: OIT is significantly higher ($p < 0.01$) than OIT of pure linseed oil; b: OIT is significantly higher ($p < 0.01$) than OIT of linseed oil with 0,02 % BHA

Leinöl Proben		1 in min	2 in min	3 in min	4 in min	5 in min	MW in min	SD in min	Steigerung zu Leinöl 100 % in %
Leinöl	100 %	10,17	10,50	10,36	10,75	10,58	10,47	± 0,22	
BHA	0,02 %	10,69	10,76	11,04	11,02	11,43	10,99 ^a	± 0,29	5
Oregano	2 %	11,70	12,54	12,11	12,57	12,01	12,19 ^{a,b}	± 0,37	16
	5 %	12,59	12,24	12,22	12,41	12,66	12,42 ^{a,b}	± 0,20	19
Thymian	2 %	13,45	13,35	13,13	12,92	13,56	13,28 ^{a,b}	± 0,26	27
	5 %	15,87	15,69	15,43	15,70	16,00	15,74 ^{a,b}	± 0,21	50

Die Messungen, welche die geringsten Differenzen zu den berechneten Mittelwerten der Öle besitzen, sind repräsentativ für die jeweilige Probe in Abbildung 3 abgebildet.

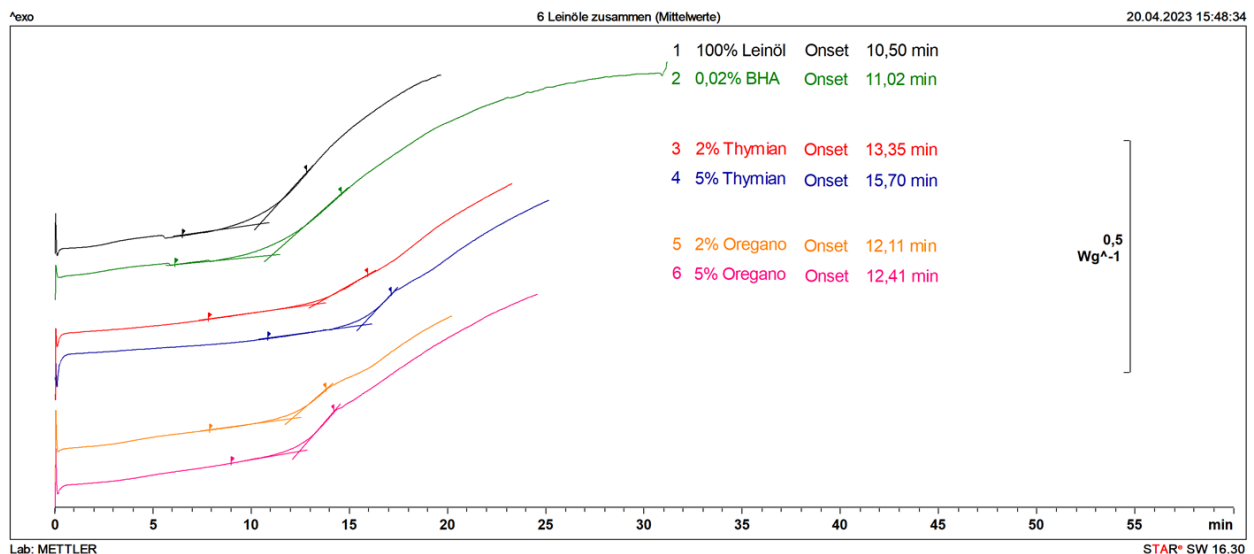


Abb. 3. OIT Kurven der jeweiligen Ölproben mit geringster Differenz zum jeweiligen Mittelwert

Fig 3. OIT graphs of the oil samples with the smallest difference to the respective mean value

Bei den Leinölen mit Antioxidantien bzw. Kräutern zeigt das Öl mit 0,02 Gew.-% BHA die geringste Verbesserung der OIT mit 5 % im Vergleich zum reinen Leinöl. Rudnik et al. (2001) beobachteten hingegen einen stärkeren Effekt von 0,02 % BHA auf die OIT im Vergleich zur Kontrolle (+30 %), allerdings nur 4 % Steigerung bei 0,01 % BHA. Die Autoren machen jedoch keine Angaben über das Lösungsverfahren von BHA in Leinöl. Kozłowska und Gruczyńska (2018) nutzten BHA in Ethanol gelöst um es in die Ölphase zu überführen. Möglicherweise sorgt eine nicht vollständige Auflösung von BHA in dem vorgestellten Experiment für einen geringeren Effekt auf die beobachtete OIT.

Literatur

Horizont, 2020: Stimmen Sie den folgenden Aussagen zum Thema Lebensmittelkauf und Essen zu?

Statista. Statista GmbH. Zugriff: 17. Mai 2023.

<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1130183/umfrage/essen-lebensmittelkauf-umfrage-deutschland/> (2020): Stimmen Sie den folgenden Aussagen zum Thema Lebensmittelkauf und Essen zu?

Kozłowska, M., E. Gruczyńska, 2018: Comparison of the oxidative stability of soybean and sunflower oils enriched with herbal plant extracts. *Chemicke zvesti* 72 (10), 2607–2615. DOI: 10.1007/s11696-018-0516-5.

Mettler-Toledo, 2012: Webinar – OIT Measurements by Thermal Analysis 2012. Online verfügbar unter https://www.mt.com/de/en/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Oxidation_Induction_Time.html (abgerufen am 28.02.2023).

Muschiolik, G., V. Böhm, J. Ertelt, E. Grzeschik, I. Schellenberg, K. Speer, 2014: Wertgebende Komponenten: Schöne und schonende Extraktion pflanzlicher Inhaltsstoffe für die Anreicherung von Pflanzenölen. *Labor&More* (9). <http://www.laborundmore.com/dwldmag/ziEjWH6V/L&M-9-2014.pdf>

Mutlu-Ingok, A., G. Catalkaya, E. Capanoglu, F. Karbancioglu-Guler, 2021: Antioxidant and antimicrobial activities of fennel, ginger, oregano and thyme essential oils. *Food Frontiers* 2 (4), 508–518, DOI: 10.1002/fft2.77.

Pokorný, J., J. Pánek, 2012: The effect of natural antioxidants in herbs and spices on food shelf-life. In: K. V. Peter (Hg.). *Handbook of herbs and spices*. Oxford/Cambridge/Philadelphia/New Delhi/Amsterdam, the Netherlands/Amsterdam, the Netherlands, WP Woodhead Publishing; Elsevier B.V, 51–71.

Rudnik, E., A. Szczucinska, H. Gwardiak, A. Szulc, A. Winiarska, 2001: Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. *Thermochimica Acta* 370 (1-2), 135–140, DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00781-4.

Schubnell, M., D. Regonini, 2022: Kalibrierung und Justierung Teil 3: OIT- und OOT-Anwendungen 2022.

Viuda-Martos, M., Y. Ruiz Navajas, E. Sánchez Zapata, J. Fernández-López, J.A. Pérez-Álvarez, 2010: Antioxidant activity of essential oils of five spice plants widely used in a Mediterranean diet. *Flavour and Fragrance Journal* 25 (1), 13–19, DOI: 10.1002/ffj.1951.

Wagner, M., 2018: *Thermal analysis in practice. Fundamental aspects*. Cincinnati, Ohio, Hanser Publications.