



Hochschule Neubrandenburg  
University of Applied Sciences

**Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmittelwissenschaften**

Studiengang Lebensmitteltechnologie

SS 2017

**Extraktion von Samen und Fruchtfleisch von wilden Früchten  
(Kornelkirschen und Hagebutten) und GC-MS/FID-Analyse der  
Fettsäurezusammensetzung**

**Bachelorarbeit**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Bachelor of Science (B.Sc.)**

Verfasser: David Kühn

1. Betreuer: Prof. Dr. Leif-Alexander Garbe

2. Betreuer: Prof. Dr. Peter Meurer

Neubrandenburg, den 06.07.2017

URN: urn:nbn:de:gbv:519-thesis2017-0555-7

## Abstract

The aim of this thesis was to determine the fatty acid composition of cornelian cherry stones (*Cornus mas L.*) and rose hip cores of dog rose (*Rosa canina*).

From the stones of two different cornelian cherry species (“Schönbrunner Gourmet Dirndl”, “Jolico”) and a rose hip core sample the fatty acid components were Soxhlet extracted with petroleum ether.

Two different ways of transesterification were used to prepare the samples for the gas chromatographic analysis: Transesterification with Borontrifluorid ( $\text{BF}_3$ ) and Trimethylsulfonium-hydroxid (TMSH).

The fatty acid compositions were quantified by an internal standard and got compared with oils of other regional wild fruits and seeds.

## Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Symbole .....	4
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen .....	5
1 Einleitung .....	6
2 Zielsetzung der Arbeit .....	7
3 Stand der Wissenschaft und Technik .....	9
3.1 Fettsäuren und Triacylglycerole .....	9
3.2 Früchte der Kornelkirsche ( <i>Cornus mas</i> ) .....	17
3.3 Hagebutten der Hundsrose ( <i>Rosa canina</i> ) .....	19
3.4 Fettsäureanalyse .....	21
3.4.1 Soxhlet-Extraktion .....	21
3.4.2 Derivatisierung zu Fettsäuremethylestern (FAMES) .....	31
3.4.3 Gaschromatographische Trennung von FAME .....	34
4 Material und Methoden .....	40
4.1 Probenvorbereitung .....	40
4.2 Extraktion .....	41
4.3 Interner Standard .....	42
4.4 Umesterung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) .....	42
4.5 Umesterung mit Bortrifluorid (BF <sub>3</sub> ) .....	43
4.6 Gaschromatographische Analyse .....	44
5 Ergebnisse und Diskussion .....	45
6 Zusammenfassung .....	52
7 Literaturverzeichnis .....	53
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis .....	58
Anlagen .....	61

**Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Symbole**

<b>Symbol / Index</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
c	Stoffmengenkonzentration	[mol · m <sup>-3</sup> ]
$\delta_t$	Hansen-Löslichkeitsparameter	[MPa <sup>1/2</sup> ]
J	Joule	[kJ]
l	Länge	[m]
m	Masse	[kg]
p	Druck	[Pa]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[°C]
V	Volumen	[l]

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung
BF <sub>3</sub>	Bortrifluorid
CoA	Coenzym A
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.
DHA	(all-Z)-4,7,10,13,16,19-Docosahexaensäure
DIN	Deutsches Institut für Normung
DPA	(all-Z)-4,7,10,13,16-Docosapentaensäure
EPA	(all-Z)-5,8,11,14,17-Eicosapentaensäure
FAME	fatty acid methyl ester (deutsch: Fettsäuremethylester)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	gas chromatography (deutsch: Gaschromatographie)
ID	Innendurchmesser
IS	Interner Standard
ISO	International Organization for Standardization (deutsch: Internationale Organisation für Normung)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (deutsch: Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
LFGB	Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch
LM	Lebensmittel
PUFAs	polyunsaturated fatty acids (deutsch: mehrfach ungesättigte Fettsäuren)
SC	Stratum corneum
Tf	Trockenfrüchte
TMSH	Trimethylsulfoniumhydroxid
VO (EG)	Verordnung der Europäischen Gemeinschaft

## **1 Einleitung**

Im Rahmen der Europäischen Innovationspartnerschaft für Produktivität und Nachhaltigkeit in der Landwirtschaft (EIP-AGRI) hat das Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Mecklenburg-Vorpommern im Juni 2016 ein mehrjähriges Förderprogramm aufgelegt, das sich u. a. zum Ziel setzt im Rahmen eines Forschungsprojekts die Vermarktungsfähigkeit verschiedener Wildfruchtarten zu analysieren.

Dazu sollen in einem ersten Schritt die wertgebenden Inhaltsstoffe mehrerer heimischer Wildobstarten quantitativ und qualitativ bestimmt werden. Zudem soll untersucht werden, welchen Einfluss bestimmte technologische Verfahren auf die gesundheitlich relevanten Inhaltsstoffe haben.

Nach dieser Identifikationsphase sollen die Marktchancen der Produkte mit hohem ernährungswissenschaftlichem oder medizinischem Wert analysiert werden.

Günstigenfalls werden dadurch derzeitigen (Nischen-)Anbietern Möglichkeiten aufgezeigt, wie sie ihre Produktpalette diversifizieren können und Neueinsteigern kann Orientierungshilfe gegeben werden, mit welchem Produktionserfolg zu rechnen ist.

## **2 Zielsetzung der Arbeit**

Diese Arbeit befasst sich mit einer Fragestellung aus dem in der Einleitung genannten „Projekt zur Optimierung und Erweiterung des Produktions- und Verwertungspotentials heimischer Wildobstarten“: Die gaschromatographische Analyse der Fettsäurezusammensetzung der Kerne heimischer Wildrosen (*Rosa canina*) und Kornelkirschen (*Cornus mas*).

Die Analyseergebnisse werden in einer vergleichenden Betrachtung den Fettsäuregehalten und Wirkqualitäten heimischer Kulturpflanzen gegenübergestellt.

### 3 Stand der Wissenschaft und Technik

#### 3.1 Fettsäuren und Triacylglycerole

Fettsäuren sind Carbonsäuren mit kettenförmiger Organylgruppe, wobei die Kette definitionsgemäß aus mindestens vier C-Atomen besteht (Christie, Han, 2010).

Fettsäuren sind amphiphil, das heißt sie beinhalten sowohl einen polaren, hydrophilen Teil - die Carboxygruppe - als auch einen unpolaren, lipophilen Teil - die Kohlenwasserstoffkette – siehe Abbildung 1.

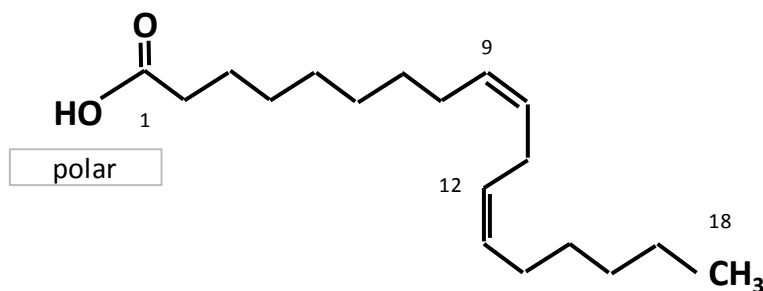


Abb. 1: Beispiel einer Fettsäure (Linolsäure)

Gesättigte Fettsäuren besitzen keine Doppelbindung, einfach ungesättigte Fettsäuren eine und mehrfach ungesättigte Fettsäuren zwei oder mehr Doppelbindungen. Je nach Position der letzten Doppelbindung im Molekül (Zählung beginnend bei  $-\text{CH}_3$ ) unterscheidet man z.B. Omega-3-, Omega-6- oder Omega-9-Fettsäuren, die auch regelmäßig in Pflanzen zu finden sind. Die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren in pflanzlichen Ölen liegen größtenteils in der cis- (=Z)-Konfiguration vor (Roth, 2010).

Dagegen ist die seltene (9Z, 11E, 13Z)-Oktadekatriensäure (Punicinsäure), die z.B. in Granatapfelkernen vorkommt, eine Vertreterin für Fettsäuren mit einer Doppelbindung an fünftletzter Position. Sie kann dennoch nicht als Omega-5-Fettsäure bezeichnet werden, da die Omega-n-Bezeichnungsweise nur für mehrfach ungesättigte Fettsäuren mit sämtlich in cis-Konfiguration vorliegenden Doppelbindungen zulässig ist (Wikipedia, Punicic acid, 10.05.17)

Reine Trans-Fettsäuren sind bisher nur in tierischen Fetten oder weiterverarbeiteten Pflanzenölen (z.B. nach Hydrierung in der Margarineherstellung) nachgewiesen worden. Für Trans-Fettsäuren sind keine positiven Effekte auf den menschlichen Organismus bekannt, sondern nur erhöhte gesundheitliche Risiken (Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., 2017).



In Pflanzen findet man fast nur Fettsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen. Eine der wenigen Ausnahmen ist die n-Nonadecansäure ( $C_{19}H_{38}O_2$ ), die in Dill (*Anethum graveolens*) nachgewiesen wurde (Roth, 2010).

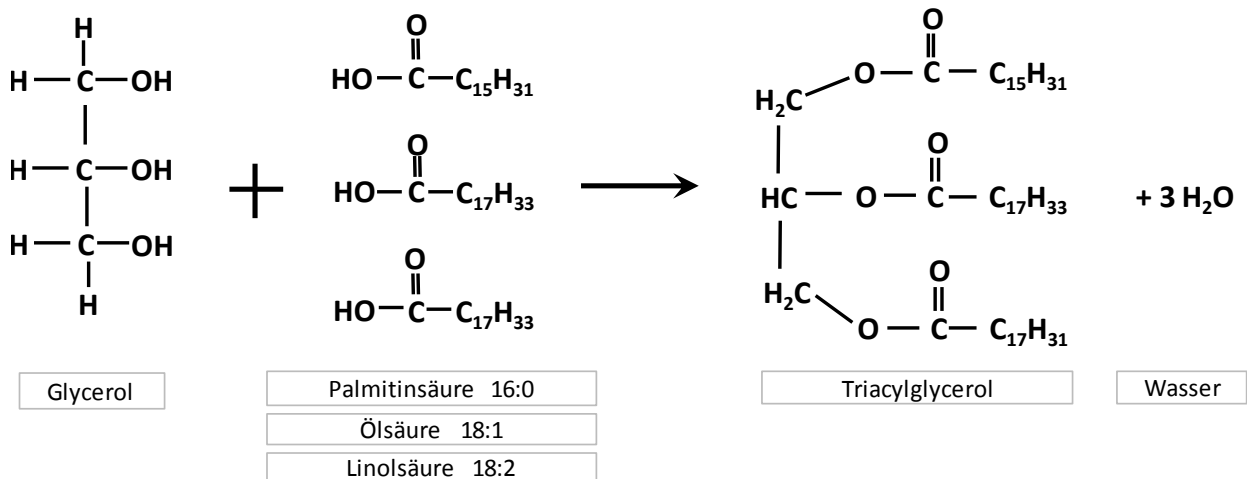


Abb. 2: Beispiel für eine Veresterung mit Glycerol

Durch die Veresterung von Propan-1,2,3-Triol (Glycerol) mit drei Fettsäuren entstehen Triglyceride, bzw. nach neuerer IUPAC-Bezeichnungsweise auch Triacylglycerole genannt; siehe Abbildung 2.

Triacylglycerole sind die Hauptbestandteile natürlicher Fette und Öle (Hänsel, Sticher, 2007). In welchem Umfang auch freie Fettsäuren im Untersuchungsmaterial vorhanden sind, lässt sich durch eine Säurezahlbestimmung (z.B. nach DGF-Methode C-V 2) ermitteln.

### Lipide sind Energielieferanten für den Organismus

Bekanntlich sind Fette und Öle ein wesentlicher Bestandteil der menschlichen Nahrung. Der Körper deckt daraus nicht nur einen großen Teil seines Energiebedarfs, sondern ist auch in der Lage, überschüssige Lipide umzuwandeln, als körpereigenes Fett zu speichern und dieses erst bei Bedarf zu verwerten. Aus einem Gramm Fett kann der menschliche Organismus so 38,9 kJ Energie gewinnen (Matissek et al., 2014).

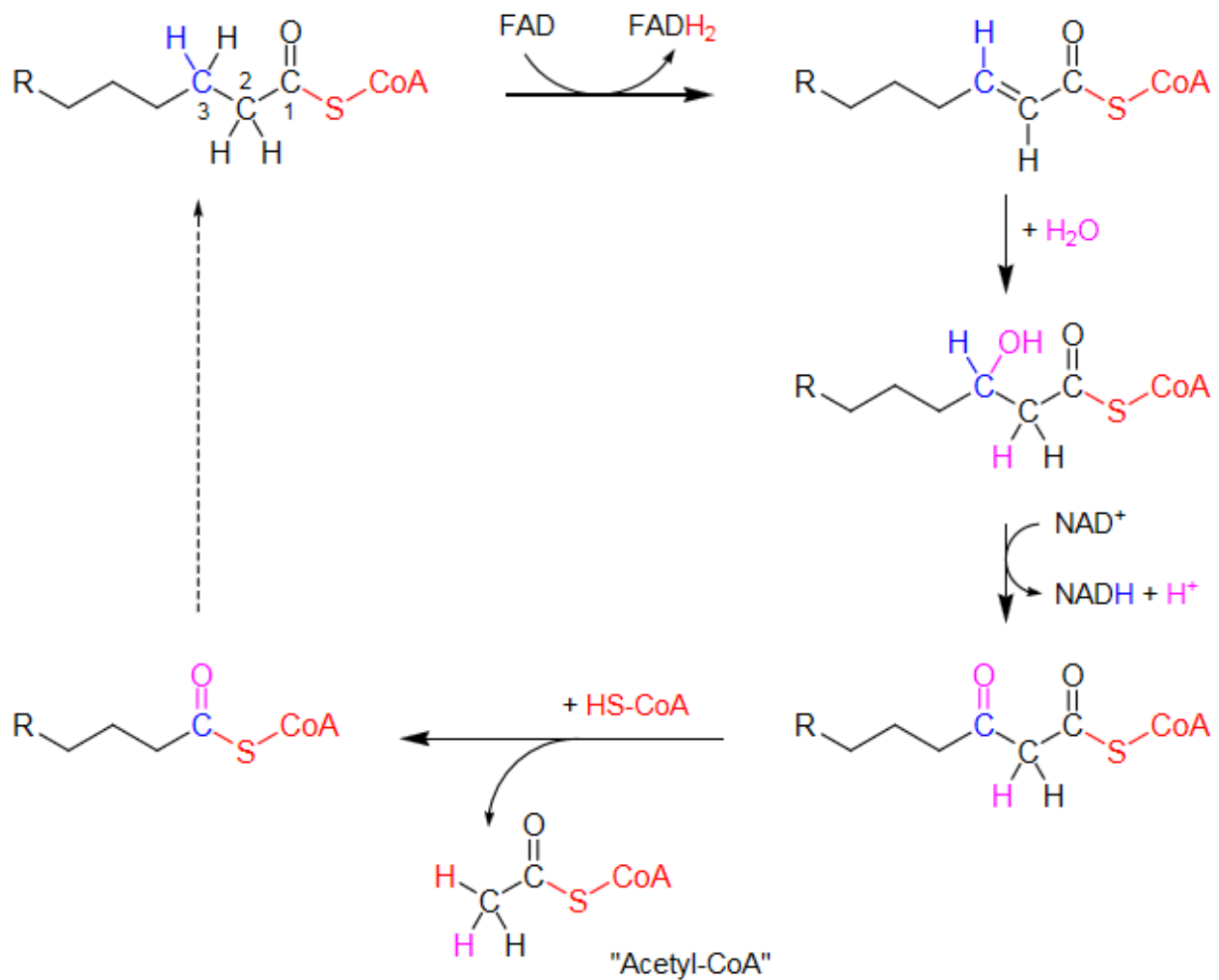


Abb. 3: Fettsäureabbau durch  $\beta$ -Oxidation (Quelle: Chemgapedia/Fettsäureabbau)

Die Fettsäuren werden zur Energiegewinnung hauptsächlich durch die sogenannte  $\beta$ -Oxidation abgebaut, wie in Abbildung 3 dargestellt. Dazu wird die Fettsäure zunächst an Coenzym A gebunden und dann vom C3-Atom ausgehend schrittweise oxidiert. Im letzten Schritt wird unter Bindung eines neuen CoA ein Acetyl-CoA abgespalten. Zurück bleibt eine um zwei C-Atome verkürzte Fettsäure, die einem neuen  $\beta$ -Oxidationszyklus unterworfen werden kann. Auch hierbei wird wieder Acetyl-CoA abgespalten und der Prozess so lange wiederholt, bis die gesamte Kette zu Acetyl-CoA abgebaut wurde (bei geradzahligen Fettsäuren) oder aber ein Propionyl-CoA übrig bleibt. Das gebildete Acetyl-CoA wird dann in den Citrat-Zyklus eingeschleust und dort letztlich zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt.

## Lipide dienen dem Aufbau der Zellmembranen

Die Zellmembranen von Bakterien und höheren Organismen einschließlich des Menschen sind jeweils aus einer Lipiddoppelschicht aus Phosphoglyceriden aufgebaut (siehe Abbildung 4), in die verschiedene Proteine und einige Cholesterol-Moleküle eingebaut sind. Phosphoglyceride sind aus Glycerin aufgebaut, das mit zwei Fettsäuren an zwei der Hydroxygruppen (OH-Gruppen) verestert ist. An eine der dritten, endständigen OH-Gruppen ist eine Phosphatgruppe gebunden. Diese Phosphatgruppe ist wiederum mit unterschiedlichen Alkoholen verestert. Die Phosphatgruppe bildet also einen Phosphorsäurediester. (Wikipedia, Phosphoglyceride)

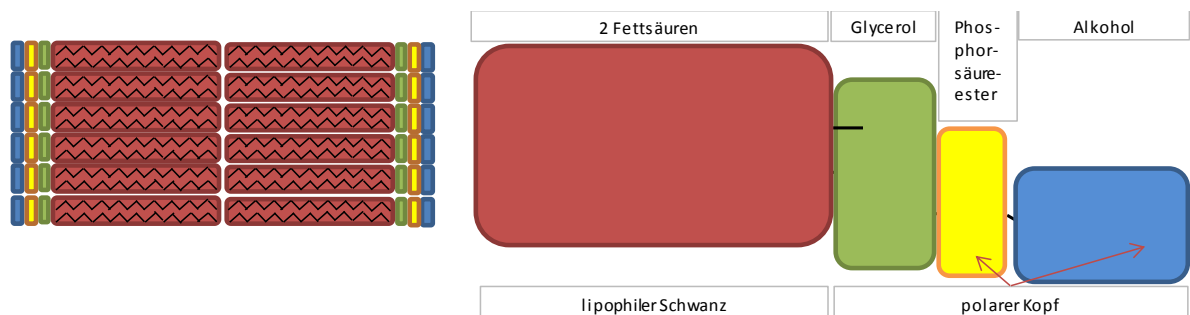


Abb. 4: Schematischer Aufbau der Lipiddoppelschicht einer Zellmembran und Beispiel für ein Phosphoglycerid

Aufgrund ihres lipophilen Schwanzes bilden Zellmembranen grundsätzlich zunächst eine Barriere gegen wasserlösliche bzw. polare Stoffe, während lipophile bzw. unpolare Substanzen vom polaren Kopf der Zellmembran an der Diffusion in die Zelle behindert werden.

## Lipide besitzen wichtige Funktionen bei der Hautbildung und -alterung

Die menschliche Haut wirkt als primäre Barriere zwischen dem Körper und seiner Umgebung. Entscheidend für diese Hautbarriere ist die Lipidmatrix in der äußersten Hautschicht, dem Stratum corneum (SC) (Liesen, 2003).

Der genaue Prozess des Fettsäuretransports in die Epidermis des Körpers ist Gegenstand der aktuellen Forschung (Lin, Khnykin, 2014), unstrittig ist dabei, dass Fettsäuren, Cholesterin und Ceramide für den Aufbau der Permeabilitätsbarriere der oberen Hautschicht von grundlegender Bedeutung sind, sowie eine wichtige Rolle bei der Regulierung der Verhornung der obersten

Hautschicht spielen. Daneben sind Fettsäuren Bausteine für komplexe Lipide im Talg der Talgdrüsen und tragen zur Ansäuerung der obersten Hautschicht bei (Lin, Khnykin, 2014).

### Lipide vermitteln den Stofftransport von außen durch die Haut

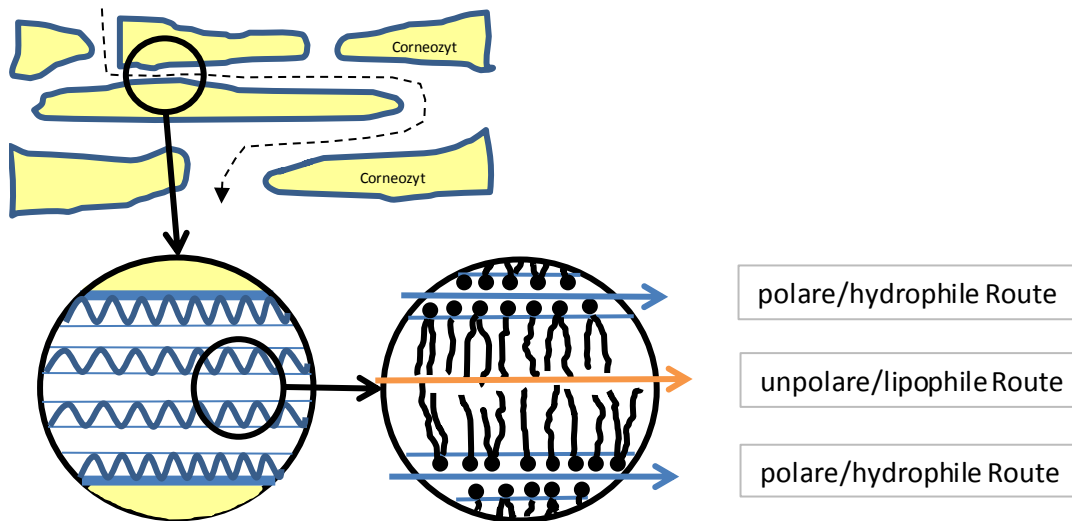


Abb. 5: Stofftransport durch die Haut und Bilayer im Stratum corneum

Die oberste Hautschicht des Menschen besteht in Abhängigkeit vom Körperareal aus ca. 15 bis 20 Zellschichten, die aus abgestorbenen Corneozyten und den sie umgebenden interzellulären Lipiden aufgebaut sind. (Neubert, Wepf, 2007). Bei den Lipiden handelt es sich zu ca. 30 % um freie Fettsäuren (insbesondere um die C24-Fettsäure Lignocerinsäure), zu ca. 30 % um Ceramide, sowie zu ca. 40 % um Cholesterol oder dessen Derivate (Neubert, Wepf, 2007).

Die Lipide des Stratum corneum bilden geordnete Doppelschichtstrukturen, sogenannte Bilayer aus, die analog zu den Lipiddoppelschichten der Zellmembranen aus hydrophilen und lipophilen Molekülabschnitten bestehen (Abbildung 5). Neuere Forschungsergebnisse bestimmten die Dicke der unpolaren Region eines SC-Bilayers mit 2,8 nm und der polaren Region mit 1,92 nm, so dass für eine Wasserschicht innerhalb der polaren Region lediglich 0,16 nm an Interzellularraum zur Verfügung stehen (Neubert, Wepf, 2007). Dies wird als eine Ursache dafür angesehen, dass lipophile Stoffe (z.B. aus Hautcremes) mit anderer Geschwindigkeit durch die Permeabilitätsbarriere des Stratum corneum diffundieren als hydrophile Stoffe (z.B. aus Arzneistoffen) (Neubert, Wepf, 2007).

Auf die Haut aufgetragene Lipide dienen größtenteils dazu, die Haut weich zu machen ("Emollients"), sie zu glätten und ihr Geschmeidigkeit zu verleihen. Je mehr Fettstoffe auf die Haut appliziert werden, umso mehr reduziert sich der transepidermale Wasserverlust. Dadurch verringert sich auch die Verdunstungskälte, weshalb vor allem Kälteschutzpräparate, z. B. zur Lippenpflege, einen besonders hohen Fettgehalt aufweisen; außerdem wird die Haut wasserabweisend (Lautenschläger, 2003).

Die Anwendung reiner Öle kommt aufgrund der zurückbleibenden, unangenehmen Fettigkeit nur noch selten vor. Bei einer trockenen und sehr empfindlichen Haut - vor allem bei Reizungen oder Neurodermitis - sind sie jedoch auch heute noch sehr nützlich, weil durch ihren Gebrauch auf eine Vielzahl hautbelastender Hilfsstoffe verzichtet werden kann (Lautenschläger, 2003).

Eine wichtige Größe zur Klassifizierung von Hautkosmetikprodukten stellt der Spreitwert dar.

Das Spreitverhalten beschreibt die Eigenschaft von Substanzen, sich auf einem Festkörper, z. B. der Haut, auszubreiten. Der Spreitwert berechnet sich nach Dr. U. Zeidlers Methode aus der Fläche in Quadratmillimetern, die 4 mg einer Ölkomponente innerhalb von 10 Minuten bei 23 °C und 60%iger relativer Luftfeuchtigkeit auf dem Unterarm eines Probanden bedeckt. Er lässt sich folglich nur für bei Raumtemperatur bei flüssigen Fettkomponenten ermitteln.

### **Essentielle Fettsäuren**

Gesättigte und einfach ungesättigte Fettsäuren können vom menschlichen Organismus bei Bedarf selbst hergestellt werden. Für mehrfach ungesättigte Fettsäuren gilt dies nicht generell.

Da dem Menschen das Enzym  $\Delta$ -12-Desaturase fehlt, das für die Bildung von Doppelbindungen an Position 12 der Fettsäure (Zählung beginnend bei -COOH) erforderlich ist, müssen die mehrfach ungesättigten Fettsäuren Linolsäure (Omega-6-Fettsäure) und  $\alpha$ -Linolensäure (Omega-3-Fettsäure) dem Körper mit der Nahrung zugeführt werden. Sie werden daher auch als essenziell bezeichnet.

Die übliche Nahrung in den westlichen Industrieländern ist reich an Linolsäure und anderen Omega-6-Fettsäuren, so dass mit einem Mangel an Omega-6-Stoffwechselprodukten regelmäßig nicht zu rechnen ist. Dagegen ist die  $\alpha$ -Linolensäure in unserer Nahrung unterrepräsentiert, wie

anschließend noch ausführlicher dargelegt wird. Das Verhältnis der Omega-6- zu Omega-3-Fettsäuren ist heute bei etwa 8:1 bis 15:1 (Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., 2017). Als wünschenswert gilt lt. Einschätzung der Deutschen Gesellschaft für Ernährung ein Wert von 5:1.

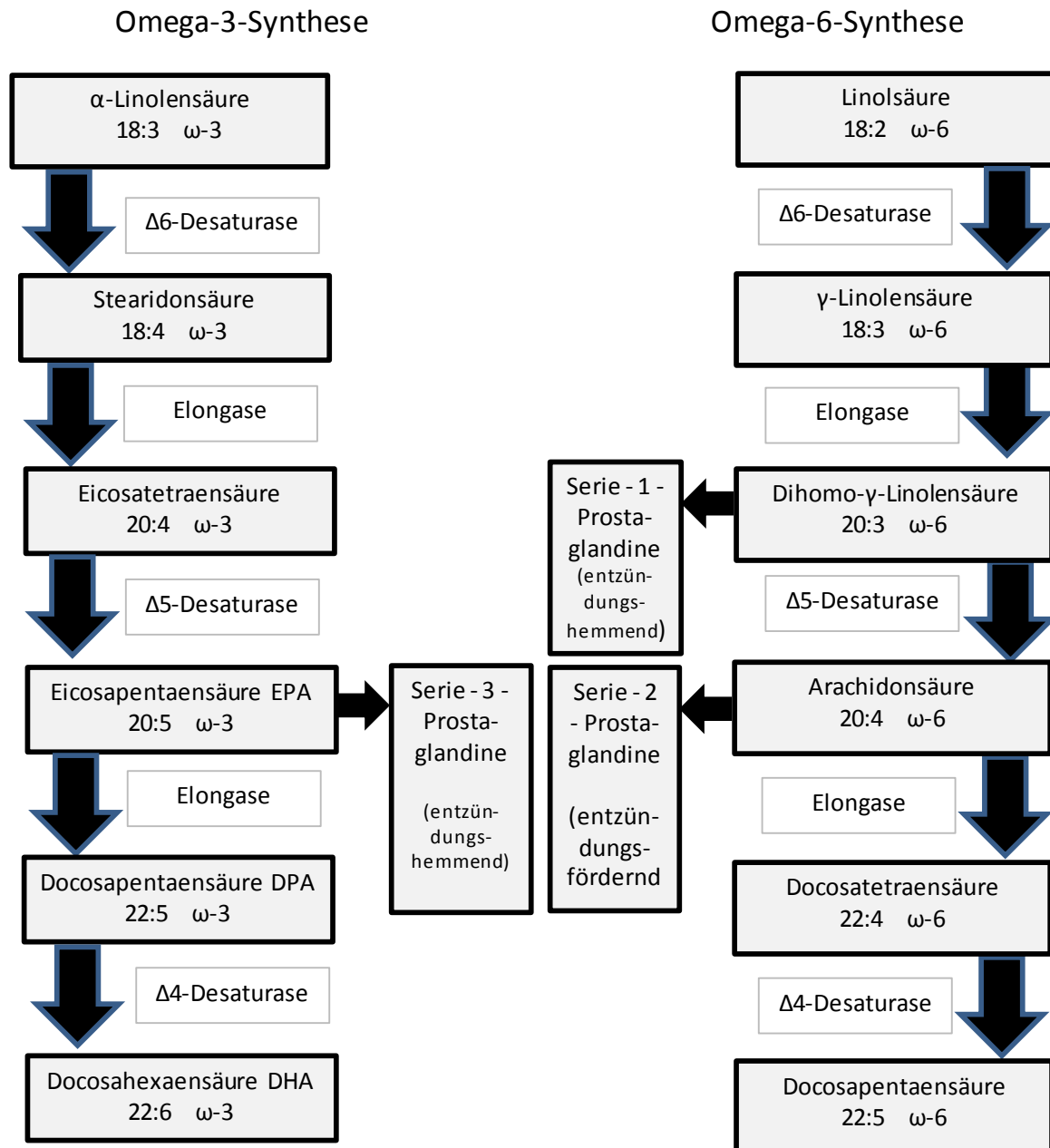


Abb. 6: Umwandlung von  $\alpha$ -Linolensäure und Linolsäure im menschlichen Organismus

Die Folgeprodukte der  $\alpha$ -Linolensäure-Umwandlung zur Docosahexaensäure spielen eine wichtige Rolle beim Aufbau von Zellmembranen, wobei ihre Konzentration in den Nervenzellen, der Retina des Auges und in den Keimdrüsen am größten ist (Roth, 2010).

Ebenso wichtig sind die Effekte auf den Organismus aus dem Zusammenspiel des Omega-3- und des Omega-6-Umwandlungsprozesses (siehe Abb. 6). Omega-6- und Omega-3-Fettsäuren sind Ausgangssubstanz für die Bildung von Eicosanoiden. Eicosanoide sind hormonähnliche Verbindungen, die im Körper als Signalstoffe wirken, z.B. Prostaglandine.

Aus der lebenswichtigen Omega-6-Fettsäure Arachidonsäure entstehen vor allem Serie-2-Prostaglandine, die Entzündungen auslösen und fördern können. Aus Omega-3-Fettsäuren werden hingegen entzündungshemmende Serie-3-Prostaglandine gebildet. Diese erweitern die Blutgefäße, wirken hohem Blutdruck entgegen, verbessern die Fließeigenschaften des Blutes und die Konzentrationen der verschiedenen Blutfette. Omega-3-Fettsäuren senken dadurch das Risiko für Herz-Kreislauf-Erkrankungen. Außerdem haben sie einen positiven Einfluss auf rheumatische Erkrankungen, da sie Entzündungsvorgänge eindämmen.

Fehlen dem Körper essentielle Fettsäuren, so kann es u.a. zu Hautveränderungen, Haarausfall, Infektionsanfälligkeit und Wachstumsstörungen kommen.

Ein Ziel gesunder menschlicher Ernährung sollte somit darin bestehen, die um das gleiche Enzymsystem  $\Delta 6$ -Desaturase/ $\Delta 5$ -Desaturase konkurrierenden Fettsäuren zugunsten der Omega-3-Fettsäuren zu verschieben. Dabei ist zu berücksichtigen, dass von der aufgenommenen Menge  $\alpha$ -Linolensäure nur ca. 6,0 % zu Eicosapentaensäure und lediglich ca. 3,8 % zu Docosahexaensäure umgesetzt werden.

Anlage 2 gibt einen Überblick über die in heimischen Wildfrüchten und einigen weiteren Samen zu erwartenden Fettsäuren und deren prozentuale Anteile. Daraus lässt sich folgende Rangfolge mit besonders niedrigem  $\omega 6:\omega 3$ -Verhältnis ableiten:

Tab. 1: Samenöle mit günstigem  $\omega 6:\omega 3$ -Verhältnis

Öl	$\omega 6:\omega 3$
Leinöl	0,41
Holundersamenöl	0,95
Hagebuttensamenöl	1,32
Sanddorn-Kernöl	1,32
Johannisbeersamenöl	1,57
Hanföl	3,28
Walnusskernöl	4,69

### 3.2 Früchte der Kornelkirsche (*Cornus mas*)

Die Wildform der Kornelkirsche (*Cornus mas*) kommt häufig in Südeuropa vor, insbesondere in Südosteuropa, sowie in Vorderasien. Die weltgrößten Vorkommen befinden sich im Iran und im Irak (Dinda et al., 2016).

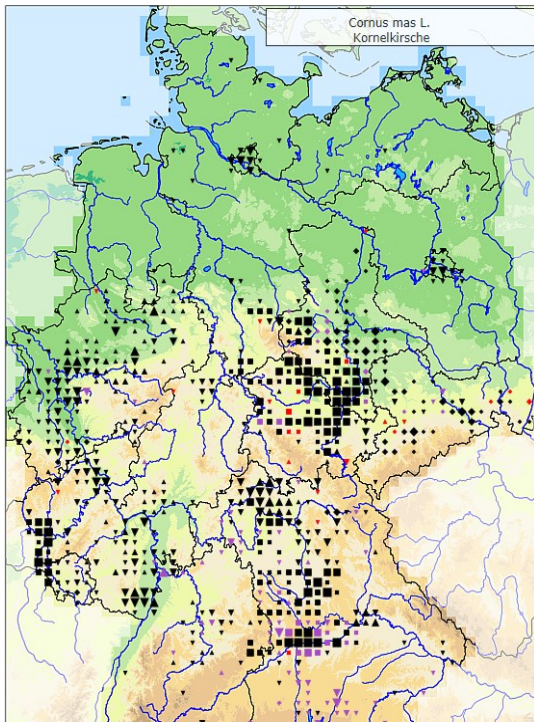


Abb. 7: Verbreitung der Kornelkirsche in Deutschland

In Mitteldeutschland erreichen die wildwachsenden Vorkommen ihre nördliche Verbreitungsgrenze entlang einer Linie Südharz – Halle – Dresden (Abbildung 7). Kulturformen kommen in Gärten und Parks auch weiter nördlich bis Dänemark vor.

Kornelkirschen sind winterhart bis ca.  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Knospen werden jedoch schon bei Temperaturen unterhalb  $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$  geschädigt (Univ. of Wisc., 2013).

Da die Zuchtformen der Kornelkirsche nur teilweise selbstbefruchtend sind, ist es empfehlenswert zwei unterschiedliche Sorten zur gegenseitigen Bestäubung zu pflanzen (Univ. of Wisc., 2013).

Die Sträucher sind langsam wachsend und produzieren ein sehr hartes Holz. Kornelkirschen gehören zu den robustesten Obstgehölzen, die es in unseren Breiten gibt. Krankheiten treten deshalb so gut wie nie auf. Nur in sehr feuchten Sommern können die Blätter unter Pilzerkrankungen, z.B. Blattfleckenkrankheit (*Helminthosporium turcicum*) oder Ephemem Mehltau (*Erysiphaceae*) leiden. Schädlinge bereiten keine Probleme (Kerschbaumer et al., 2017).

Tabelle 2 gibt anhand einer Literaturrecherche eine Übersicht, mit welchen nützlichen chemischen Verbindungen und in welcher Konzentration in Kornelkirschkernen zu rechnen ist.

Dabei muss kritisch angemerkt werden, dass die Übertragbarkeit der genannten Werte auf deutsche Standortbedingungen nur eingeschränkt möglich sein wird. Eine Prognose von



Inhaltsstoffen aus anderen Produktionschargen setzt voraus, dass die Parameter der Vergleichscharge bekannt und extrapolierbar sind. Konkret bedeutet dies hier, dass für Vitamin C-, Säure- und Glukosegehalt der Reifegrad bei der Ernte und die klimatischen Bedingungen in der Reifephase bekannt sein müssten. Für den Gehalt an Mineralstoffen ist zu vermuten, dass sowohl die Bodenbeschaffenheit als auch die Niederschlagshäufigkeit ergebnisbestimmende Hauptkomponenten sein werden. Hauptkomponentenanalysen zu den Einflussparametern der Kornelkirschenproduktion konnten jedoch in der Literatur nicht gefunden werden.

Tab. 2: Überblick über einige Inhaltsstoffe von Kornelkirschkernen

Phytochem. Gruppe	Chem. Verbindung	Menge	Einheit	Wirkung/Nutzen	Quelle
<b>Anthocyane</b>	Cyanidin-3-Glycosid (Chrysanthemine)	223	mg/100 g	LM-Zusatzstoff E163b	[1]
<b>Flavonoide</b>	Quercetin 3-O-Glucuronid (Miquelianin)	699	mg/100 g	Antioxidans	[2]
	Kaempferol 3-O-Galactosid (Trifolin)	413	mg/100 g	Antioxidans	[2]
<b>Triterpenoide</b>	Ursolsäure	26,5	mg/100 g	Cyclooxygenasehemmung (Entzündungshemmer)	[3]
<b>Vitamine</b>	Ascorbinsäure (Vitamin C)	17,15 - 311	mg/100 g	Radikalfänger	[2]
		bzw. 103	mg/100 g	(Infektionsschutz)	[1]
<b>Organische Säuren</b>	Äpfelsäure	3,5 - 4,3	g/100 g	LM-Zusatzstoff E296	[2]
	Weinsäure	0,11 - 0,28	g/100 g	LM-Zusatzstoff E334	
<b>Fettsäuren</b>	Linolsäure	ca. 4,25	g/100 g Kerne	essentielle $\omega$ -6 Fettsäure	[4]
	Ölsäure	ca. 1,19	g/100 g Kerne		[4]
	Palmitinsäure	ca. 0,48	g/100 g Kerne		[4]
	Stearinsäure	ca. 0,16	g/100 g Kerne		[4]
	$\alpha$ -Linolensäure	ca. 0,10	g/100 g Kerne	essentielle $\omega$ -3 Fettsäure	[4]
	Arachinsäure	ca. 0,06	g/100 g Kerne		[4]
<b>Mineralstoffe</b>	Natrium	58-82	mg/kg Tf		[5]
	Kalium	3411-3798	mg/kg Tf		[5]
	Kalzium	301-656	mg/kg Tf	Osteoporose-Prävention	[5]
	Magnesium	241-290	mg/kg Tf		[5]
	Phosphor	313-412	mg/kg Tf		[5]
	Zink	2,65-3,52	mg/kg Tf	essentielles Spurenelement	[5]
	Eisen	41-49	mg/kg Tf	essentielles Spurenelement	[5]
	Kupfer	1,09-1,74	mg/kg Tf	essentielles Spurenelement	[5]
	Mangan	24-29	mg/kg Tf	essentielles Spurenelement	[5]

Quellen: [1] Pantelidis et al., 2007; [2] Dinda et al., 2016; [3] Jayaprakasam et al., 2006;  
[4] Vidrih et al., 2012; [5] Dokoupil et al., 2012

Die Daten aus Tabelle 2 lassen den Schluss zu, dass Kornelkirschenfrüchte reich an Anthocyanen, Flavonoiden, Vitamin C und Kalzium sind.

### 3.3 Hagebutten der Hundsrose (*Rosa canina*)

Neuere Forschungsergebnisse zeigen, dass es der Sektion *Caninae* (Hundsrosen) innerhalb der Gattung *Rosa* (Rosen) in der Evolution gelungen ist durch die Besonderheit der Canina-Meiose die Hybrid-Sterilität zu überwinden (Ritz, 2005). Die daraus resultierende Formenmannigfaltigkeit macht eine taxonomische Gliederung schwierig und die aktuelle Unterteilung der Subsektion *Caninae* (DC.) ist nicht als abgeschlossen zu betrachten (Brumme, Gladis, 2007). Nach Henker ist für Europa von ca. 12 verschiedenen Arten und einer ebenfalls unbekannten, noch höheren Zahl von Hybriden auszugehen (Henker, 2003).

Bei der Analyse der Inhaltsstoffe von Hundsrosen ist somit zu berücksichtigen, dass ein Vergleich mit anderen Untersuchungsergebnissen zusätzlich erschwert sein kann durch eine nicht erkannte unterschiedliche Artzugehörigkeit (neben weiteren Einflussfaktoren wie z.B. Standort, Reifegrad der Hagebutten, Bodenbeschaffenheit).

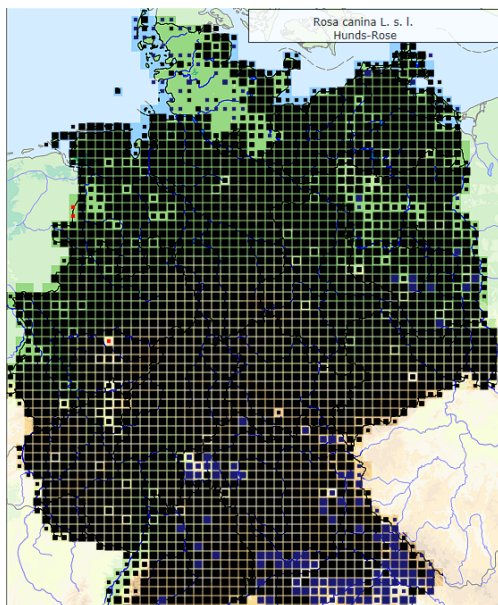


Abb. 8: Verbreitung der Hundsrose  
in Deutschland

Wildrosen waren ursprünglich nur in den gemäßigten Klimazonen Eurasiens und Nordafrikas beheimatet, sind aber mittlerweile durch menschliche Verbreitung auch in Nordamerika anzutreffen (Ritz, 2005). Die größten Wildrosenpflanzungen in Mitteleuropa befinden sich in Ungarn, wo jährlich ca. 60 - 70 t Hagebutten geerntet werden (Szentmihailyi, 2002). Die klimatischen Bedingungen in Deutschland entsprechen offenbar den Ansprüchen der Subspezies *Rosa canina s.l.*, da sie fast überall in Deutschland häufig ist; siehe Abbildung 8.

Auch an die Bodenbeschaffenheit werden von *Rosa canina* nur geringe Anforderungen gestellt: Sie bevorzugt mäßig trockene bis frische Böden, die basenreich, mäßig sauer bis milde sind. Oft sind die Böden humos und tiefgründig, sie wächst aber auch auf steinigen Lehm- und Sandböden, sowie auf Auböden (Sperl, 2016).

Während Edelrosen anfällig gegenüber Pilzerkrankungen und Schädlingen sind, treten bei den wild wachsenden Arten nur selten Krankheiten auf. Am häufigsten werden Wildrosen von Mehltau, seltener von Milben oder Läusen befallen. Oft erholen sich die Pflanzen ohne chemische Behandlung (Schlack, 2017).

Die Fruchtkörper der Hundsrose werden Hagebutten genannt. Sowohl das rote Fruchtfleisch, als auch die Nüsschen im Innern der Fruchtkörper werden in der Lebensmittelindustrie, kosmetischen Industrie und pharmazeutischen Industrie, sowie in der Naturheilkunde genutzt.

In Deutschland werden jährlich ca. 1.300 t Hagebutten zu Hagebutten-Konfitüre verarbeitet, davon allein ca. 60 % durch einen fränkischen Konfitüren-Hersteller. Die Früchte stammen jedoch nicht aus Deutschland, sondern Rumänien oder Serbien (Maintal Konfitüren GmbH, 2017).

Die Blütenblätter enthalten das duftende 2-Phenylethanol. Aus wirtschaftlichen Erwägungen werden für die Gewinnung von Rosenöl und Rosenwasser jedoch andere Rosenarten bevorzugt (Friedrich, 1989).

Tab 3: Überblick über einige Inhaltsstoffe von Hagebutten der Wildrose

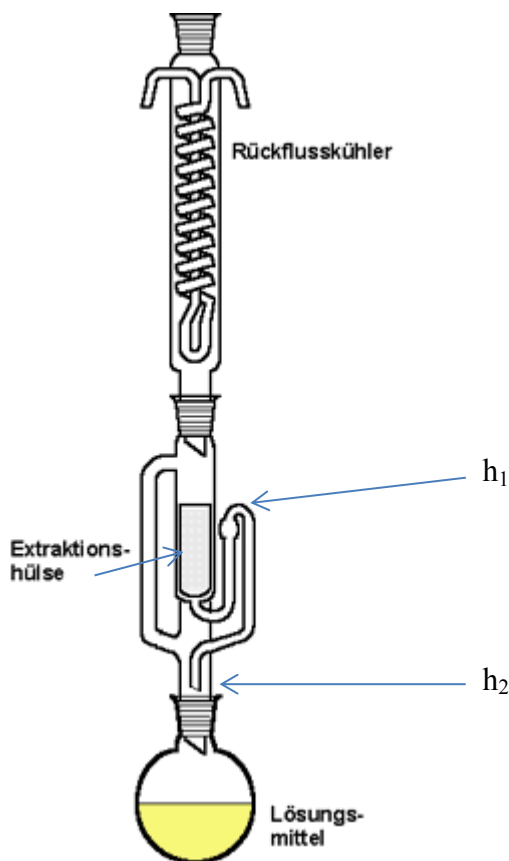
Phytochem. Gruppe	Chem. Verbindung	Menge	Einheit	Wirkung/Nutzen	Quelle
<b>Vitamine</b>	Ascorbinsäure	880	mg/100 ml	Radikalfänger	[1]
	(Vitamin C)				
<b>Phenole</b>	Catechin	28,22	mg/kg Tf	Antioxidans	[2]
	Gallussäure	12,67	mg/kg Tf	Antioxidans	[2]
	Chlorogensäure	12,11	mg/kg Tf	Antioxidans	[2]
<b>Fettsäuren</b>	Linolsäure	35,94	g/100 g Kerne	essentielle $\omega$ -6 Fettsäure	[3]
	$\alpha$ -Linolensäure	24,65	g/100 g Kerne	essentielle $\omega$ -6 Fettsäure	[3]
	Ölsäure	21,15	g/100 g Kerne		[3]
	Palmitinsäure	7,87	g/100 g Kerne		[3]
	Stearinsäure	3,18	g/100 g Kerne		[3]
<b>Mineralstoffe</b>	Natrium	12,28	mg/kg Tf		[3]
	Kalium	3786	mg/kg Tf		[3]
	Kalzium	7948	mg/kg Tf	Osteoporose-Prävention	[3]
	Magnesium	1193	mg/kg Tf	essentieller Stoff	[3]
	Phosphor	1781	mg/kg Tf		[3]
	Zink	10,81	mg/kg Tf	essentielles Spurenelement	[3]
	Eisen	20,15	mg/kg Tf	essentielles Spurenelement	[3]
	Kupfer	5,69	mg/kg Tf	essentielles Spurenelement	[3]
	Mangan	22,54	mg/kg Tf	essentielles Spurenelement	[3]

Quellen: [1] Ercisli, 2007; [2] Demir et al., 2014; [3] Szentmihailyi et al., 2002

### 3.4 Fettsäureanalyse

#### 3.4.1 Soxhlet-Extraktion

Der in den achtziger Jahren des vorvorigen Jahrhunderts von Franz von Soxhlet (1848 – 1926) entwickelte Soxhlet-Aufsatz ermöglicht es bei der Extraktion aus Feststoffen regelmäßig ein Gemisch aus Lösungsmittel und abzutrennender Komponente, die sich im Lösungsmittel angereichert hat (Extrakt), aus der Extraktionshülse abzuziehen. Dadurch kann das vom Rückflusskühler herabtropfende Lösungsmittel konzentriert und somit intensiver auf das Extraktionsgut einwirken. Dies wird erreicht durch ein seitlich am Soxhlet-Extraktor angebrachtes hydrostatisches Heberrohr, das die Extraktionslösung wieder in den Kolben zurückführt, sobald der Flüssigkeitsstand im Extraktionsraum das obere Heberknie erreicht hat.



Der Saugheber funktioniert durch den Druckunterschied zwischen dem obersten Punkt im Heberknie und dem untersten Punkt am Auslass des Hebers:

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot (h_2 - h_1) < 0 \quad (1)$$

mit  $\Delta p$  = Druckdifferenz in  $10^{-5}$  bar

$\rho$  = Dichte der Flüssigkeit in  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$g$  = Fallbeschleunigung in  $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

$h_1$  = oberster Punkt des Hebers in m

$h_2$  = unterster Punkt des Hebers in m

Abb. 9: Soxhlet-Extraktor

Der Extraktionsprozess zwischen zwei Absaugphasen lässt sich mathematisch mittels des ersten und zweiten Fick'schen Gesetzes beschreiben. Das erste Fick'sche Gesetz lautet:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

mit J: Teilchenstromdichte (= Materiefluss) in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

D: Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

c: Stoffmengenkonzentration in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

x: Ortsvariable in m

Je größer der Konzentrationsunterschied zwischen zwei betrachteten Punkten ist, desto stärker ist somit auch der Teilchenstrom. Da die Teilchenstromdichte als die Anzahl Teilchen n die sich durch eine Fläche A pro Zeiteinheit dt bewegen definiert ist, kann das 1. Ficksche Gesetz auch wie folgt formuliert werden:

$$\frac{dn}{dt} = -AD \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

Anzumerken ist, dass der Diffusionskoeffizient D keine konstante Größe ist, sondern eine Variable, die insbesondere von der Temperatur abhängt, bei der der Extraktionsprozess stattfindet.

Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt die Auswirkungen einer Konzentrationsänderung auf den Teilchenstrom. Dagegen beschreibt das 2. Fick'sche Gesetz die Konzentrationsänderung beim Diffusionsvorgang in ihrem zeitlichen Verlauf.

Das 2. Fick'sche Gesetz erhält man aus der Kombination des 1. Fick'schen Gesetzes (2) mit der Kontinuitätsgleichung (Gericke, 2015). Die Kontinuitätsgleichung besagt, dass die Differenz der in ein Volumen hinein- und hinausfließenden Teilchenströme gleich der Konzentrationsänderung im Volumen sein muss. Es sei angemerkt, dass der sich ergebende mathematische Zusammenhang analog zum Vorgang der Ausbreitung von Wärmeenergie ist (Wärmeleitungsgleichung) (Doetsch, 1961). Die partielle Differentialgleichung für das 2. Fick'sche Gesetz lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

mit  $D$ : Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$c$ : Stoffmengenkonzentration in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$x$ : Ortsvariable in  $\text{m}$

$t$ : Zeit in  $\text{s}$

Durch Vorgabe von Anfangsbedingungen für Ort und Zeit lässt sich die Gleichung auflösen und beschreibt die Stoffmengenkonzentration an einem bestimmten Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt des Extraktionsprozesses, z.B.

$$c(x, t) = \frac{N_0}{8(\pi Dt)^{3/2}} \cdot e^{-r^2/4Dt} \quad (5)$$

mit  $N_0$  = Anzahl der Teilchen an der Stelle  $x_0$  zum Zeitpunkt  $t_0$

$r$  = Entfernung vom Punkt  $x_0$

(siehe Gericke, 2015).

Die Lösung stellt eine um den Faktor  $t^{-3/2}$  modifizierte Gauß'sche Glockenkurve dar, die sich mit fortschreitender Zeit  $t$  immer mehr abflacht.

In der Praxis sind die Rahmenbedingungen für die Extraktion aus Feststoffen jedoch meist kompliziert: Das Extraktionsgut ist regelmäßig an eine Stoffmatrix gebunden und nur über Vertiefungen und über kleine Kontaktflächen für das Lösungsmittel erreichbar.

Diese vielfältigen räumlichen Konstellationen unter denen das Lösungsmittel auf das Extraktionsgut einwirkt, lassen sich nur schwer in einem Modell, das auf dem 2. Fick'schen Gesetz basiert, berücksichtigen. Deshalb wird hier ein vereinfachtes Modell zur Abschätzung der maximal erzielbaren Extraktionsausbeute vorgeschlagen:

## Abschätzung der maximal erzielbaren Extraktausbeute aus Werten des Anfangsstadiums der Extraktion

Es sei:

$N_{\text{Extrakt}}$  : die Anzahl der vom Lösungsmittel aufgenommenen Teilchen

$V_{\text{Extrakt}}$  : das (durchschnittliche) Volumen des Lösungsmittels

$N_{\text{Matrix}}$  : die Anzahl der im Extraktionsgut verbliebenen Teilchen

$V_{\text{Matrix}}$  : das Volumen des Extraktionsguts

Dann gilt nach dem 1. Fick'schen Gesetz (siehe (3)), dass der Teilchenfluss in das Lösungsmittel proportional zum Konzentrationsunterschied zwischen Feststoff und Lösungsmittel ist

$$\frac{d N_{\text{Extrakt}}}{d t} = \text{Coeff}_1 \cdot \left( \frac{N_{\text{Matrix}}}{V_{\text{Matrix}}} - \frac{N_{\text{Extrakt}}}{V_{\text{Extrakt}}} \right) \quad (6a)$$

mit einem Koeffizienten  $\text{Coeff}_1$ , der temperatur- und druckabhängig ist, jedoch unter den Rahmenbedingungen einer Soxhlet-Extraktion als konstant angenommen werden kann. Ebenso gilt

$$\frac{d N_{\text{Matrix}}}{d t} = - \text{Coeff}_2 \cdot \left( \frac{N_{\text{Matrix}}}{V_{\text{Matrix}}} - \frac{N_{\text{Extrakt}}}{V_{\text{Extrakt}}} \right) \quad (6b)$$

für den Teilchenabfluss aus der Feststoffmatrix.

Zusätzlich gilt:

$$N_{\text{Extrakt}} = V_{\text{Extrakt}} \cdot c_{\text{Extrakt}} \quad (7a)$$

für Teilchenmenge, Volumen und Konzentration des Extrakts im Lösungsmittel, also

$$c_{\text{Extrakt}} = \frac{1}{V_{\text{Extrakt}}} \int_0^t \frac{d N_{\text{Extrakt}}}{d t} dt \quad (8a)$$

bzw.

$$\frac{d N_{\text{Extrakt}}}{d t} = V_{\text{Extrakt}} \cdot \frac{d c_{\text{Extrakt}}}{d t} \quad (9a)$$

sowie

$$N_{\text{Matrix}} = V_{\text{Matrix}} \cdot c_{\text{Matrix}} \quad (7b)$$

für Teilchenmenge, Volumen und Konzentration des Wertstoffs in der Matrix und analog zu (8a) und (9a) folgt

$$c_{\text{Matrix}} = \frac{1}{V_{\text{Matrix}}} \int_0^t \frac{d N_{\text{Matrix}}}{d t} dt \quad (8b)$$

bzw.

$$\frac{d N_{\text{Matrix}}}{d t} = V_{\text{Matrix}} \cdot \frac{d c_{\text{Matrix}}}{d t} \quad (9b)$$

Aus (9a) und (6a) folgt

$$V_{\text{Extrakt}} \cdot \frac{d c_{\text{Extrakt}}}{d t} = \text{Coeff}_1 \left( \frac{N_{\text{Matrix}}}{V_{\text{Matrix}}} - \frac{N_{\text{Extrakt}}}{V_{\text{Extrakt}}} \right) \quad (10a)$$

$$V_{\text{Extrakt}} \cdot \frac{d c_{\text{Extrakt}}}{d t} + \text{Coeff}_1 \cdot c_{\text{Extrakt}} = \text{Coeff}_1 \cdot c_{\text{Matrix}} \quad (11a)$$

$$c_{\text{Extrakt}} + \frac{V_{\text{Extrakt}}}{\text{Coeff}_1} \cdot \frac{d c_{\text{Extrakt}}}{d t} = c_{\text{Matrix}} \quad (12a)$$

und aus (9b) und (6b) ergibt sich

$$V_{\text{Matrix}} \cdot \frac{d c_{\text{Matrix}}}{d t} = - \text{Coeff}_2 \left( \frac{N_{\text{Matrix}}}{V_{\text{Matrix}}} - \frac{N_{\text{Extrakt}}}{V_{\text{Extrakt}}} \right) \quad (10b)$$

$$V_{\text{Matrix}} \cdot \frac{d c_{\text{Matrix}}}{d t} + \text{Coeff}_2 \cdot c_{\text{Matrix}} = \text{Coeff}_2 \cdot c_{\text{Extrakt}} \quad (11b)$$

$$c_{\text{Matrix}} + \frac{V_{\text{Matrix}}}{\text{Coeff}_2} \cdot \frac{d c_{\text{Matrix}}}{d t} = c_{\text{Extrakt}} \quad (12b)$$

Sowohl der Prozess der Herauslösung des Wertstoffs aus der Stoffmatrix als auch die Aufnahme des Wertstoffs durch das Lösungsmittel können nach (12a) und (12b) durch eine gewöhnliche Differentialgleichung vom Typ

$$y'(t) + c_0 \cdot y(t) = f(t) \quad c_0 = \text{konstant} \quad (13)$$

modelliert werden, deren Auflösung z.B. in (Doetsch, 1961, S. 45-46) detailliert beschrieben wird und

$$y(t) = e^{-c_0 t} \int_0^t f(\tau) e^{c_0 \tau} d\tau + y(0+0) \cdot e^{-c_0 t} \quad (14)$$



lautet.

Durch den Soxhlet-Aufsatz wird das mit Wertstoff angereicherte Lösungsmittel regelmäßig abgeführt, so dass der Funktionsgraph von  $\underline{c}_{\text{Extrakt}}$  wie in Abb. 10 dargestellt über einen längeren Zeitraum betrachtet eine sogenannte Sägezahnkurve ergibt, die mit jedem Extrakt-Absaugvorgang auf Null zurückfällt und deren Maxima sich mit fortschreitender Extraktionszeit immer mehr abschwächen, da das Konzentrationsgefälle ( $\underline{c}_{\text{Matrix}} - \underline{c}_{\text{Extrakt}}$ ) als treibende Kraft des Extraktionsvorgangs immer geringer wird.

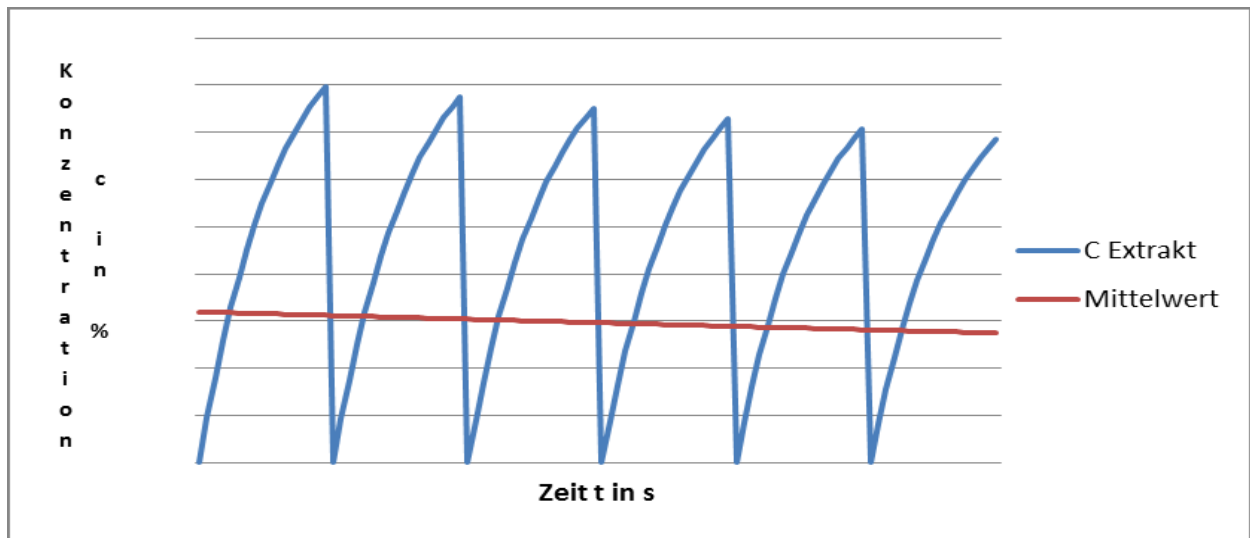


Abb. 10: Schematische Darstellung zur Konzentration des Wertstoffs im Lösungsmittel

Approximiert man die Sägezahnkurve durch eine konstante Funktion  $\underline{c}_{\text{Extrakt}} = K \cdot u(t)$ , wobei  $u(t) = 0$  für  $t < 0$  und  $u(t) = 1$  für  $t > 0$  die Einheitssprungfunktion bezeichne, dann vereinfacht sich die Lösung der Differentialgleichung (14) zu

$$y(t) = e^{-c_0 t} \int_0^t K \cdot u(\tau) e^{c_0 \tau} d\tau \quad (15)$$

$$= e^{-c_0 t} \cdot K \cdot \int_0^t e^{c_0 \tau} d\tau \quad (16)$$

$$= e^{-c_0 t} \cdot K \cdot \left. \frac{1}{c_0} \cdot e^{c_0 \tau} \right|_0^t \quad (17)$$

$$= e^{-c_0 t} \cdot K \cdot \frac{1}{c_0} \cdot (e^{c_0 t} - e^{c_0 \cdot 0}) \quad (18)$$

$$= \frac{K}{c_0} \cdot e^{-c_0 t} \cdot (e^{c_0 t} - 1) \quad (19)$$

$$= \frac{K}{c_0} (1 - e^{-c_0 t}) \quad (20)$$

als Sprungantwort. Der Vorgang der Soxhlet-Extraktion lässt sich somit näherungsweise durch ein regelungstechnisches Übertragungsglied beschreiben, dass als PT1-Glied bzw. als Verzögerungsglied 1. Ordnung bezeichnet wird. Die in der Regelungstechnik üblichen Bezeichnungen erhält man, wenn man

$$\frac{K}{c_0} = K_p \quad \text{und} \quad \frac{1}{c_0} = T \quad \text{setzt.}$$

Die Differentialgleichung lautet dann

$$T \cdot y'(t) + y(t) = K_p \cdot u(t) \quad (21)$$

und die Sprungantwort

$$y(t) = u(t) \cdot K_p \cdot (1 - e^{-t/T}) \quad (22)$$

Gleichung (22) kann für eine Abschätzung der maximal erzielbaren Extraktionsmenge genutzt werden, wenn mindestens zwei Werte aus dem Anfangsstadium der Extraktion bekannt sind.

### Beispiel:

Angenommen, die Soxhlet –Extraktion von Kornelkirschkernen liefert folgende Ausbeuten:

Nach 15 min Extraktionsdauer: 2,7 g Extraktionsgut  
 Nach 45 min Extraktionsdauer: 6,2 g Extraktionsgut

Dann gilt näherungsweise lt. Gleichung (22):

$$2,7 \text{ g} = K_p \cdot (1 - e^{-15 \text{ min}/T}) \quad \text{und} \quad (23)$$

$$6,2 \text{ g} = K_p \cdot (1 - e^{-45 \text{ min}/T}) \quad (24)$$

Division von (24) durch (23) ergibt

$$2,2963 = (1 - e^{-3 \times 15 \text{ min}/T}) / (1 - e^{-15 \text{ min}/T}) \quad (25)$$

und Substitution  $e^{-15/T} = x$  führt zur kubischen Gleichung

$$x^3 - 2,2963 x + 1,2963 = 0, \quad (26)$$

wobei nur die Lösung

$$x = 0,7435 = e^{-15/T} \text{ sinnvoll sein kann.} \quad (27)$$

Logarithmieren und Auflösung nach T liefert

$$T = 50,61 \text{ min} \quad (28)$$

Aus (23) und (27) folgt für den Faktor

$$K_p = 10,53 \text{ g} \quad (29)$$

Also ist gemäß (22)

$$y(\infty) = 1 \cdot 10,53 \text{ g} \cdot (1 - e^{-\infty/50,61}) = 10,53 \cdot (1 - 0) \text{ g} = 10,53 \text{ g} \quad (30)$$

die maximal zu erwartende Ausbeute. Da davon auszugehen ist, dass das Festgut Wertstoff in Kapillaren oder in unaufgeschlossener Form enthält, die für das Lösungsmittel gar nicht zugänglich sind, wird die maximal erzielbare Extraktionsausbeute immer marginal unter dem Fettsäuregehalt liegen.

### **Wahl des Lösungsmittels für die Extraktion**

Nach allgemein bekannter (Faust-)Regel lösen sich polare Stoffe gut in polaren Stoffen und unpolare Stoffe gut in unpolaren Stoffen, während unpolare und polare Stoffe sich häufig nur schwer mischen lassen.

Als Lösungsmittel für die Extraktion von amphiphilen Fettsäuren und Triacylglycerolen scheidet somit insbesondere Wasser aufgrund seiner Polarität aus, während unpolare organische Verbindungen als Fett-Lösungsmittel genauer in Betracht zu ziehen sind. Dabei lässt sich die Geeignetheit eines Lösungsmittels für Fette und Öle nicht nur experimentell, sondern auch rechnerisch anhand der Hansen Solubility Parameter (HSP), sowie einer darauf aufbauenden Arbeit von De La Pena-Gil, Toro-Vazquez und Rogers bestimmen (De La Pena-Gil et al, 2016) und soll im Folgenden ausführlicher dargestellt werden.

Der dänische Chemiker Charles M. Hansen entwickelte seit 1967 unter Bezugnahme auf Ergebnisse des amerikanischen Chemikers Joel H. Hildebrand ein empirisches Bewertungssystem, dass einer chemischen Verbindung drei Löslichkeitsparameter

$\delta_d$  = Energie durch Dispersionskräfte zwischen Molekülen in  $\text{MPa}^{1/2}$

$\delta_p$  = Energie aus polaren Wechselwirkungen zwischen Molekülen in  $\text{MPa}^{1/2}$

$\delta_h$  = Energie aus Wasserstoffbrücken zwischen Molekülen in  $\text{MPa}^{1/2}$

und einen Wert

$R_0$  = Radius des Löslichkeitsbereichs in  $\text{MPa}^{1/2}$

aufgrund zahlreicher Experimente zuordnet und tabelliert (Barton, 1991). Die drei Energie-Parameter können als Koordinaten eines Punkts P im dreidimensionalen Raum interpretiert werden. Durch Kalibrierung der  $\delta_d$ -Achse mit dem Faktor 2 wird erreicht, dass der Löslichkeitsbereich um P anstelle eines Ellipsoids durch eine Kugel mit dem Radius  $R_0$  beschrieben werden kann (Barton, 1991). Mit der Distanzformel

$$R_a = [4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2]^{1/2} \quad (31)$$

lassen sich für zwei Untersuchungsmaterialien 1 und 2 Aussagen über deren Löslichkeit gewinnen. Ist  $R_0$  der Radius des Löslichkeitsbereichs von Stoff 1 und  $R_a$  der Abstand der beiden Löslichkeitspunkte von Stoff 1 und Stoff 2, dann ist

- Löslichkeit wahrscheinlich, wenn  $R_a < R_0$
- teilweise Löslichkeit zu erwarten, wenn  $R_a = R_0$
- Löslichkeit unwahrscheinlich, wenn  $R_a > R_0$

gilt (Hansen, 2007).

Zusätzlich ist  $R_a$  ein Maß für die Löslichkeit zweier Stoffe. Je kleiner  $R_a$  ist, desto besser ist deren Löslichkeit (Hansen, 2007).

Um beispielsweise die Löslichkeit von freien Fettsäuren und Triacylglycerolen in einem Lösungsmittel zu berechnen, müssten sowohl für das Lösungsmittel als auch für sämtliche Bestandteile der Fettsäurekomposition die drei  $\delta$ -Parameter bekannt sein. De La Pena-Gil, Toro-Vazquez und Rogers zeigten jedoch, dass sich sehr gute Ergebnisse erzielen lassen, wenn man annimmt, dass alle Triacylglycerole aus drei gleichen Fettsäuren aufgebaut sind (Triester) und den gleichen Massenanteil ausmachen, wie deren Fettsäuren (De La Pena-Gil et al., 2016). Dies vereinfacht die Berechnungen erheblich.

### Beispiel:

Angenommen, die Fettsäurezusammensetzung aus zu extrahierenden Kornelkirschkernen lässt

8 %	16:0	(Palmitinsäure)
2 %	18:0	(Stearinsäure)
20 %	18:1 ( $\omega$ -9)	(Ölsäure)
67 %	18:2 ( $\omega$ -6)	(Linolsäure) und
3 %	18:3 ( $\omega$ -3)	( $\alpha$ -Linolensäure)

erwarten und als Lösungsmittel soll n-Hexan oder Petrolether zum Einsatz kommen, dann gilt

Tab. 4: Hansen Solubility Parameter in MPa<sup>1/2</sup>

Triester	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	Quelle
Tripalmitin	16,2	2,4	2,2	De La Pena-Gil et al., 2016
Tristearin	16,9	1,9	2,1	De La Pena-Gil et al., 2016
Triolein	16,6	2,1	2,3	De La Pena-Gil et al., 2016
Trilinolein	16,5	2,0	2,9	De La Pena-Gil et al., 2016
Trilinolenin	16,2	2,1	3,2	De La Pena-Gil et al., 2016
n-Hexan	14,9	0,0	0,0	Barton, 1991
Petrolether	14,7	0,0	0,0	Barton, 1991

$$\text{und mit } \delta_{d \text{ mixture}} = \sum_{i=1}^n \delta_{di} x_i, \quad \delta_{p \text{ mixture}} = \sum_{i=1}^n \delta_{pi} x_i, \quad \delta_{h \text{ mixture}} = \sum_{i=1}^n \delta_{hi} x_i, \quad (32)$$

wobei  $\delta_{.i}$  den Hansen-Solubility-Parameter für die i-te Komponente und  $x_i$  den prozentualen Anteil der i-ten Komponente bezeichne, errechnet man

$$\delta_{d \text{ Kornelkirsche}} = 16,495 \text{ MPa}^{1/2} \quad (33)$$

$$\delta_{p \text{ Kornelkirsche}} = 2,053 \text{ MPa}^{1/2} \quad (34)$$

$$\delta_{h \text{ Kornelkirsche}} = 2,717 \text{ MPa}^{1/2}, \quad (35)$$

sowie für die Löslichkeit in n-Hexan

$$R_{a \text{ n-Hexan}} = [4(16,495 - 14,9)^2 + (2,053 - 0)^2 + (2,717 - 0)^2]^{1/2} = 4,67 \text{ MPa}^{1/2} \quad (36)$$

und für die Löslichkeit in Petrolether

$$R_{a \text{ Petrolether}} = [4(16,495 - 14,7)^2 + (2,053 - 0)^2 + (2,717 - 0)^2]^{1/2} = 4,95 \text{ MPa}^{1/2}. \quad (37)$$

Aus den Werten kann gefolgert werden, dass n-Hexan ein etwas besseres Lösungsmittel für die Extraktion von Triacylglycerolen aus Kornelkirschkernen ist als Petrolether, aber aufgrund der niedrigen  $R_a$ -Werte beides sehr gute Lösungsmittel sind. Beide Lösungsmittel sind unpolar und lipophil und zeichnen sich durch niedrigen Siedepunkt/Siedebereich aus.

Siedepunkt n-Hexan: 68 °C

Siedebereich Petrolether: ca. 25 – 80 °C

### 3.4.2 Derivatisierung zu Fettsäuremethylestern (FAMES)

Um Triacylglycerole gaschromatographisch analysieren zu können, müssen zuvor die Esterverbindungen aufgebrochen und die freien Fettsäuren in korrespondierende Fettsäuremethylester (FAME, Fatty Acid Methyl Ester) überführt werden. Im Gegensatz zu den jeweiligen Fettsäuren sind FAME unpolar und besser flüchtig und eignen sich dadurch für die GC-Analyse (Christie, Han, 2010)

Bezüglich der zahlreichen Umesterungs-Methoden sei auf die Literatur verwiesen, z.B. (Christie, Han, 2010). Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden - die  $\text{BF}_3$ -Methode und die TMSH-Methode – angewendet, die zu den DGF-Einheitsmethoden gehören (C-VI 11a(16) und C-VI 11e(98)).

#### Säurekatalytische Transmethylierung mit methanolischer Bortrifluorid-Lösung

Bortrifluorid ( $\text{BF}_3$ ) ist mit Siedepunkt  $-100,4\text{ }^\circ\text{C}$  eine bei Raumtemperatur gasförmige Verbindung. Für die Umesterung kommt sie mit 12 % bis 15 % Massenanteil in flüssiger methanolischer Lösung zum Einsatz (DGF-Einheitsmethoden C-VI 11a(16)) und ist nach dem Lewis-Säure-Base-Konzept eine starke Lewis-Säure, d.h. sie besitzt eine ausgeprägte Fähigkeit Elektronenpaare anzulagern (siehe Wikipedia, Lewis-Säure-Base-Konzept). Dies lässt sich gut ausnutzen, um zuvor verseifte Proben einer säurekatalytischen Reaktion zu unterziehen und in Fettsäuremethylester umzuwandeln, die nach folgender Reaktionsgleichung (Abb. 11) abläuft:

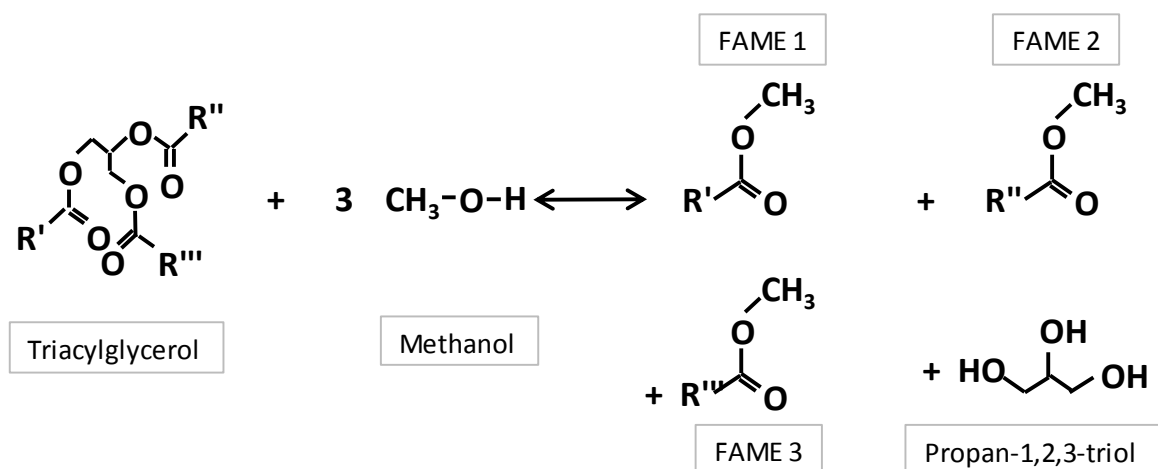


Abb. 11:  $\text{BF}_3$ -katalysierte Methylierung von Triacylglycerolen

Außerdem erfasst die Methode auch die freien Fettsäuren gemäß Abb. 12, mit denen in Kernen und Fruchtfleisch neben Triacylglycerolen ebenfalls zu rechnen ist.

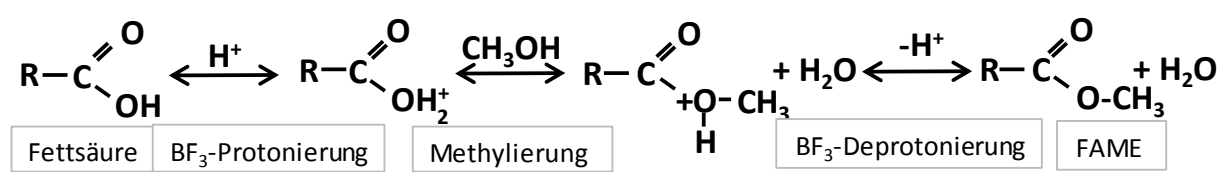


Abb.12: BF<sub>3</sub>-katalysierte Methylierung von freien Fettsäuren

Die bidirektionalen Reaktionspfeile bringen zum Ausdruck, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Sie wird mit einem großen Überschuss an wasserfreiem Methanol durchgeführt, der jedoch danach entfernt werden muss, um die stationäre Phase des Gaschromatographen nicht zu beschädigen.

Die sorgfältige Trocknung des Probenmaterials ist für ein korrektes Analyseergebnis ebenfalls sehr wichtig, da die Anwesenheit von (Rest-)Wasser eine vollständige Veresterung verhindern würde.

W. W. Christie schreibt die weite Verbreitung dieser Methode dem Umstand zu, dass BF<sub>3</sub> leicht über den Reagenzien-Handel zu beziehen ist (Christie, 1993) betont aber auch mehrere Nachteile:

- BF<sub>3</sub> ist hochgiftig und stark ätzend
- BF<sub>3</sub> ist bei Raumtemperatur nur begrenzt lagerbar
- sehr hohe BF<sub>3</sub>-Konzentrationen in Methanol (ca. 50 %) führen zu Methoxy-Gruppen bei ungesättigten Fettsäuren
- die Probe darf nur geringe Mengen an Keto-, Hydroxy-, Epoxy-, Hydroperoxy-Gruppen, konjugierte mehrfach ungesättigte Fettsäuren, Acetylenfettsäuren, Cyclopropan-Gruppen, Cyclopropen-Gruppen und Wachse enthalten (siehe auch DGF-Einheitmethode C-VI 11a(16) )

## Transmethylierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid

Die Methylierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) lässt sich einfacher durchführen, als die vorgenannte  $\text{BF}_3$ -Methode, da der Probe das Reagenz nur zugesetzt werden muss. Eine Entfernung des Reagenzienüberschusses ist nicht notwendig, da im Einspritzblock des Gas-Chromatographen bei 250 °C eine Pyrolyse zu leicht flüchtigem Methanol und Dimethylsulfid erfolgt. Durch die hohe Reaktivität wird vollständiger Umsatz häufig bereits bei Raumtemperatur erhalten. Erhitzen (z. B. 10 min auf 100 °C) in einem verschlossenen Probenglas kann jedoch notwendig sein. Für Triacylglycerole läuft die katalytische Reaktion entsprechend der Reaktionsgleichung in Abbildung 13 ab.

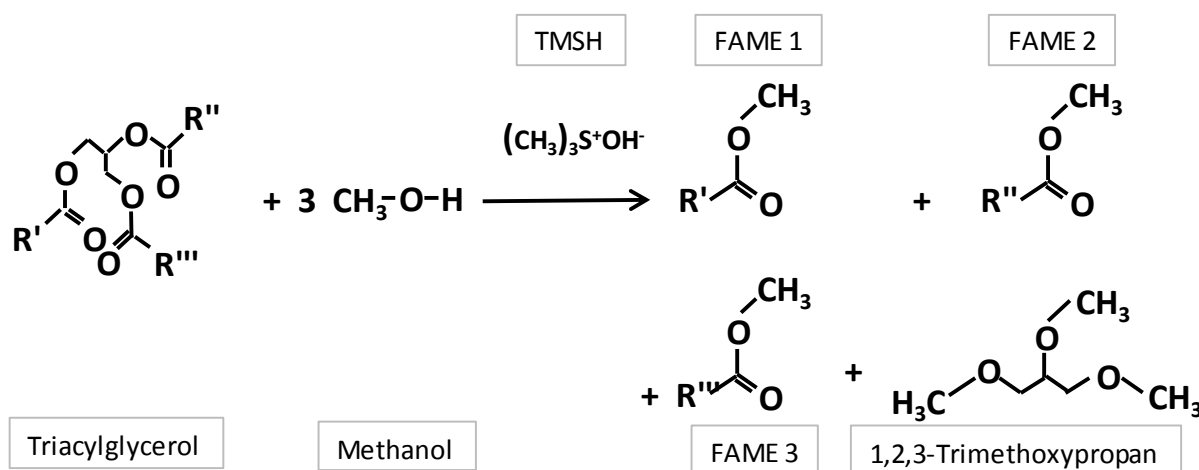


Abb. 13: TMSH-katalysierte Methylierung von Triacylglycerolen

Auch die freien Fettsäuren werden (wie in Abb. 14 dargestellt) verestert und zwar laut DGF-Einheitmethode C-VI 11e bis zu 70 - 80 %. Im Einspritzblock des Gaschromatographen werden bei mindestens 250 °C die Salze zu FAME pyrolysiert und das leichtflüchtige Dimethylsulfid stört die weiteren Analysen ebenfalls nicht.

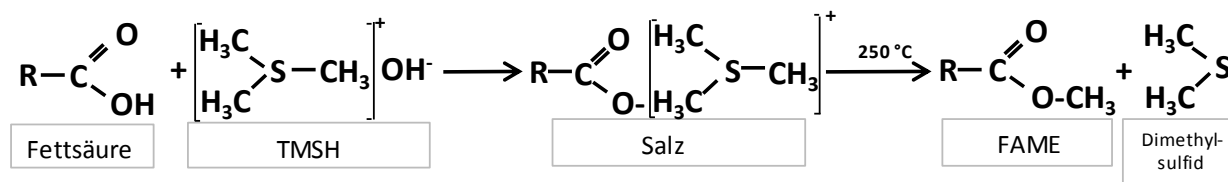


Abb. 14: TMSH-katalysierte Methylierung von freien Fettsäuren

Wie die  $\text{BF}_3$ -Methode ist auch die TMSH-Methode keine „allround“-Methode, eignet sich aber für recht große Teilbereiche der Fettsäureanalyse, z.B. auch für Milchfettanalysen (DGF-



Einheitsmethode C-VI 11e). Bei der Umesterung werden nicht nur freie Fettsäuren (größtenteils) erfasst, sondern auch die in Sterol- und Carotinoidestern gebundenen Fettsäuren. (Meyer, 2013). Dies ist eventuell nicht immer erwünscht.

Außerdem sind (entgegen der Aussage in DGF-Einheitsmethode C-VI 11e Punkt 1.3) neuerdings auch Isomerisierungen mehrfach ungesättigter Fettsäuren festgestellt worden (Frontier Laboratories Ltd., 2017).

Des Weiteren ist TMSH (wie auch  $\text{BF}_3$ ) giftig und hochentzündlich. Es muss also stets unter Abzug gearbeitet werden.

### **3.4.3 Gaschromatographische Trennung von FAME**

Da unter üblichen Arbeitsbedingungen der Gaschromatographie (z.B. 130 – 230 °C Säulentemperatur) FAME leicht flüchtig sind ohne sich zu zersetzen, ist die Gaschromatographie mittlerweile das Standardverfahren zur Fettsäureanalyse. Dabei kommen fast ausschließlich Dünnschicht-Kapillarsäulen zum Einsatz, da sie sich gegenüber gepackten Säulen durch

- höhere Auflösung
- reduzierte Analysezeiten
- kleinere Probenmengen
- höhere Empfindlichkeit

auszeichnen (DGF-Einheitsmethoden C-VI 10 (13)).

Bei der Gaschromatographie tritt in einer Säule (stationäre Phase) eine Probe, die am Säuleneingang injiziert und verdampft wird um anschließend von einem Trägergas durch die Säule transportiert zu werden (mobile Phase), mit der Säulenbeschichtung in ständige Wechselwirkung. Setzt sich die Probe aus unterschiedlichen Stoffen zusammen, so bewirken Siedepunkt- bzw. Dampfdruckunterschiede und Polaritätsunterschiede zwischen der stationären Phase, (die aus einem ca. 0,1 – 10,0 µm dicken Film eines thermisch stabilen Polymers besteht) und den Komponenten des Probematerials, dass die Komponenten zu unterschiedlichen Zeitpunkten und in unterschiedlicher Stärke am Säulenende eluieren.

Dagegen wird das Trägergas so gewählt, dass es mit dem Film der stationären Phase nicht oder nicht störend in Wechselwirkung tritt. Typische Trägergase sind He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Für die Beschichtung der stationären Phase kommen diverse chemische Verbindungen in Betracht, die auf die Probe und das Untersuchungsziel abgestimmt werden können und neben Säulenlänge, Säulendurchmesser und Filmdicke das Analyseergebnis maßgeblich beeinflussen.

### **Wahl der stationären Phase**

Für die Auswahl der für das Untersuchungsziel „Analyse der Fettsäurezusammensetzung“ am besten geeigneten stationären Phase gibt es keine algorithmische Vorgehensweise, aber einige Regeln, die hier überblicksartig genannt werden sollen:

#### *Säulenlänge*

Eine Verdopplung der Säulenlänge erhöht die Auflösung um den Faktor  $2^{1/2} = 1,41$ , verdoppelt aber auch die Retentionszeiten (DGF-Einheitsmethoden C-VI 10 (13)).

#### *Säuleninnendurchmesser*

Eine Halbierung des Innendurchmessers verdoppelt die Kennzahl „Anzahl der theoretischen Böden“, vergrößert die Auflösung aber nur um den Faktor  $2^{1/2} = 1,41$  (Agilent Technologies, 2017).

Eine Halbierung des Innendurchmessers verdoppelt die Retentionszeit unter isothermen Bedingungen. Bei Anwendung eines Temperaturprogramms verlängert sich die Retention ebenfalls, jedoch in gedämpfter Form um ca. 33 – 50 %. (Agilent Technologies, 2017)

Die GC/MS von FAME erfordert niedrige Trägergasflussraten. Daher sind vorzugsweise Säulen mit 0,25 mm ID oder kleiner zu verwenden (Agilent Technologies, 2017).

#### *Säulenbluten*

Je länger die Säule und je größer ihr Innendurchmesser, desto größer ist das Volumen der mobilen Phase und desto stärker ist der Gleichgewichtsprozess zwischen dem Polymer der stationären Phase und seinen Abbauprodukten, die in die mobile Phase übergehen und letztlich die GC-Analyse stören (Christie, Han, 2010).

Hauptfaktor für die Stärke des Säulenblutens ist jedoch die Temperatur. Mit einer Temperaturerhöhung nimmt das Säulenbluten exponentiell zu (Christie, Han, 2010).

#### *Filmdicke*

Bei Säulen mit dünnen Filmen ist die Retentionszeit von hochmolekularen und hochsiedenden Stoffen (z.B. FAME) geringer als bei Säulen mit dicken Filmen (Agilent Technologies, 2017).

Das Säulenbluten nimmt mit größerer Filmdicke ebenfalls zu (Agilent Technologies, 2017).

#### *Polarität der stationären Phase*

Je polarer die aktiven Zentren der stationären Phase sind, desto stärker werden ungesättigte FAME zurückgehalten und desto besser ist deren Auflösung, insbesondere bei cis- und trans-Isomeren (DGF-Einheitsmethoden C-VI 10 (13)).

Da FAME nur geringe Dipol-Unterschiede besitzen, ist es erforderlich, stationäre Phasen mit einem hohen Anteil der entsprechenden polaren Gruppe einzusetzen (z.B. 50 % anstelle von 14 % Cyanopropylphenyl-Methylpolysiloxan) (Agilent Technologies, 2017), so dass hinreichend starke Dipol-Wechselwirkungen mit der stationären Phase entstehen können.

### **Mathematische Modellierung der GC-Analyse**

Das Ziel aller Theorien der Chromatographie ist es, aus der Kenntnis der unterschiedlichsten Faktoren, die auf einen chromatographischen Vorgang einen Einfluss haben können und ihrem funktionellen Zusammenhang die optimalen Arbeitsbedingungen für eine Trennung ermitteln zu können (Maul, Dammeyer, 2013).

Dies bedeutet, dass nicht nur die geeignetste stationäre Phase auszuwählen ist, sondern weitere prozessbestimmende Faktoren festzulegen sind, um bei der Fettsäureanalyse zu möglichst genauen Ergebnissen zu gelangen. Zu nennen sind hier insbesondere

- Festlegung der Injektionsmethode (split/nonsplit) und Splitverhältnis
- Wahl des Trägergases und der Trägergasgeschwindigkeit
- Wahl des Temperaturprogramms

Temperaturprogrammierte GC-Analyse von FAME führt zu einer besseren Auflösung der chromatographischen Peaks, sowie zu generell kürzeren Analysezeiten (Torres et al., 2002) und ist somit der Regelfall bei der Fettsäureanalyse, wenn eine hohe Ergebnisgenauigkeit angestrebt wird. Dadurch gestaltet sich die Prozessmodellierung und Vorhersage von Retentionszeiten für die einzelnen Komponenten jedoch erheblich schwieriger als unter isothermen Bedingungen, wo Retentionsindizes (z.B. Kovats-Index, Equivalent Chain Length) weit verbreitet sind (Torres et al., 2002).

Für gesättigte FAME lässt sich im isothermen Fall feststellen, dass die relative Retentionszeit  $r$  in exponentieller Beziehung zur Anzahl  $C_n$  der C-Atome der zugehörigen Fettsäuren steht, d.h.

$$\alpha \frac{\log r_1}{\log r_2} = \frac{C_{n1}}{C_{n2}} \quad \text{mit } \alpha = \text{konstant.} \quad (38)$$

Für temperaturprogrammierte GC gilt diese Beziehung jedoch nicht mehr. Deshalb schlägt Torres (Torres et al., 2002) folgendes Verfahren vor:

1. Analyse eines Standards aus den zu erwartenden FAME, sowohl isothermal als auch mit Temperaturgradient
2. Berechnung der relativen Retentionszeit  $r_{18:0}$  für jeden FAME, sowohl isothermal als auch mit Temperaturgradient
3. Bestimmung der Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  mittels nichtlinearer Regression, so dass

$$r_{18:0\text{gradient}} = \alpha \cdot r_{18:0\text{isotherm}} / (\beta + r_{18:0\text{isotherm}}) \quad (39)$$

gilt für gesättigte, einfach ungesättigte 1 n-9 FAME, iso-FAME und anteiso-FAME

4. Bestimmung von  $C_n$  aus  $r_{18:0\text{isotherm}}$  mittels linearer Regression
5. Analyse der Probe
6. Berechnung von  $r_{18:0\text{gradient}}$  für alle Peaks, die in der Probe aber nicht in der Standardmischung vorkommen
7. Peakzuordnung mittels der Gleichungen (39)

### Trennleistung, Auflösung und Golay-Gleichung

Die Trennleistung einer Säule wird üblicherweise durch die Kennzahlen „Anzahl der theoretischen Böden“ (N) bzw. „Theoretische Bodenhöhe“ (H) ausgedrückt. Beide Kennzahlen lassen sich nur für isotherme Arbeitsweise berechnen (Ettre et al., 1996). Es gelten die Formeln

$$N = 5,545 (t_R / w_h)^2 \quad (\text{dimensionslos}) \quad (40)$$

mit  $t_R$  = Gesamtretentionszeit des Analyten in s

$w_h$  = Peakbreite in halber Höhe (in Zeiteinheiten)

und

$$H = L/N \quad (\text{in mm}) \quad (41)$$

mit L = Säulenlänge in mm

Je höher die theoretische Bodenzahl einer Säule ist, desto höher ist auch ihre Trennleistung. Der Vergleich zweier verschiedener Säulen erfolgt häufig über die Kennzahl „Theoretische Bodenzahl pro Meter“.

Zur Ermittlung der Anzahl theoretischer Böden  $N_{\text{req}}$ , die erforderlich sind, um zwei aufeinander folgende Peaks mit einem Trennfaktor  $\alpha_G$  und mit einer gewünschten Auflösung  $R_s$  zu trennen, kann die Beziehung

$$N_{\text{req}} = 16 R_s^2 (\alpha_G / (\alpha_G - 1))^2 \quad (42)$$

mit  $\alpha_G = t_{R2} / t_{R1}$

und  $t_{Ri}$  = Gesamtretentionszeit der Peaks  $i = 1, 2$

genutzt werden (Ettre et al., 1996). Ist dagegen nach der Auflösung  $R_s$  für eine bestimmte gegebene Säule mit festgelegter Bodenzahl  $N_2$  gefragt, gilt nach (Ettre et al., 1996).

$$R_s = N_2^{1/2} / 4 \cdot (\alpha_G - 1) / \alpha_G \quad (43)$$

Für Kapillarsäulen lässt sich die theoretische Bodenhöhe H einer Säule als Funktion der durchschnittlichen linearen Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  der mobilen Phase ausdrücken.

Es gilt die sogenannte Golay-Gleichung

$$H = B / \bar{u} + (C_M + C_S) \cdot \bar{u} \quad (44)$$

$$\text{mit } B = 2 \cdot D_M \quad (45)$$

= Faktor der Längsdiffusion

$$C_M = (1 + 6k + 11k^2) / 96(1 + k)^2 \cdot d_c^2 / D_M \quad (46)$$

= Faktor des Massenaustauschs in der mobilen Phase

$$C_S = 2k / 3(1 + k)^2 \cdot d_f^2 / D_S \quad (47)$$

= Faktor des Massenaustauschs in der stationären Phase

wobei

$D_M$  = Diffusionskoeffizient der mobilen Phase

$D_S$  = Diffusionskoeffizient der stationären Phase

$d_c$  = Innendurchmesser der Kapillarsäule in  $\mu\text{m}$

$d_f$  = Filmdicke in  $\mu\text{m}$

$k = (t_R - t_M) / t_M$  = Retentionsfaktor (dimensionslos)

Durch Differentiation und Nullsetzen ergibt sich die optimale Strömungsgeschwindigkeit  $u_{\text{opt}}$ , bei der die Bodenhöhe am geringsten und damit die Trennleistung am größten ist. Es gilt die Beziehung

$$u_{\text{opt}} = (B / (C_M + C_S))^{1/2} \quad (48)$$

Außerdem erkennt man aus den Gleichungen (44) und (46) bzw. (44) und (47), dass die Säuleneffizienz durch Verkleinern des Innendurchmessers der Kapillare und der Filmdicke gesteigert werden kann. Dabei darf die Säule jedoch nicht überladen werden.

## 4. Material und Methoden

### 4.1 Probenvorbereitung

Kornelkirschen der Sorten "Jolico" und "Schönbrunner Gourmet Dirndl" wurden in der Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern in Gülzow im September 2016 geerntet und anschließend tiefgefroren.

Nach einer Tiefkühlagerungszeit von 8 Monaten wurden sie schonend im Kühlschrank aufgetaut und im noch kühlen Zustand wurde mit einer Passiermaschine das Fruchtfleisch von den Kernen getrennt.

Die separierten Kerne, denen noch Fruchtfleisch anhaftete, wurden mit Fructozym Ultra HPX der Firma Erbslöh behandelt, um das restliche Fruchtfleisch von den Kernen zu trennen. Entsprechend der Anleitung, wurde das Präparat 30fach verdünnt (33ml auf einen Liter Leitungswasser) und anschließend auf 40 °C erwärmt. Die Einwirkzeit auf die Kerne betrug eine Stunde.

Über Nacht wurden die gesäuberten Kerne für 12 Stunden im Trockenschrank bei 60 °C konditioniert.

Zum Zerkleinern wurde eine Retsch Ultra-Zentrifugalmühle ZM 1000 mit einer Drehzahl von 10.000 U/min, ein 12-Zahn-Rotor und ein Ringsiebeinsatz ZM 200/100 der Firma Retsch mit 1,00 mm Trapezlochung verwendet.

Von dem erhaltenen Kernpulver wurde mittels eines SARTORIUS MA 35 Feuchtemessgeräts die Restfeuchte bestimmt und anschließend entsprechend „Ölsamen – Bestimmung des Ölgehaltes (Referenzverfahren) (ISO 659:2009); Punkt 8.2: Vortrocknung“ auf einen Restfeuchtegehalt von unter 10 % Massenanteil getrocknet.

Das erhaltene Kernpulver wurde bei Raumtemperatur in luftdicht verschlossenem Braunglas gelagert.

Die Hagebuttenkerne (*Rosa canina*) der Firma Maintal Konfitüren GmbH wurden ebenfalls im Herbst 2016 geerntet und über 8 Monate tiefgefroren. Nach dem Auftauen wurden die Kerne direkt mit der Retsch-Ultra-Zentrifugalmühle ZM 1000 zerkleinert und die weitere Vorgehensweise entspricht den bei den Kornelkirschkernen beschriebenen Schritten.

## 4.2 Extraktion

Die Extraktion wurde mit dem Soxtherm 2000 automatic der Firma Gerhardt durchgeführt. Ein Extraktionskolben mit 4 Siedesteinchen, der vorher im Trockenschrank getrocknet und im Exsikkator abgekühlt wurde, wurde auf 1 mg genau ausgewogen 8 g zerkleinerte Kornelkirscherkerne bzw. 8 g zerkleinerte Hagebuttenkerne wurden in eine Extraktionshülse eingewogen und mit einem Wattebausch abgedeckt. Die Extraktionshülse wurde in den Extraktionskolben gesteckt und mit 120 ml Petrolether übergossen.

Am Variostat des Soxtherm 2000 automatic wurde das voreingestellte, vom Hersteller für die Fettextraktion empfohlene Programm 01 ausgewählt, das die folgenden Parameter aufweist:

Aufheizphase bis 150 °C (ca. 10 min)

Kochphase bei 150 °C für 30 min

Lösungsmittelabsenkung A: 3 mal 15 ml

Extraktion bei 150 °C für 3 h

Lösungsmittelabsenkung B: 8 min

Lösungsmittelabsenkung C: 5 min

Da die Dichtungsringe des Geräts leicht beschädigt sind, war es erforderlich die Extraktion nach der Hälfte der Extraktionszeit zu unterbrechen und frischen Petrolether nachzufüllen. Nach Ablauf des Programms wurde der noch heiße Extraktionskolben mit Schutzhandschuhen vorsichtig aus dem Apparat genommen und die Extraktionshülse mitsamt dem ausgelaugten Extraktionsgut entfernt. Der Kolben wurde bei 103 °C für 30 min in den Trockenschrank gestellt, damit noch vorhandene Lösungsmittelreste des Petrolethers verdampfen konnten. In einem Exsikkator wurde der Kolben auf Umgebungstemperatur abgekühlt und auf 1 mg genau ausgewogen. Die Differenz dieser Wägung und der Wägung des leeren Kolbens plus 4 Siedesteinchen ergibt die Masse des extrahierten Fettes.

Die anschließenden Schritte der Umesterung und der gaschromatographischen Untersuchung sollten so zeitnah wie möglich erfolgen, um oxidative Veränderungen des Fettes auszuschließen.

Um zusätzlich auszuschließen, dass bei der Heißeextraktion Fettsäuren zerstört werden, wurde eine Kaltextraktion durchgeführt. Hierbei wurden 8 g zerkleinerte Hagebuttenkerne über einen



Zeitraum von 3 Stunden mit 50 ml Dimethylether bei Raumtemperatur extrahiert, anschließend filtriert und der restliche Dimethylether unter dem Abzug verdampft.

#### **4.3 Interner Standard**

Um nicht nur die Fettsäuremustersverteilung, sondern auch die absoluten Mengen der ermittelten Fettsäuren in der Probe ermitteln zu können, war die Verwendung eines internen Standards notwendig. Ein interner Standard soll in seiner Matrix den gesuchten Fettsäuren ähneln, darf selbst jedoch nicht natürlich in der zu untersuchenden Probe vorkommen.

Als interner Standard wurde Ethylheptadecanoat ( $C_{19}H_{38}O_2$ ) der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH verwendet. Zur Herstellung der Stammlösung wurden 250 mg Standard in 50 ml Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) gelöst.

#### **4.4 Umesterung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH)**

Die Umesterung mit TMSH erfolgte entsprechend den normativen Vorgaben der DIN EN ISO 12966-3:2016, der L 13.00-26 Amtliche Sammlung § 64 LFGB, sowie der DGF Einheitsmethode C-VI 11e (98).

Die Stammlösung des internen Standards wurde 1:10 mit Methyl-tert-butylether in einem 10 ml Kolben verdünnt.

50 mg Probe wurden mit Hilfe einer Analysenwaage in ein kleines verschließbares Probenröhrchen überführt. Anschließend wurden 2,5 ml der verdünnten Stammlösung hinzugegeben und kräftig geschüttelt, bis das Fett sich gelöst hatte.

Von dieser Lösung wurde ein 500 µl Aliquot entnommen und in ein Vial überführt. Anschließend wurden mithilfe einer 50 µL Spritze 250 µl TMSH hinzugegeben. Das Vial wurde verschlossen und kräftig geschüttelt. Damit die Umesterung vollständig abgeschlossen werden kann, wurde die Lösung vor dem Einspritzen in den Gaschromatographen noch für 30 Minuten bei 250 °C in den Trockenschrank gestellt.

#### 4.5 Umesterung mit Bortrifluorid (BF<sub>3</sub>)

Die Umesterung mit BF<sub>3</sub> erfolgte entsprechend den normativen Vorgaben der DIN EN ISO 12966-2:2016, der L 13.00-27 Amtliche Sammlung § 64 LFGB, sowie der DGF Einheitsmethode C-VI 11a (16).

150 mg Probe wurden in einen Rundkolben mit Schliffeinsatz eingewogen. Hinzugefügt wurden 4 ml 0,5 N methanolische NaOH-Lösung und 4 Siedesteinchen, sowie 3 ml der Internen-Standard-Stammlösung. Ein 30 cm langer Kühler mit Rückfluss und Schliff wurde auf den Kolben aufgesetzt und das Gemisch mittels eines Electromantle Heizpilz zum Sieden gebracht und für ca. 10 min bis zum Verschwinden der Fetttropfchen gekocht. Wichtig war hierbei, dass sämtliche Probenbestandteile, die eventuell noch an der Kolbenwand haften, gelöst werden. Zu beobachten war bei längerem Kochen ein braun-gräulicher Niederschlag am Kolbenrand, welcher sich jedoch verflüchtigte, sobald das Bortrifluorid hinzugegeben wurde.

Durch den Kühler wurden von oben vorsichtig tröpfchenweise 5 ml methanolische Bortrifluorid-Lösung (12 % Massenanteil) hinzugegeben und anschließend wurde 2 Minuten weitergekocht.

Danach wurden mit einer Pasteurpipette 3 ml Heptan hinzugegeben und es wurde eine weitere Minute gekocht.

Nach Entfernung des Heizpilzes und des Kühlers wurden unter leichtem Schwenken einige Milliliter gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben. Die Lösung wurde in einen 50 ml-Messkolben überführt und anschließend weiter mit gesättigter NaCl-Lösung aufgefüllt, bis die n-Heptanphase in den Kolbenhals gestiegen war.

Etwa 1 ml dieser oberen Heptanschicht wurde mittels Pasteurpipette in ein Probenröhrchen überführt und unter Schwenken wurde ca. 1 g wasserfreies Natriumsulfat zur Trocknung hinzugefügt.

Mittels einer Labor-Einmalspritze mit Kanülenverlängerung wurden hiervon ca. 500 µl aufgezogen und dann durch einen Laborfilterspritzenaufsatz in ein Vial übertragen.

#### 4.6 Gaschromatographische Untersuchung

Die gaschromatographische Analyse der Fettsäuremethylester wurde mit dem GC System Hewlett Packard HP 6890 Series durchgeführt. Ausgestattet war dieses Gerät mit einer DB23-Säule mit 30 m Länge, 0,317 mm innerem Durchmesser und 0,25 µm Filmdicke der Firma Agilent Technologies, USA. Die innere Beschichtung dieser Säule besteht aus hochpolarem (50%-Cyanopropyl)-Methylpolysiloxan. Das Splitverhältnis des Injektors betrug 50:1 bei einer Injektortemperatur von 260 °C. Injiziert wurde manuell jeweils ein Mikroliter mit der Luftpfropftechnik. Als Trägergas wurde Stickstoff benutzt und als Detektor ein Flammenionisationsdetektor (FID). Die Starttemperatur des Ofens lag bei 130 °C. Nach dem Starten des Programms erfolgte eine Aufheizphase von 6,5 °C/min bis auf 170 °C und dann ein Aufheizen von 2,75 °C/min bis auf 215 °C. Hier wurde die Temperatur für 12 Minuten gehalten, bis es dann zu einer letzten Aufheizphase von 40 °C/min bis auf 230 °C kam, wo die Temperatur noch für 3 Minuten konstant gehalten wurde.

Zuerst wurden Standardgemische verschiedener Fettsäuremethylester analysiert, um zu ermitteln, zu welchem Zeitpunkt welcher Fettsäuremethylester einen Peak im Chromatogramm erzeugt. Untersucht wurde dabei unter anderem auch der GLC-10 FAME Mix (Produktnummer 1891 – 1AMP) der Firma Sigma Aldrich. 200 µl dieses FAME's wurden mit 10 mg Heptadecansäuremethylester vermischt und mit Heptan bis auf einen Milliliter aufgefüllt. Diese Mischung wird im Folgenden als Standardreferenzgemisch 1 bezeichnet.

Für das Standardreferenzgemisch 2 wurden 10 mg Heptadecansäuremethylester, 14,5 mg Arachidinsäuremethylester und 8,8 mg Gadoleinsäuremethylester gemischt und mit Heptan bis auf einen Milliliter aufgefüllt.

Mithilfe dieser beiden Standardreferenzgemische konnten entsprechend Amtliche Sammlung § 64 LFGB L 13.00-26 Punkt 6.2.2 die Korrekturfaktoren aller in der Probe vorkommenden Methylester bestimmt werden. Die Korrekturfaktoren sind erforderlich, um die Massenanteile der Methylester in g/100 g berechnen zu können.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software MSD ChemStation.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Bestimmung des Ölgehaltes, durchgeführt nach DIN EN ISO 659:2009-11 ergab für die Kornelkirschkerne der Sorte „Jolico“ einen Ölgehalt von 5,33 % (n=3) und für die Sorte „Schönbrunner Gourmet Dirndl“ einen Gehalt von 5,89 % (n=3). Diese Gehalte wurden nach einer Extraktionszeit von 4 Stunden erreicht.

Um die Ausbeute pro Zeiteinheit besser abschätzen zu können, wurde auch eine Bestimmung mit einer halb so langen Extraktionszeit durchgeführt. Nach zweistündiger Extraktion betrug der Ölgehalt der Sorte „Jolico“ 4,98 % (n=2) und der Ölgehalt der Sorte „Schönbrunner Gourmet Dirndl“ 5,34 % (n=2). Eine doppelt so lange Extraktionszeit, für die auch doppelt so viel thermische Energie aufgewendet werden muss, hatte also lediglich eine Steigerung der Ausbeute um ca. 0,4 Prozentpunkte absolut zur Folge. Hierzu sollten weitere Untersuchungen stattfinden, um herauszufinden, ab welchem Zeitpunkt die weitere Durchführung der Extraktion keinen nennenswerten wirtschaftlichen Effekt mehr produziert. (siehe hierzu Beispiel Seite 27). Es lässt sich jedoch feststellen, dass der Ölgehalt der Sorte „Schönbrunner Gourmet Dirndl“ höher ist und nach diesem Gesichtspunkt eher für eine industrielle Extraktion geeignet ist. Die Gehalte entsprechen den Ergebnissen von Vidrih et al. (2012), wo bei zehn verschiedenen Kornelkirschkerntypen ein totaler Fettgehalt zwischen 4,45 % und 7,94 % ermittelt wurde. Der Anteil von Palmitinsäure ist ungefähr vierfach höher als der Stearinsäure-Anteil. Diese Verteilung weisen viele Wildfruchtarten auf (vgl. Anlage 2).

Der Ölgehalt der Hagebuttenkerne betrug nach einer Extraktionszeit von vier Stunden 6,43 % (n=3). In einem weiteren Versuch wurde mit den Hagebuttenkernen zusätzlich eine Kaltextraktion durchgeführt. Dabei wurden 8 g Probe über einen Zeitraum von vier Stunden bei 20 °C mit Dimethylether extrahiert. Die hierbei erzielte Ausbeute betrug 3,80 %. Bei dem Versuch sollte nachgewiesen werden, dass ein Fett, welches thermisch schonend gewonnen wird die gleiche Fettsäurezusammensetzung aufweist, wie bei 150 °C Heißextraktion. Wie die Tabelle 6 zeigt ändert sich die Fettsäurezusammensetzung nicht. Es kann also ausgeschlossen werden, dass einzelne Fettsäuren, wie zum Beispiel die sehr oxidationsempfindliche  $\alpha$ -Linolensäure bei einer Heißextraktion bei 150 °C zerstört werden.

Die DIN EN ISO 12966-3:2016 und L 13.00-26 Amtliche Sammlung § 64 LFGB führt zur Umesterungsmethode mit TMSH aus, dass die Lösung nach Zugabe der 250  $\mu$ L TMSH „direkt ge-

brauchsfertig für die Injektion in den Gaschromatographen ist, weil die Methylester während der Injektion bei einer Injektortemperatur von mindestens 250 °C gebildet werden.“ Bei dieser Vorgehensweise haben Vorversuche jedoch gezeigt, dass im Chromatogramm noch Reste des zugesetzten internen Standards Ethyl-Heptadekanoat vorhanden waren. Die Umesterung war also noch nicht vollständig abgeschlossen.

Soll lediglich die prozentuale Fettsäuremustersverteilung berechnet werden, dann ist dieser Sachverhalt vernachlässigbar, weil die Peakflächen des IS und seines Derivats im Nachhinein herausgerechnet werden. Sollen jedoch, wie in dieser vorliegenden Arbeit, auch die absoluten Mengen der einzelnen Fettsäuren bestimmt werden, dann sollte sichergestellt sein, dass der zugegebene IS zu 100 % verestert wurde und keine Reste mehr im Chromatogramm nachweisbar sind. Aus diesem Grund wurde entsprechend DGF Einheitsmethode C-VI 11e (98) verfahren, wo es heißt: „Die Lösung nach frühestens 30 Minuten zum Einspritzen in den mindestens 250 °C heißen Einspritzblock verwenden.“ Damit die Umesterung noch schneller ablaufen konnte, wurden die Lösungen während dieser 30 Minuten Wartezeit bei 60 °C in den Trockenschrank gestellt.

Nach der Ermittlung der Retentionszeiten von Gemischen aus Fettsäuremethylesterstandards (Sigma Aldrich, C14:0 – C22:0) konnten in Kornelkirschkernen 7 Fettsäuren nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um: Palmitinsäure (C16:0), Stearinsäure (C18:0), Ölsäure (C18:1), Linolsäure (C18:2),  $\alpha$ -Linolensäure (C18:3), Arachinsäure (C20:0) und Gadoleinsäure (C20:1). Hervorzuheben ist dabei das Auftreten der Gadoleinsäure, die bisher in anderen Arbeiten über Kornelkirschkernsamen, wie zum Beispiel bei Vidrih et al. (2012) nicht nachgewiesen wurde. Tabelle 5 und Abbildung 15 geben einen Überblick über die Fettsäuremustersverteilung.

Tab. 5: Fettsäurezusammensetzung der untersuchten Kornelkirschkernsorten

	C16:0 (%)	C18:0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	C18:3 (%)	C20:0 (%)	C20:1 (%)	$\omega 6 : \omega 3$
Kornelkirschkernöl Sorte "Jolico"; umgeestert mit TMSH	7,83 $\pm$ 0,08	1,77 $\pm$ 0,02	17,52 $\pm$ 0,05	67,83 $\pm$ 0,45	1,39 $\pm$ 0,02	0,37 $\pm$ 0,31	0,61 $\pm$ 0,01	48,5 : 1
Kornelkirschkernöl Sorte "Jolico"; umgeestert mit BF <sub>3</sub>	8,47 $\pm$ 0,22	1,89 $\pm$ 0,07	18,14 $\pm$ 0,16	68,93 $\pm$ 0,75	1,34 $\pm$ 0,05	0,58 $\pm$ 0,33	0,64 $\pm$ 0,02	51,4 : 1
Kornelkirschkernöl Sorte "Schönbrunner Gourmet Dirndl"; umgeestert mit TMSH	7,82 $\pm$ 0,46	1,86 $\pm$ 0,13	17,52 $\pm$ 0,46	70,17 $\pm$ 0,83	1,55 $\pm$ 0,06	0,50 $\pm$ 0,32	0,58 $\pm$ 0,09	45,3 : 1
Kornelkirschkernöl Sorte "Schönbrunner Gourmet Dirndl"; umgeestert mit BF <sub>3</sub>	7,91 $\pm$ 0,08	1,87 $\pm$ 0,01	17,37 $\pm$ 0,00	70,44 $\pm$ 0,19	1,53 $\pm$ 0,03	0,28 $\pm$ 0,13	0,57 $\pm$ 0,07	46,0 : 1

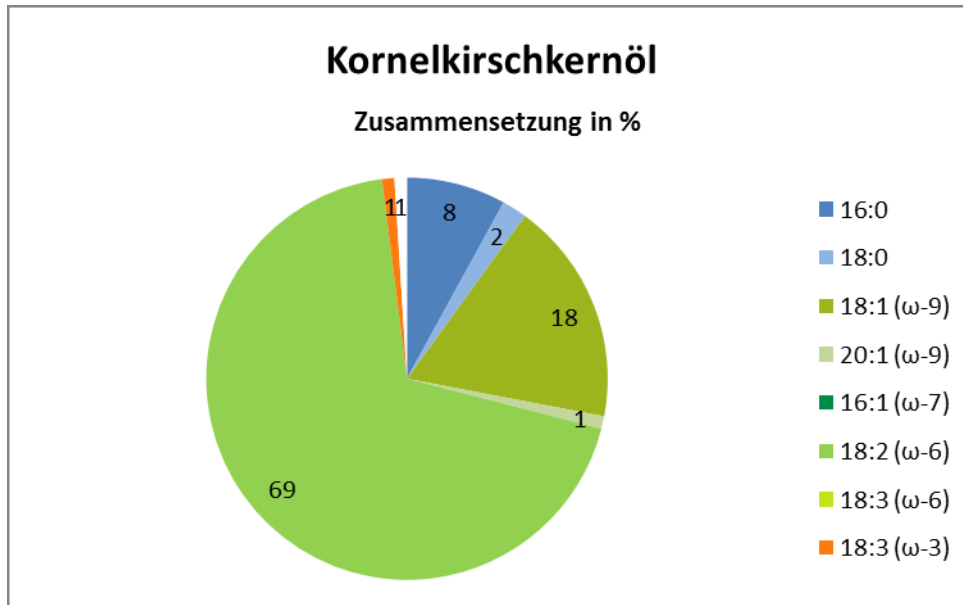


Abb. 15: Fettsäuremusterverteilung von Kornelkirschkernöl

Diese Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen von Brindza et al. (2009) und Vidrih et al. (2012).

Tabelle 6 und Abbildung 16 geben einen Überblick über das Fettsäuremuster von Hagebuttenkernöl. Linolsäure macht hier mit 54,7 % den größten Anteil aus, es folgen  $\alpha$ -Linolensäure mit 20,5 % und Ölsäure mit 16,5 %. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Ercisli et al. (2007), wo in *Rosa canina*-Samen aus der Türkei 51,2 % Linolsäure, 18,1 %  $\alpha$ -Linolensäure und 22,0 % Ölsäure nachgewiesen wurden. Weitere Untersuchungen von Szentmihalyi et al. (2002) oder Nowak (2005) zeigen ähnliche Verteilungen. Abweichungen sind vermutlich zurückzuführen auf Erntezeitpunkt, unterschiedliche Wachstumsbedingungen, wie die Sonneneinstrahlung im Erntejahr, Niederschlagsmenge, Düngung und unterschiedliche Mineralstoffverfügbarkeit im Boden.

Tab. 6: Fettsäurezusammensetzung des Hagebuttenkernöls (*Rosa canina*)

	C16:0 (%)	C18:0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	C18:3 (%)	C20:0 (%)	$\omega 6 : \omega 3$
Hagebuttenkernöl; umgeestert mit TMSH	4,13 $\pm$ 0,19	2,77 $\pm$ 0,30	16,53 $\pm$ 0,07	54,68 $\pm$ 0,18	20,85 $\pm$ 0,23	1,05 $\pm$ 0,01	2,6 : 1
Hagebuttenkernöl; umgeestert mit TMSH; Kaltextraktion	3,94	2,71	16,42	54,70	21,18	1,05	2,6 : 1
Hagebuttenkernöl; umgeestert mit BF3	4,26 $\pm$ 0,09	2,85 $\pm$ 0,03	16,79 $\pm$ 0,02	54,69 $\pm$ 0,11	20,35 $\pm$ 0,09	1,06 $\pm$ 0,00	2,7 : 1

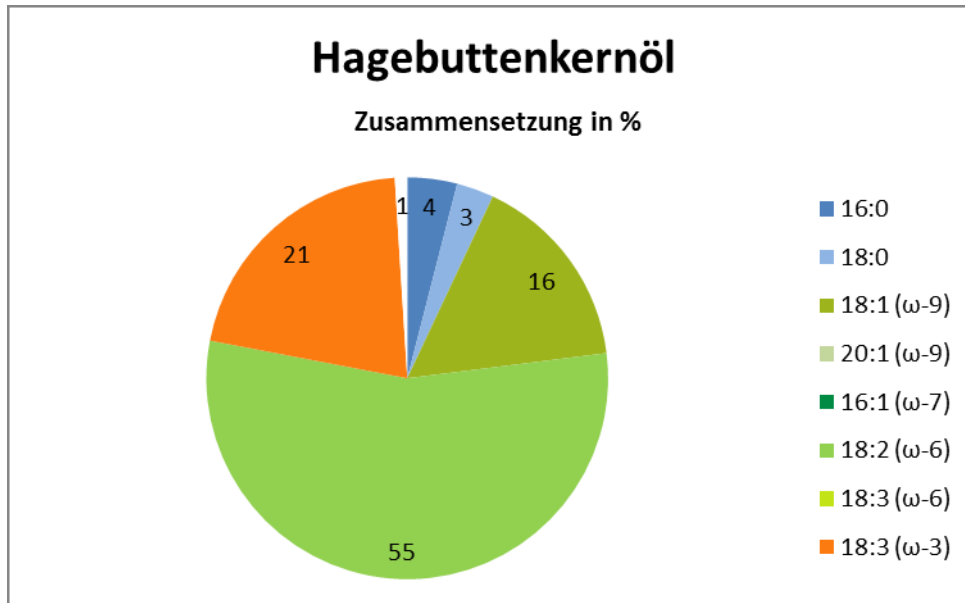


Abb 16: Fettsäuremustersverteilung von Hagebuttenkernöl

Das Verhältnis der Omega-6- zu Omega-3-Fettsäuren liegt heute in Deutschland bei etwa 8:1 bis 15:1 (Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., 2017). Als wünschenswert gilt ein Wert von 5:1. Das Omega-6- zu Omega-3-Verhältnis der untersuchten Hagebuttenkernöle betrug 2,7:1. Es wurde wissenschaftlich nachgewiesen, dass ein Verhältnis von 2 bis 3:1 von Omega-6- zu Omega-3-Fettsäuren Entzündungen bei rheumaähnlicher Arthritis unterdrücken (Sharma et al., 2012). Epidemiologische Studien lassen darauf schließen, dass ein Verhältnis von 2 bis 1:1 von Omega-6 zu Omega-3 positive Effekte gegen die Entstehung von Brustkrebs und Dickdarmkrebs hat. (Artemis und Leslie, 2003). Somit besitzt das Hagebuttenkernöl eine große ernährungsphysiologische Bedeutung als reiche Quelle mehrfach ungesättigter Fettsäuren mit gutem Omega-6- zu Omega-3-Verhältnis.

Um den als Methylester angegebenen Massenanteil der Komponente i in g/100 g Methylester angeben zu können, war es zuvor erforderlich die einzelnen Korrekturfaktoren der Komponenten zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden Standardreferenzgemisch 1 (Anlage 10) und Standardreferenzgemisch 2 (Anlage 11) unter den gleichen chromatographischen Bedingungen wie sämtliche Untersuchungsproben in den Gaschromatographen eingespritzt und die Korrekturfaktoren entsprechend L 13.00-26 Amtliche Sammlung § 64 LFGB Punkt 6.2 Quantitative Analyse mit folgender Gleichung ermittelt:

$$K_i = \frac{m_i \cdot \sum A}{A_i \cdot \sum m} \quad (49)$$

Hierin bedeuten:

$m_i$  die Masse der Komponente i im Referenzgemisch

$\sum m$  die Gesamtheit der Massen der verschiedenen Komponenten im Referenzgemisch

$A_i$  Die Fläche unter dem Peak, das der Komponente i entspricht

$\sum A$  die Summe der Flächen unter allen Peaks

Diese Korrekturfaktoren bezieht man üblicherweise auf  $K_{C16}$ , sodass sich folgende relativen Korrekturfaktoren ergeben haben:

Tab. 7: Relative Korrekturfaktoren der nachgewiesenen Fettsäuren

<b>relativer Korrekturfaktor K'</b>	
<b>K' C16:0</b>	1,000
<b>K' C17:0</b>	0,995
<b>K' C18:0</b>	0,991
<b>K' C18:1</b>	0,990
<b>K' C18:2</b>	1,092
<b>K' C18:3</b>	1,198
<b>K' C20:0</b>	0,989
<b>K' C20:1</b>	0,999



Nun lässt sich der als Methylester angegebene Massenanteil der Komponente i in g/100 g wie folgt errechnen:

$$\frac{m_s \cdot K'_i \cdot A_i}{m \cdot K'_s \cdot A_s} \cdot 100 \quad (50)$$

Hierin bedeuten:

- $A_i$  Fläche unter dem Peak, das der Komponente i entspricht
- $A_s$  Fläche unter dem Peak, das dem internen Standard entspricht
- $K'_i$  Korrekturfaktor für die Komponente i (bezogen auf  $K_{C16}$ )
- $K'_s$  Korrekturfaktor für den internen Standard (bezogen auf  $K_{C16}$ )
- $m$  Masse der Einwaage in mg
- $m_s$  Masse des internen Standards in mg

Die Ergebnisse sind mit einer Dezimalstelle anzugeben und führten zu folgenden Massenanteilen:

Tab. 8: Massenanteile in g/100 g Methylester der untersuchten Proben

Methyl- ester	Massenanteil der Methylester in g/100g im Kornelkirschkernelöl der Sorte "Schönbrunner Gourmet Dirndl"	Massenanteil der Methylester in g/100g im Kornelkirschkernelöl der Sorte "Jolico"	Massenanteil der Methylester in g/100g im Hagebutterkernöl ( <i>Rosa canina</i> )
C16:0	7,6	7,7	4,4
C18:0	1,8	1,7	2,9
C18:1	16,8	17,1	17,5
C18:2	74,4	72,8	63,9
C18:3	1,8	1,6	26,7
C20:0	0,5	0,4	1,1
C20:1	0,6	0,6	-

Aus den Werten in Tabelle 7 wird ersichtlich, dass die relativen Korrekturfaktoren  $K'_{18:2}$  und  $K'_{18:3}$  mit 1,092 bzw. 1,198 deutlich von 1,000 abweichen. Bei dem GLC-10 FAME Mix (Produktnummer 1891 – 1AMP) der Firma Sigma Aldrich (Anlage 10) hätten die 5 enthaltenen Komponenten allesamt 20 % ausmachen sollen und somit im Chromatogramm gleich große Peakflächen erzeugen müssen. Standardreferenzgemisch 1 wurde 5 mal eingespritzt und jedes Mal waren die Peakflächen von C18:2 und C18:3 kleiner, als die der anderen drei Komponenten des Mixes. Da von einer falschen Zusammensetzung bei der Herstellung durch Sigma Aldrich nicht auszugehen ist, muss vermutet werden, dass es bei der ausgewählten Methode doch zu Oxidationsverlusten der oxidationsanfälligen Komponenten C18:2 und C18:3 kommen kann.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist die manuelle Injektion in den Gaschromatographen. Wird beispielsweise unsauber injiziert oder mehrmals ein größeres Volumen als das vorgegebene Volumen von 1,0 µl injiziert, kann es bereits zu erheblichen Abweichungen kommen. Für zukünftige Untersuchungen wird daher vorgeschlagen, Gaschromatographen mit automatischen Probengebern zu verwenden, um diese menschliche Fehlerquelle ausschließen zu können.

Mit Anlage 12 (Quelle: DGF-Einheitmethoden C-VI 10a (00) Seite 13) lassen sich die in Tabelle 8 angegebenen Massenanteile der Methylester über Umrechnungsfaktoren wieder in die Gewichtsprozent der freien Fettsäuren umrechnen.

Durch Multiplikation mit den dort angegebenen Umrechnungsfaktoren ergibt sich zum Beispiel, dass in 100 g Kornelkirschkernelöl der Sorte „Schönbrunner Gourmet Dirndl“ 7,2 g Palmitinsäure (C16:0), 1,7 g Stearinsäure (C18:0), 16,1 g Ölsäure (C18:1), 70,9 g Linolsäure (C18:2), 1,7 g  $\alpha$ -Linolensäure (C18:3), 0,5 g Arachinsäure (C20:0) und 0,5 g Eicosensäure (C20:1) enthalten sind.

Allgemein lässt sich für die erhaltenen Chromatogramme (Anlage 3 – 11) feststellen, dass eine saubere Auftrennung der Komponenten erfolgt ist. Tailing oder Fronting sind nicht erkennbar. Bei zwei benachbarten Peaks erfolgte stets Basislinientrennung, die chromatographische Auftrennung war demnach optimal. Die Strömungsgeschwindigkeit von 22 cm/sec des Trägergases war gut gewählt, was an den schmalen Peaks zu erkennen ist, die auf eine geringe Längsdiffusion hinweisen. (vgl. hierzu Gleichung (44), S. 38)

## 6 Zusammenfassung

Nach den Untersuchungen sollte eine Abschätzung erfolgen, ob es sich aus betriebswirtschaftlicher Sicht lohnt, das Öl aus den untersuchten Kernen herauszuextrahieren bzw. herauszupressen.

Für Kornelkirschen ist dies klar zu verneinen. Der Ölgehalt ist mit ca. 5 % zu gering, als dass der Aufwand einer Heißextraktion sich lohnen würde. Auch Pressen ist aufgrund der sehr harten Struktur der Steine keine Alternative. Auch das Omega-6- zu Omega-3-Verhältnis von 48:1 entspricht nicht den ernährungsphysiologischen Empfehlungen der DGV. Stattdessen kann man die Kerne, so wie Friedrich G. es in seinem Buch „Seltenes Kern-, Stein- und Beerenobst (1989) empfiehlt, zu einfachen Rosenkränzen verarbeiten oder Wärmekissen damit füllen. Denkbar wäre auch ein Verheizen der Kerne in einem Biomassebrenner. Auf diese Weise könnten sich Konfitüren- oder Likörhersteller, die Kornelkirschen verarbeiten, die Abfallentsorgung sparen oder gegebenenfalls sogar selber damit heizen.

Auch bei Hagebuttenkernen ist Pressen aufgrund des geringen Ölgehalts von 8,0 Gewichtsprozent keine wirtschaftliche Extraktionsmethode (Szentmihailyi, 2002). Eine Heißextraktion könnte sich hier aber lohnen, da das Öl ein gutes Omega-6- zu Omega-3-Verhältnis von 2,6 : 1 aufweist. Hagebuttenkerne werden heutzutage meistens zu Hagebuttenpulver verarbeitet. Dabei werden die Hagebutten im Ganzen nach der Ernte tiefgefroren, anschließend schonend getrocknet und vermahlen. Die reizenden Haare werden entfernt. Bei der Verarbeitung zu Pulver sollte die Temperatur während des gesamten Produktionsprozesses jedoch nie über 40 °C steigen, um die wertgebenden Inhaltsstoffe zu erhalten. Verwendet wird das Pulver in Nahrungsergänzungsmitteln zur Behandlung von Arthritis, da es schmerzlindernde, entzündungshemmende und antioxidative Eigenschaften aufweist.

Der Großanbau von Wildrosen-Arten zur Gewinnung von Hagebutten ist in Deutschland vorerst kaum zu empfehlen, weil die Ernte der Früchte noch nicht mechanisierbar ist und einen sehr großen Aufwand an Handarbeit erfordert. Mit Lösung der Probleme der mechanischen Ernte könnte sich die Lage jedoch grundlegend verändern. Für Kleinbetriebe mit kleinen Produktionschargen kann der Anbau aber durchaus lukrativ sein. Will man Rosen kommerziell anbauen, um hohe Vitamin-C-Gehalte zu erreichen, sollte man auf andere Rosenarten wie z. B. *Rosa pendulina* var. *oxyodon* zurückgreifen (Stoll, 1986).

## 7 Literaturverzeichnis

- Agilent Technologies, Inc.: Auswahlhilfe für Agilent J&W GC-Säulen, Internetveröffentlichung [<https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/Public/5990-5488DEE.pdf>], abgerufen am 31.03.2017
- Artemis P., Leslie G.: Omega-6/Omega-3 essential fatty acid ratio: The scientific evidence. Center for genetics, nutrition and health. Washington D.C., 2003
- Bailey, A. V., Harris, J.A., Skau, E. L.: Solubilities of some normal saturated and unsaturated long-chain fatty acid methyl esters in acetone, n-hexane, toluene, and 1,2-dichloroethane. J. Chem. Eng. Data, 1970, Vol. 15 (4), pp 583–585
- Bakirtzi, Ch., Tsatalas, Ph., Spanakis, M., Kokkalou, E.: GC-MS Analysis of Volatile Constituents of *Cornus mas* Fruits and Pulp. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2013, Vol. 16, Issue 2
- Barton, A.: Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters, Second Edition. CRC Press Inc.: Boca Raton, 1991
- Batista, M. M., Guirardello, R., Krähenbühl, M. A.: Determination of the Hansen Solubility Parameters of Vegetable Oils, Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2015, Vol. 92 (1), pp 95-109
- Bijelic, S. M., Golosin, B. R., Tinic Todorovic, J. I., Cerovic, S. B., Popovic, B. M.: Physicochemical Fruit Characteristics of Cornelian Cherry (*Cornus mas* L.) Genotypes from Serbia. HortScience, 2011, Vol. 46, Iss. 6, pp 849-853
- Brindza, P., Klimenko, S.V., Grigorieva O., Brindza J., Toth D.: Biological and Commercial characteristics of Cornelian Cherry (*Cornus mas* L.) Population in the Gemer Region of Slovakia. In: International Symposium on Pomegranate and Minor Mediterranean Fruits vol. 818 (pp. 85 – 93)
- Bronstein, I., Semendjajew, K.: Taschenbuch der Mathematik, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1977
- Brumme, H., Gladis, Th.: Vorarbeiten zur Inventarisierung pflanzengenetischer Ressourcen in Deutschland: Die Wildrosen (Gattung *Rosa* L.) im Europa-Rosarium Sangerhausen, nach ihrer Verwandtschaft geordnet, Internetveröffentlichung [<http://europa-rosarium.de/fileadmin/files/gendatenbank/Wirowerz-2007-08-23.pdf>], abgerufen am 13.04.2017
- Christie, W. W., Advances in Lipid Methodology – Two. The Oily Press: Dundee, 1993
- Christie, W. W., Han, X.: Lipid Analysis, (Fourth Edition). The Oily Press: Bridgwater, 2010
- Christie, W. W.: The Analysis of Fatty Acids, Internetveröffentlichung [<http://lipidlibrary.aocs.org/Analysis/content.cfm?ItemNumber=39230>], abgerufen 31.03.2017

- Demir, N., Yildiz, O., Alpaslan, M., Hayaloglu, A.A.: Evaluation of volatiles, phenolic compounds and antioxidant activities of rose hip (*Rosa L.*) fruits in Turkey. *LWT – Food Science and Technology*, 2014, Vol. 57, pp 126-133
- Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V.: trans-Fettsäuren und ihr Einfluss auf die Gesundheit, Internetveröffentlichung [<https://www.dge.de/wissenschaft/weitere-publikationen/fachinformationen/trans-fettsaeuren/>], abgerufen am 22.04.2017
- Dinda, B., Kyriakopoulos, M., Dinda, S., Zoumpourlis, V., Thomaidis, N. S., Velegraki, A., Markopoulos, Ch., Dinda, M.: *Cornus mas L.* (cornelian cherry), an important European and Asian traditional food and medicine: Ethnomedicine, phytochemistry and pharmacology for its commercial utilization in drug industry. *J. of Ethnopharmacology*, 2016, Vol. 193, pp 670-690
- De La Pena-Gil, A., Toro-Vazquez, J. F., Rogers, M. A.: Simplifying Hansen Solubility Parameters for Complex Edible Fats and Oils. *Food Biophysics*, 2016, Vol. 11, pp 283-291
- Doetsch, G.: Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation, Zweite Auflage. Verlag R. Oldenbourg: München, 1961
- Eder, K.: Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters. *J Chromatogr B Biomed Appl*, 1995, Vol. 671 (1-2), pp 113-131
- Efstathiou, C. E.: Countercurrent Extraction - Craig Apparatus. Internetveröffentlichung [[http://195.134.76.37/applets/AppletCraig/App1\\_Craig2.html](http://195.134.76.37/applets/AppletCraig/App1_Craig2.html)], abgerufen 31.03.2017
- Ercisli, S.: Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa spp.*) species. *J. Food Chemistry*, 2007, Vol. 104, pp 1379-1384
- Ercisli, S., Orhan, E., Esitken, A.: Fatty acid composition of *rosa* species seeds in Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, 2007, Vol. 43 (5), pp 605-606
- Ettre, L., Hinshaw, J., Rohrschneider, L.: Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie. Hüthig Verlag: Heidelberg, 1996
- Friedrich, G.; Schuricht, W.: Seltenes Kern-, Stein- und Beerenobst. 1. Auflage. Neumann-Neudamm Verlag: Leipzig, 1989
- Frontier Laboratories Ltd.: Notes on Reactive Pyrolysis of Fatty acids using Trimethylsulfonium hydroxide. Internetveröffentlichung [<http://www.frontier-lab.com/techinfo/technote/pdf/PYA2-023E.pdf>], abgerufen 14.06.2017
- Gericke, K.-H.: Diffusion: Das 2. Fick'sche Gesetz, Internetveröffentlichung [[http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap\\_0/Diffusion\\_2.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_0/Diffusion_2.htm)], abgerufen 26.05.2017
- Gniazdowski, Z., Kowalski, P.: Modelling of gas sample behaviour in gas chromatography column, Internetveröffentlichung [<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1605/1605.09324.pdf>], abgerufen 31.03.2017

- Hänsel, R., Sticher, O. (Hrsg.): *Pharmakognosie – Phytopharmazie*, 8. überarbeitete und aktualisierte Auflage, Springer Medizin Verlag: Heidelberg, 2007
- Hansen, Ch. M.: *Hansen Solubility Parameters A User's Handbook*, Second Edition. CRC Press: Boca Raton, FL, 2007
- Heftmann, E. (Hrsg.): *Chromatography* 6<sup>th</sup> edition. *Journal of Chromatography Library*, Vol. 69A, Elsevier B.V.: Amsterdam, 2004
- Heimann, W.: *Fette und Lipide (Lipids)*. Springer-Verlag: Berlin – Heidelberg, 1969
- Henker, H.: *Rosa*. In: Hans. J. Conert et al. (Hrsg.): *Gustav Hegi. Illustrierte Flora von Mitteleuropa. Band IV, Teil 2C. Spermatophyta: Angiospermae: Dicotyledones 2(4). Rosaceae (Rosengewächse)*. 2. Auflage. Parey-Verlag: Berlin, 2003, pp 10-11
- Hilal, S. H., Karickhoff, S. W., Carreira, L. A.: *Prediction of the Solubility, Activity Coefficient and Liquid/Liquid Partition Coefficient of Organic Compounds*, *QSAR Comb. Sci.*, 2004, Vol. 23, pp 709-720
- Jönsson, J. A.: *Chromatographic Theory and Basic Principles*, Marcel Dekker, Inc.: New York and Basel, 1987
- Kerschbaumer, S., Hestermann, S., Müller, S.: *Gartenjournal.net, Internetauftritt* [<http://www.gartenjournal.net/kornelkirsche-krankheiten>], abgerufen am 16.04.2017
- Kleinz, N.: *Ur-Obst*. 1. Auflage. Leopold Stocker Verlag: Graz, 2016
- Kromidas, S., Kuss, H.-J. (Hrsg.): *Chromatogramme richtig integrieren und bewerten Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Weinheim, 2008
- Krosniak, M., Gastol, M., Szalkowski, M., Zagrodski, P., Derwisz, M.: *Cornelian cherry (cornus MAS L.) juices as a source of minerals in human diet*. *J. Toxicol. Environ. Health A.*, 2010, Vol. 73, Iss. 17-18, pp 1155 – 1158
- Landmann, L.: *Die Permeabilitätsbarriere der Haut. Pharmazie in unserer Zeit*, 1991, Vol. 20, Iss. 4, pp 155-163
- Lautenschläger, H.: *Fettstoffe – Die Basis der Hautpflege. Kosmetische Praxis*, 2003, Vol. 6, pp 6-8
- Lieken, J.: *Einfluss von hydrophilen und lipophilen Vehikeln auf die Wirkstoffpenetration durch die Haut. Inaugural-Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*, 2003
- Lin, M.-H., Khnykin, D.: *Fatty acid transporters in skin development, function and disease*. *Biochim. Biophys. Acta*, 2014, Vol. 1841, Iss. 3, pp 362-368
- Maintal Konfitüren GmbH, Haßfurt/Main. Internetauftritt, [<http://maintal-konfitueren.de/newsundpresse/presse/maintal-in-den-medien/maintal-in-den-medien->

- details/2f37f5df5ea3420911c869a159e08c2f/?tx\_ttnews%5Btt\_news%5D=255],  
abgerufen am 15.04.2017
- Matissek, R., Steiner, G., Fischer, M.: Lebensmittelanalytik – Springer-Lehrbuch, 5. Auflage. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2014
- Meyer, M.: <http://chemieplanet.org/wiki/Fetts%C3%A4ureverteilung> , 31.12.2013, abgerufen 18.06.2017
- Neubert, R. H. H., Wepf, R.: Stratum corneum: Struktur und Morphologie einer Barriere. Pharmazeutische Zeitung online, Ausgabe 17/2007, [<http://www.pharmazeutische-zeitung.de/index.php?id=2957>], abgerufen am 07.05.2017
- Norm DIN EN ISO 659:2009-11 Ölsamen – Bestimmung des Ölgehaltes (Referenzverfahren). Beuth-Verlag: Berlin, 2009
- Norm DIN EN ISO 12966-1:2015-10 Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Gaschromatographie von Fettsäuremethylestern – Teil 1: Leitfaden für die moderne Gaschromatographie von Fettsäuremethylestern. Beuth-Verlag: Berlin, 2015
- Norm DIN EN ISO 12966-4:2015-11 Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Gaschromatographie von Fettsäuremethylestern – Teil 4: Bestimmung mittels Kapillargaschromatographie. Beuth-Verlag: Berlin, 2015
- Norm DIN EN ISO 17059:2009-11 Ölsamen – Extraktion von Öl und Herstellung von Methylester aus den Fettsäuren der Triglyceride für die Analyse durch Gaschromatographie (Schnellverfahren). Beuth-Verlag: Berlin, 2009
- Novak, R.: Fatty acid composition in fruits of wild rose species. Acta Societatis Botanicorum Poloniae 2005, Vol. 74 (3), pp 229-235
- Özcan, M.: Nutrient Composition of Rose (*Rosa canina* L.) Seed and Oils. Journ. Med. Food 2002, Vol. 5 (3)
- Pojjanapornpun, S., Aryasuk, K., Supathra, L., Krisnangkura, K.: Gibbs energy additivity approaches to QSRR in generating gas chromatographic retention time for identification of fatty acid methyl ester. Anal Bioanal Chem. 2017, Vol. 409 (11), pp 2777-2789
- Reichardt, Chr.: Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, 2. Auflage. Verlag Chemie GmbH: Weinheim/Bergstr., 1973
- Ritz, Ch., Evolution von Hundsrosen (*Rosa* L. sect. *Caninae* (DC.) Ser.), Dissertation. Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2005
- Said, A. S.: Theory and Mathematics of Chromatography. Dr. Alfred Hüthig Verlag: Heidelberg, 1981
- Sattler, K.: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate; Dritte, überarbeitete und erweiterte Auflage. John Wiley and Sons: New York, 2012

- Schlack, D.: Website der Gartengruen-24 floranza GmbH, Internetveröffentlichung [<https://www.gartengruen-24.de/rosen/wildrosen-heckenrosen>], abgerufen 13.04.2017
- Sharma, B., Singh, B., Dhyani, D., Verma, P. K., Karthigeyan, S.: Fatty acid composition of wild growing rose species. *Journ. Med. Plants Res.* 2012, Vol. 6 (6), pp 1046-1049
- Sperl, I.: Wildobst – Schlehe Hagebutte und Co. für meinen Garten. 1. Auflage. Ulmer Verlag: Stuttgart, 2016
- Stoll, K., Gremminger, U.: Besondere Obstarten. Ulmer Verlag: Stuttgart, 1986
- Szentmihalyi, K., Vinkler, P., Lakatos, B., Illes, V., Then, M.: Rose hip (*Rosa canina* L.) oil obtained from waste hip seeds by different extraction methods. *Bioresource Technology*, 2002, Vol. 82 (2), pp 195-201
- Tesevic, V., Nikicevic, N., Milosavljevic, S., Bajic, D., Vajs, V., Vuckovic, I., Vujisic, L., Dordevic, I., Stankovic, M., Velickovic, M.: Characterisation of volatile compounds of „Drenja“, an alcoholic beverage obtained from the fruits of cornelian cherry. *J. Serb. Chem. Soc.* 2009, Vol. 74 (2), pp 117-128
- Torres, A. G., Trugo N. M. F., Trugo, L. C.: Mathematical Method for the Prediction of Retention Times of Fatty Acid Methyl Esters in Temperature-Programmed Capillary Gas Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 2002, Vol. 50, pp 4156-4163
- Verordnung (EG) Nr. 440/2008 DER KOMMISSION vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe [<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:32008R0440&from=DE>], abgerufen 31.03.2017
- University of Wisconsin: Observations from Carandale farm, Internetveröffentlichung, 2013 [<http://uncommonfruit.cias.wisc.edu/>], abgerufen 17.04.2017
- Vidrih, R., Cejic, Z., Hribar, J.: Content of certain food components in flesh and stones of the cornelian cherry (*Cornus mas* L.) genotypes. *Croat. J. Food Sci. Technol.* 2012, Vol. 4 (1), pp 64-70
- Williams, D. L.: Solving the Solvent Substitution Puzzle, Internetveröffentlichung [<http://www.cemag.us/article/2013/09/solving-solvent-substitution-puzzle>], abgerufen 31.03.2017



Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	Seite
Abb. 1: Beispiel einer Fettsäure (Linolsäure) Quelle: eigene Darstellung	10
Abb. 2: Beispiel für eine Veresterung mit Glycerol Quelle: eigene Darstellung	10
Abb. 3: Fettsäureabbau durch $\beta$ -Oxidation  Quelle: <a href="http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/stoffwechsel/fette.vlu/Page/vsc/de/ch/8/bc/stoffwechsel/fett/fettsaeureabbau.vscml.html">http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/stoffwechsel/fette.vlu/Page/vsc/de/ch/8/bc/stoffwechsel/fett/fettsaeureabbau.vscml.html</a>	11
Abb. 4: Schematischer Aufbau der Lipiddoppelschicht einer Zellmembran und Beispiel für ein Phosphoglycerid  Quelle: eigene Darstellung	12
Abb. 5: Stofftransport durch die Haut und Bilayer im Stratum corneum  Quelle: eigene Darstellung	13
Abb. 6: Umwandlung von $\alpha$ -Linolensäure und Linolsäure im menschlichen Organismus  Quelle: eigene Darstellung	15
Abb. 7: Verbreitung der Kornelkirsche in Deutschland  Quelle: Bundesamt für Naturschutz (BfN), Internetveröffentlichung [ <a href="http://www.floraweb.de/webkarten/">http://www.floraweb.de/webkarten/</a> ], abgerufen am 13.04.2017	17
Abb. 8: Verbreitung der Hundsrose in Deutschland  Quelle: Bundesamt für Naturschutz (BfN), Internetveröffentlichung [ <a href="http://www.floraweb.de/webkarten/">http://www.floraweb.de/webkarten/</a> ], abgerufen am 13.04.2017	19

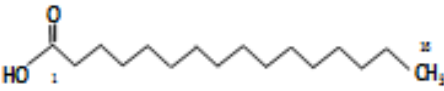
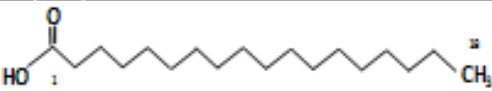
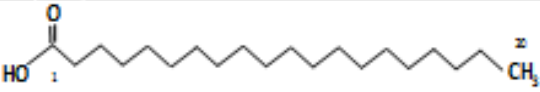
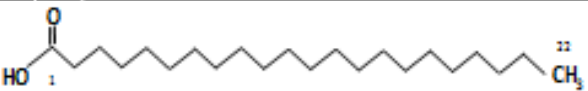
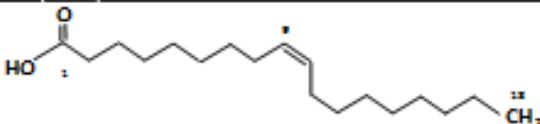
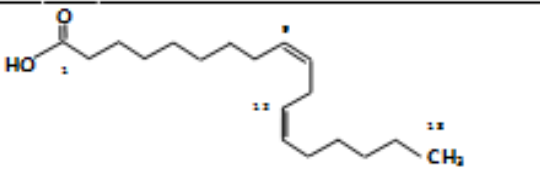
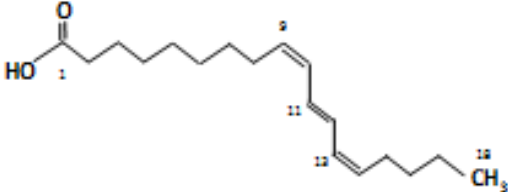
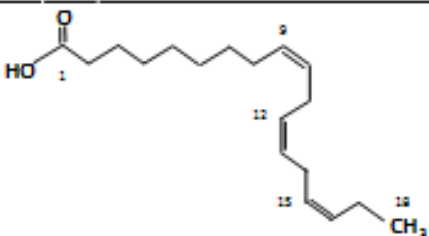
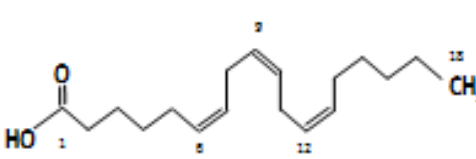
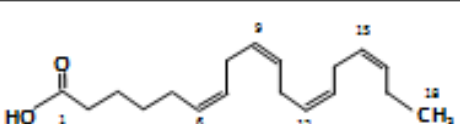
	<b>Seite</b>
Abb. 9: Soxhlet-Extraktor	21
Quelle: Internetauftritt Thomas Seilnacht, Rosenweg 7, CH-3007 Bern [ <a href="http://www.seilnacht.com/impress.html">http://www.seilnacht.com/impress.html</a> ], abgerufen 25.05.2017	
Abb.10: Schematische Darstellung zur Konzentration des Wertstoffs im Lösungsmittel	26
Quelle: eigene Darstellung	
Abb.11: BF <sub>3</sub> -katalysierte Methylierung von Triacylglycerolen	31
Quelle: Christie, W. W., Han, X.: Lipid Analysis, (Fourth Edition). The Oily Press: Bridgwater, 2010	
Abb. 12: BF <sub>3</sub> -katalysierte Methylierung von freien Fettsäuren	32
Quelle: Christie, W. W., Han, X.: Lipid Analysis, (Fourth Edition). The Oily Press: Bridgwater, 2010	
Abb 13: TMSH-katalysierte Methylierung von Triacylglycerolen	33
Quelle: Christie, W. W., Han, X.: Lipid Analysis, (Fourth Edition). The Oily Press: Bridgwater, 2010	
Abb 14: TMSH-katalysierte Methylierung von freien Fettsäuren	33
Quelle: Christie, W. W., Han, X.: Lipid Analysis, (Fourth Edition). The Oily Press: Bridgwater, 2010	
Abb 15: Fettsäuremusterverteilung von Kornelkirschkernelöl	47
Quelle: eigene Darstellung	
Abb 16: Fettsäuremusterverteilung von Hagebuttenkernelöl	48
Quelle: eigene Darstellung	

	<b>Seite</b>
Tab 1: Samenöle mit günstigem $\omega 6:\omega 3$ -Verhältnis	16
Tab. 2: Überblick über einige Inhaltsstoffe von Kornelkirschkernen Quellen: [1] Pantelidis et al., 2007; [2] Dinda et al., 2016; [3] Jayaprakasam et al., 2006; [4] Vidrih et al., 2012; [5] Dokoupil et al., 2012	18
Tab. 3: Überblick über einige Inhaltsstoffe von Hagebutten der Wildrose Quellen: [1] Ercisli, 2007; [2] Demir et al., 2014; [3] Szentmihailyi et al., 2002	20
Tab. 4: Hansen Solubility Parameter in MPa <sup>1/2</sup> Quellen: [1] De La Pena-Gil et al., 2016; [2] Barton, 1991	30
Tab. 5: Fettsäurezusammensetzung der untersuchten Kornelkirschkernsorten Quelle: eigene Darstellung	46
Tab.6: Fettsäurezusammensetzung des Hagebuttenkernöls ( <i>Rosa canina</i> ) Quelle: eigene Darstellung	47
Tab. 7: Relative Korrekturfaktoren der nachgewiesenen Fettsäuren Quelle: eigene Darstellung	49
Tab. 8: Massenanteile in g/100 g Methylester der untersuchten Proben	50

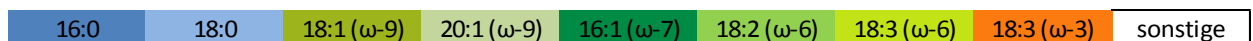
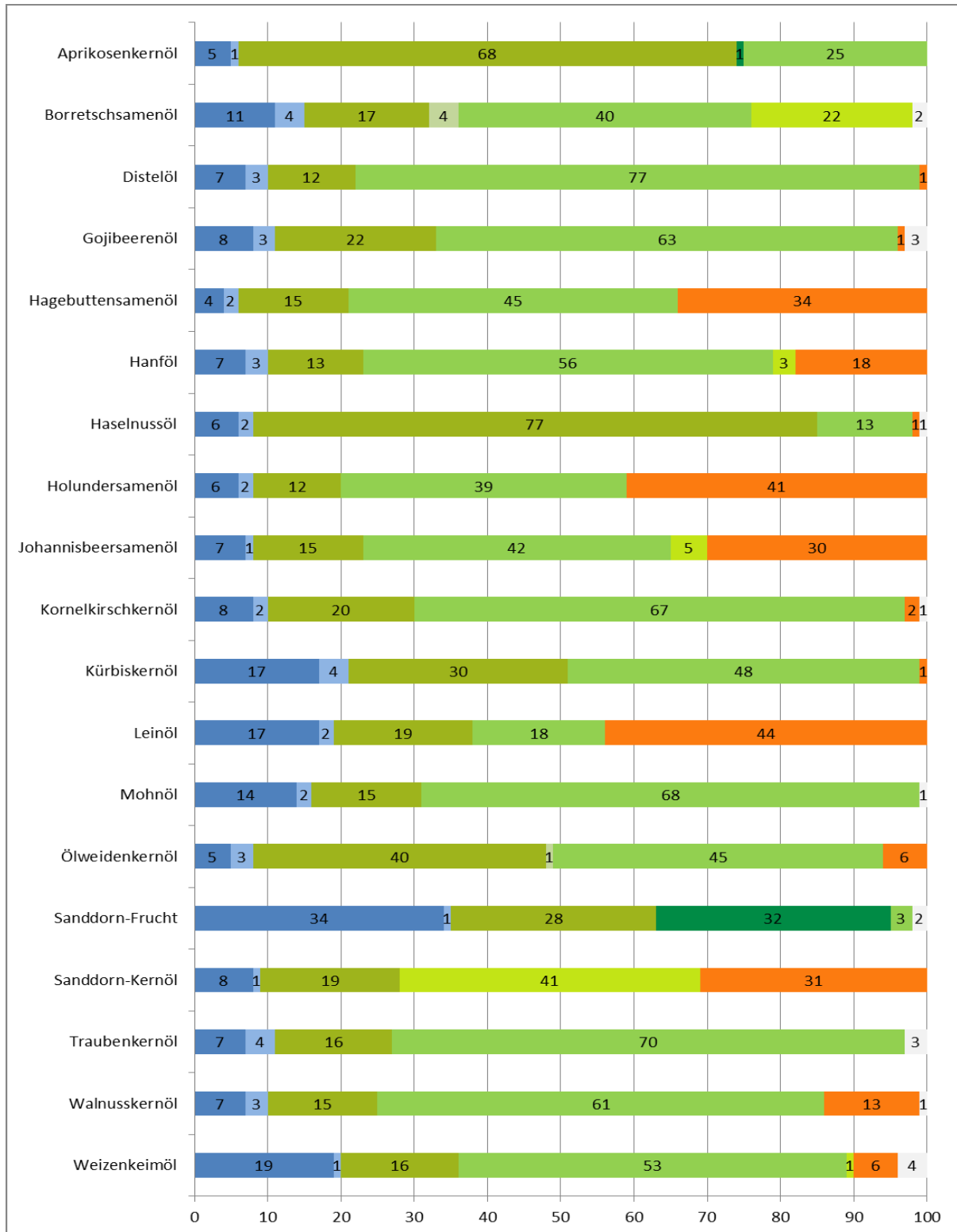
**Verzeichnis der Anlagen**

- Anlage 1: Übersicht über einige regelmäßig in Pflanzensamen zu findende Fettsäuren
- Anlage 2: Übersicht über gemittelte Fettsäurezusammensetzungen heimischer Samen und Wildfrüchte in Prozent
- Anlage 3: Chromatogramm Kornelkirschkernelöl Sorte „Schönbrunner Gourmet Dirndl“ umgeestert mit  $\text{BF}_3$
- Anlage 4: Chromatogramm Kornelkirschkernelöl Sorte „Schönbrunner Gourmet Dirndl“ umgeestert mit TMSH
- Anlage 5: Chromatogramm Kornelkirschkernelöl Sorte „Jolico“ umgeestert mit  $\text{BF}_3$
- Anlage 6: Chromatogramm Kornelkirschkernelöl Sorte „Jolico“ umgeestert mit TMSH
- Anlage 7: Chromatogramm Hagebuttenkernelöl (*Rosa canina*) umgeestert mit  $\text{BF}_3$
- Anlage 8: Chromatogramm Hagebuttenkernelöl (*Rosa canina*) umgeestert mit TMSH
- Anlage 9: Chromatogramm Hagebuttenkernelöl (*Rosa canina*) umgeestert mit TMSH (Kaltextraktion)
- Anlage 10: Chromatogramm Standardreferenzgemisch 1
- Anlage 11: Chromatogramm Standardreferenzgemisch 2
- Anlage 12: Faktoren zur Umrechnung der Gewichtsprocente von Fettsäuremethylestern in diejenigen freier Fettsäuren

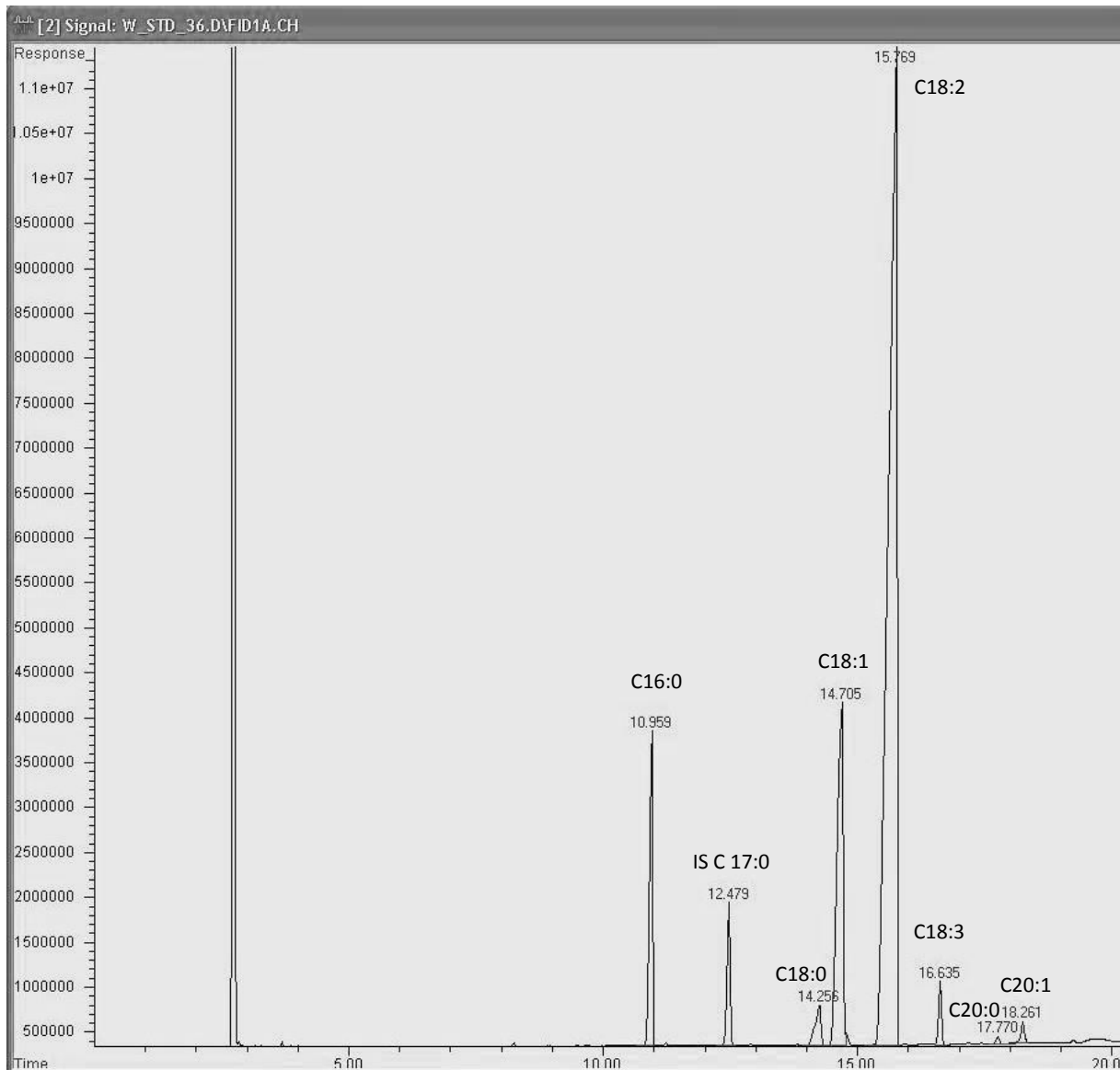
## Anlage 1: Übersicht über einige regelmäßig in Pflanzensamen zu findende Fettsäuren

Hexadecansäure			
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	16:0	
Schmelzpunkt: 61-64 °C	Siedepunkt: 351 °C		
Octadecansäure			
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	18:0	
Schmelzpunkt: 69 °C	Siedepunkt: 370 °C		
Eicosansäure			
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	20:0	
Schmelzpunkt: 75,5 °C	Siedepunkt: 328 °C		
Docosansäure			
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	22:0	
Schmelzpunkt: 72-80 °C	Siedepunkt: 270 °C		
(9Z)-Octadec-9-ensäure			
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	18:1 ( $\omega$ -9)	
Schmelzpunkt: 17 °C	Siedepunkt: 360 °C		
(9Z, 12Z)-Octadeca-9, 12-diensäure			
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	18:2 ( $\omega$ -6)	
Schmelzpunkt: -12 °C	Siedepunkt: 230 °C		
(9Z, 11E, 13Z)-Octadeca-9, 11, 13-triensäure			
Punicinsäure	$C_{18}H_{30}O_2$	18:3	
Schmelzpunkt: 43-44 °C	Siedepunkt: 379-402 °C		
(9Z, 12Z, 15Z)-Octadeca-9, 12, 15-triensäure			
$\alpha$ -Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	18:3 ( $\omega$ -3)	
Schmelzpunkt: -11 °C	Siedepunkt: 232 °C		
(6Z, 9Z, 12Z)-Octadeca-6, 9, 12-triensäure			
$\gamma$ -Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	18:3 ( $\omega$ -6)	
Schmelzpunkt: -10 °C	Siedepunkt: 230-232 °C		
(6Z, 9Z, 12Z, 15Z)-Octadeca-6, 9, 12, 15-tetraensäure			
Stearidonsäure	$C_{18}H_{30}O_2$	18:4 ( $\omega$ -3)	
Schmelzpunkt: -10 °C	Siedepunkt: 230-232 °C		

## Anlage 2: Überblick über gemittelte Fettsäurezusammensetzungen heimischer Samen und Wildfrüchte in Prozent



Anlage 3: Chromatogramm Kornelkirschkernöl Sorte „Schönbrunner Gourmet Dirndl“  
umgeestert mit  $\text{BF}_3$



Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule: DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke  
(Agilent Technologies)

Ofentemperatur: Starttemperatur 130 °C  
6,5 °C/min bis auf 170 °C  
2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten  
40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten

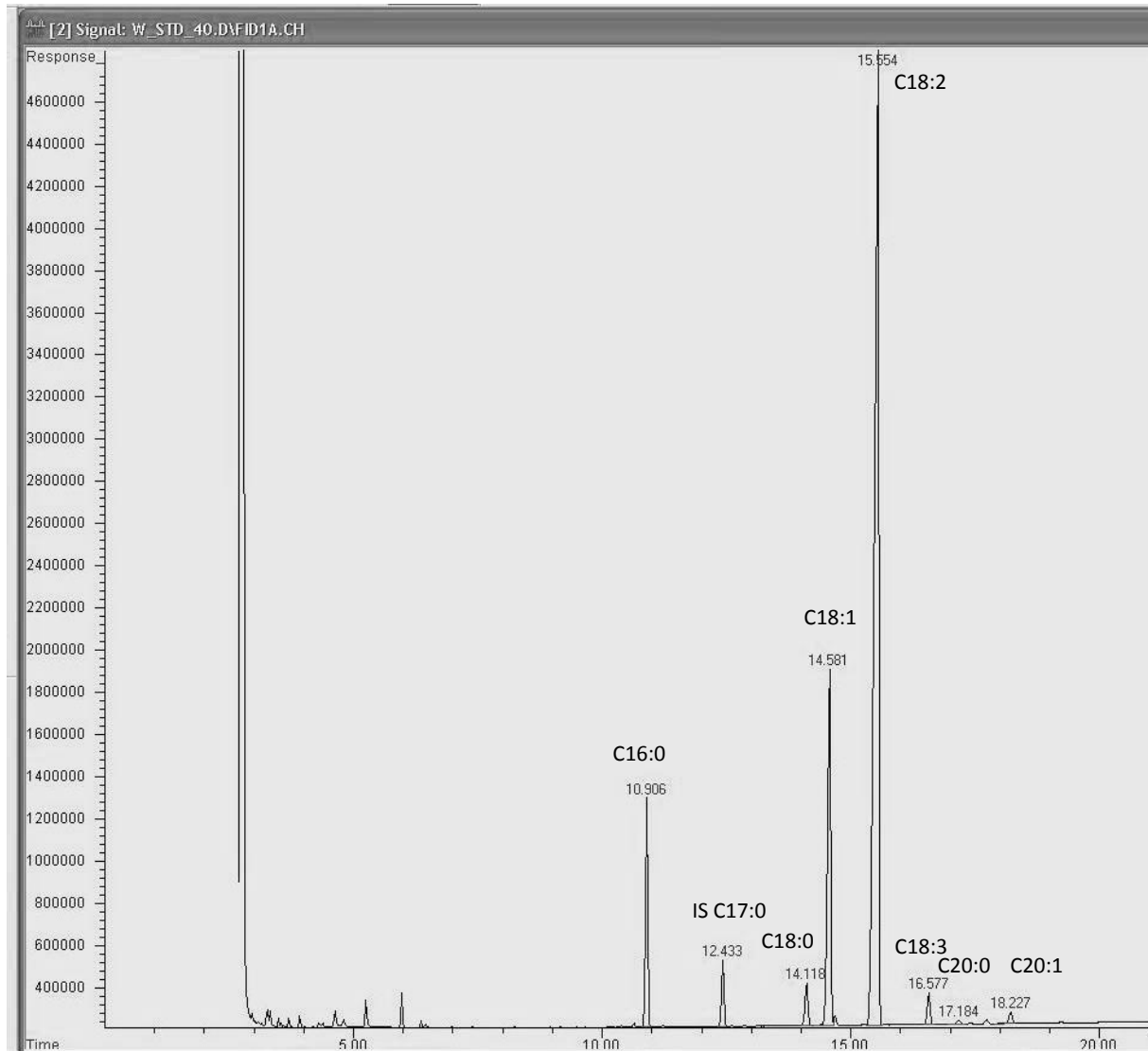
Injektor: 260 °C, Split 1:50

Detektor (FID): 250 °C

Trärgas: Stickstoff, 46,9 kPa

Injektionsvolumen: 1 µl

Anlage 4: Chromatogramm Kornelkirschkernöl Sorte „Schönbrunner Gourmet Dirndl“  
umgeestert mit TMSH

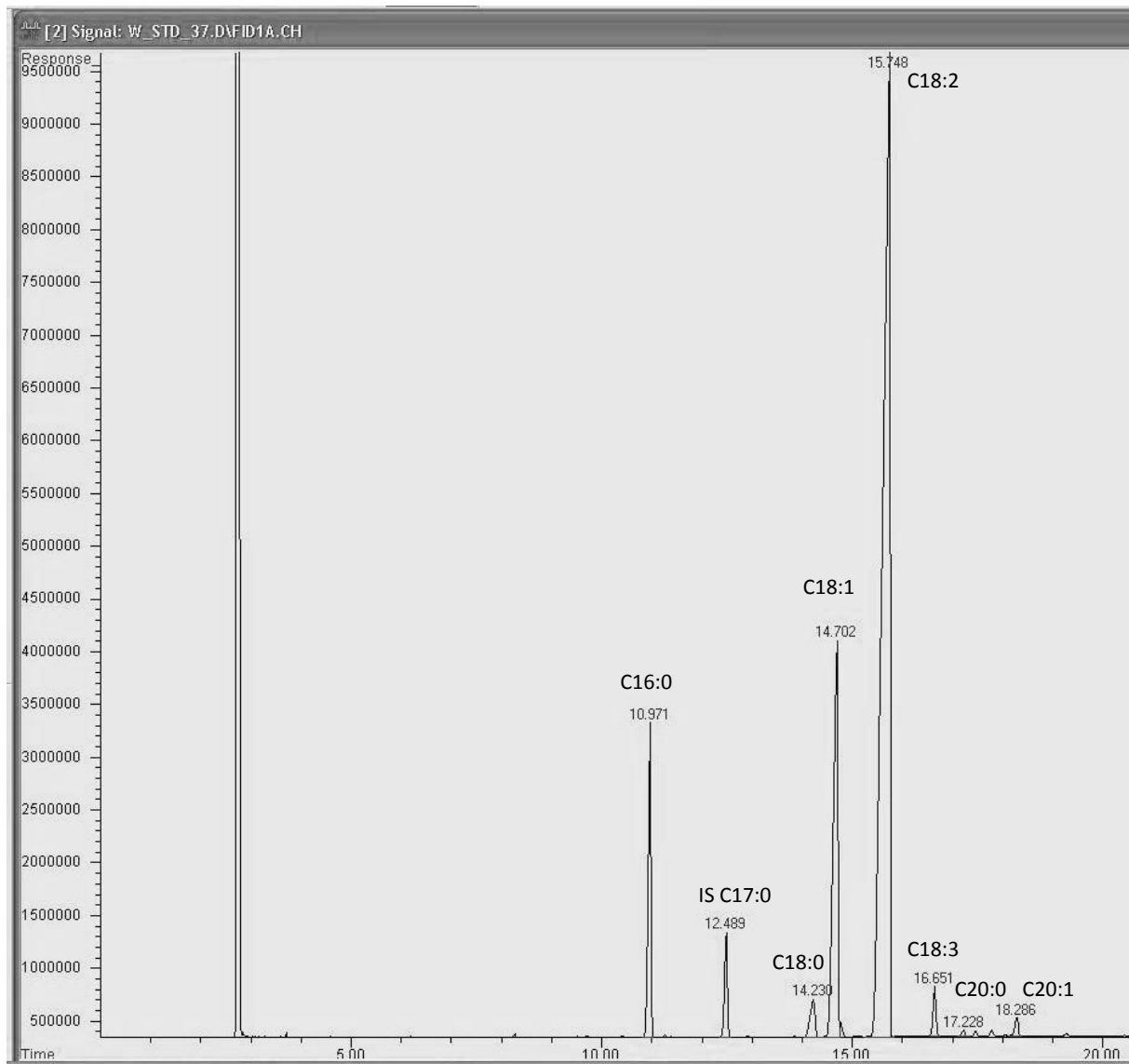


Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule: DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke (Agilent Technologies)  
 Ofentemperatur: Starttemperatur 130 °C  
 6,5 °C/min bis auf 170 °C  
 2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten  
 40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten  
 Injektor: 260 °C, Split 1:50  
 Detektor (FID): 250 °C  
 Trägergas: Stickstoff, 46,9 kPa  
 Injektionsvolumen: 1 µl



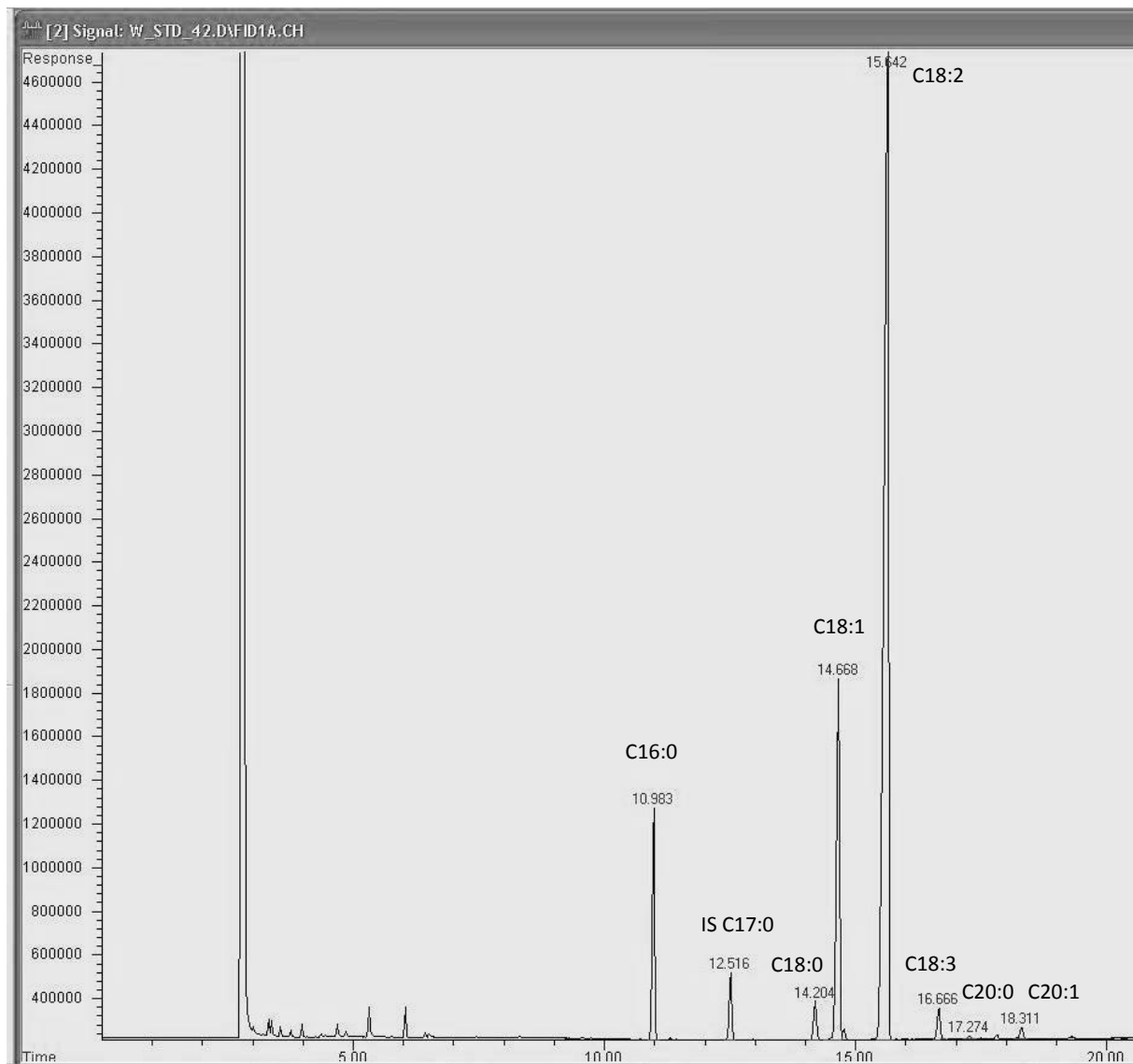
# Anlage 5: Chromatogramm Kornelkirschkernöl Sorte „Jolico“ umgeestert mit BF<sub>3</sub>



Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule:	DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke (Agilent Technologies)
Ofentemperatur:	Starttemperatur 130 °C 6,5 °C/min bis auf 170 °C 2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten 40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten
Injektor:	260 °C, Split 1:50
Detektor (FID):	250 °C
Trärgas:	Stickstoff, 46,9 kPa
Injektionsvolumen:	1 µl

# Anlage 6: Chromatogramm Kornelkirschkernöl Sorte „Jolico“ umgeestert mit TMSH



Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule: DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke (Agilent Technologies)

Ofentemperatur: Starttemperatur 130 °C  
6,5 °C/min bis auf 170 °C  
2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten  
40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten

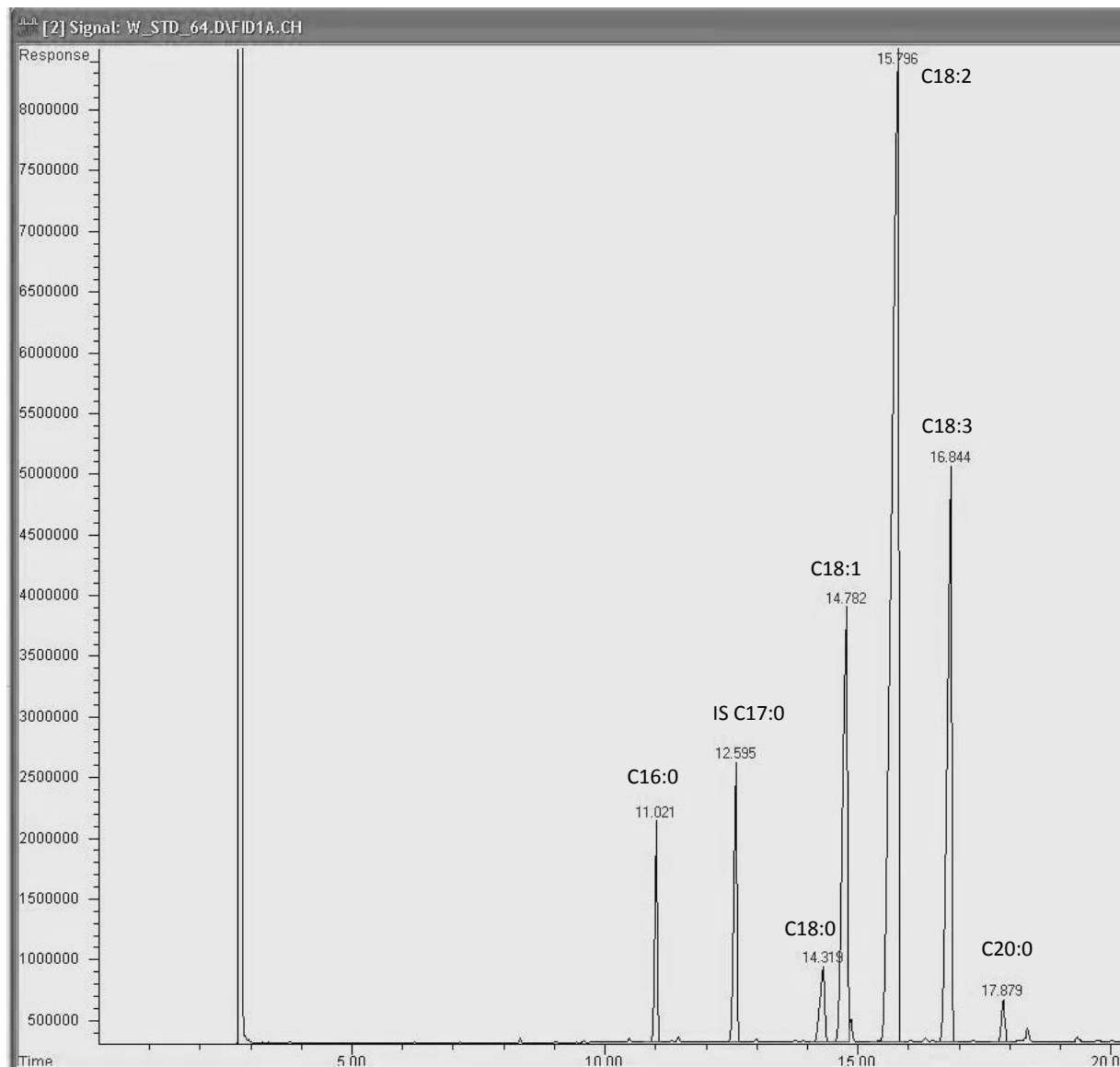
Injektor: 260 °C, Split 1:50

Detektor (FID): 250 °C

Trärgas: Stickstoff, 46,9 kPa

Injektionsvolumen: 1 µl

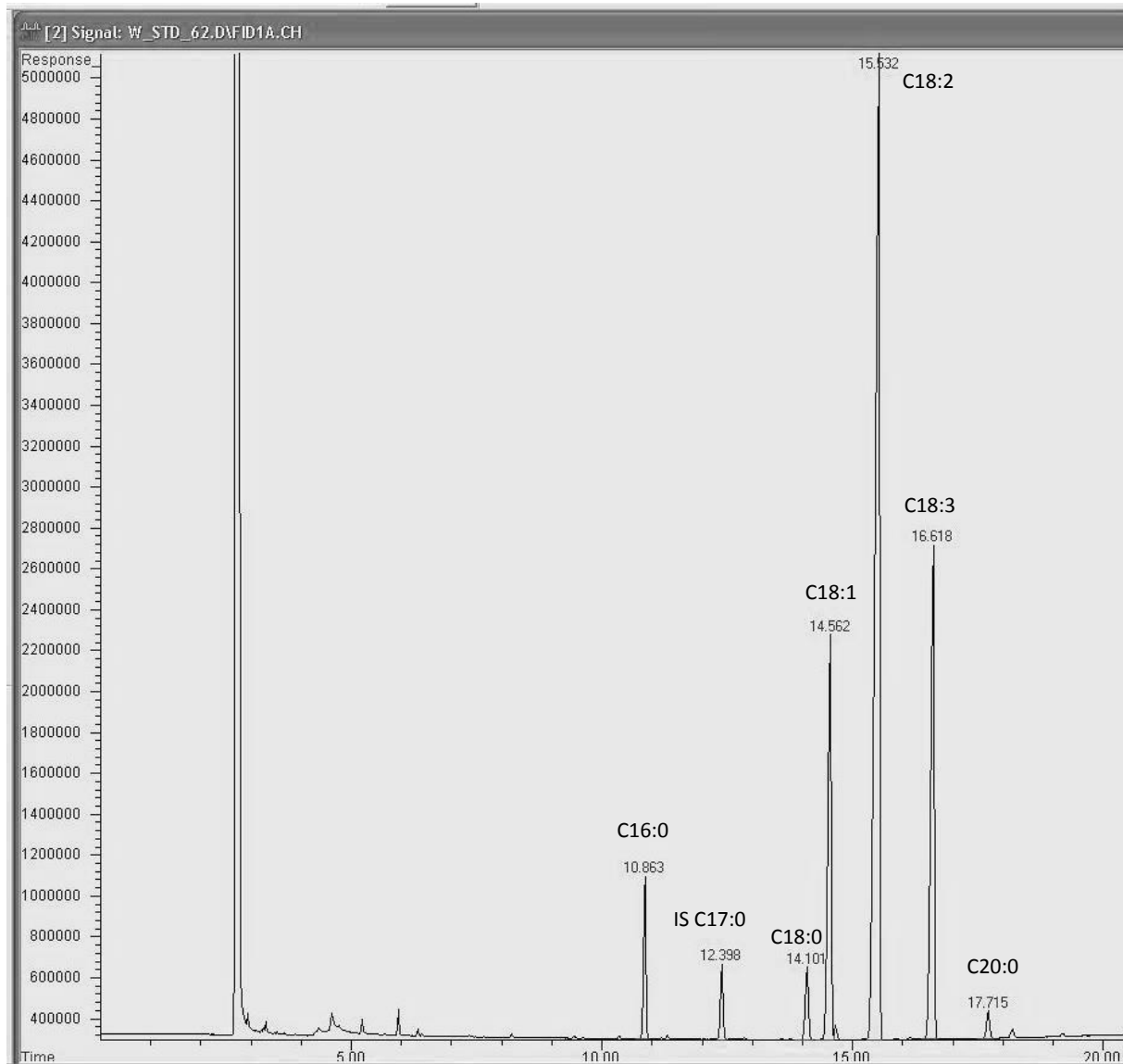
# Anlage 7: Chromatogramm Hagebutterkernöl (*Rosa canina*) umgeestert mit BF<sub>3</sub>



Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule:	DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke (Agilent Technologies)
Ofentemperatur:	Starttemperatur 130 °C 6,5 °C/min bis auf 170 °C 2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten 40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten
Injektor:	260 °C, Split 1:50
Detektor (FID):	250 °C
Trärgas:	Stickstoff, 46,9 kPa
Injektionsvolumen:	1 µl

# Anlage 8: Chromatogramm Hagebuttenkernöl (*Rosa canina*) umgeestert mit TMSH



Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule: DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke (Agilent Technologies)

Ofentemperatur: Starttemperatur 130 °C  
6,5 °C/min bis auf 170 °C  
2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten  
40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten

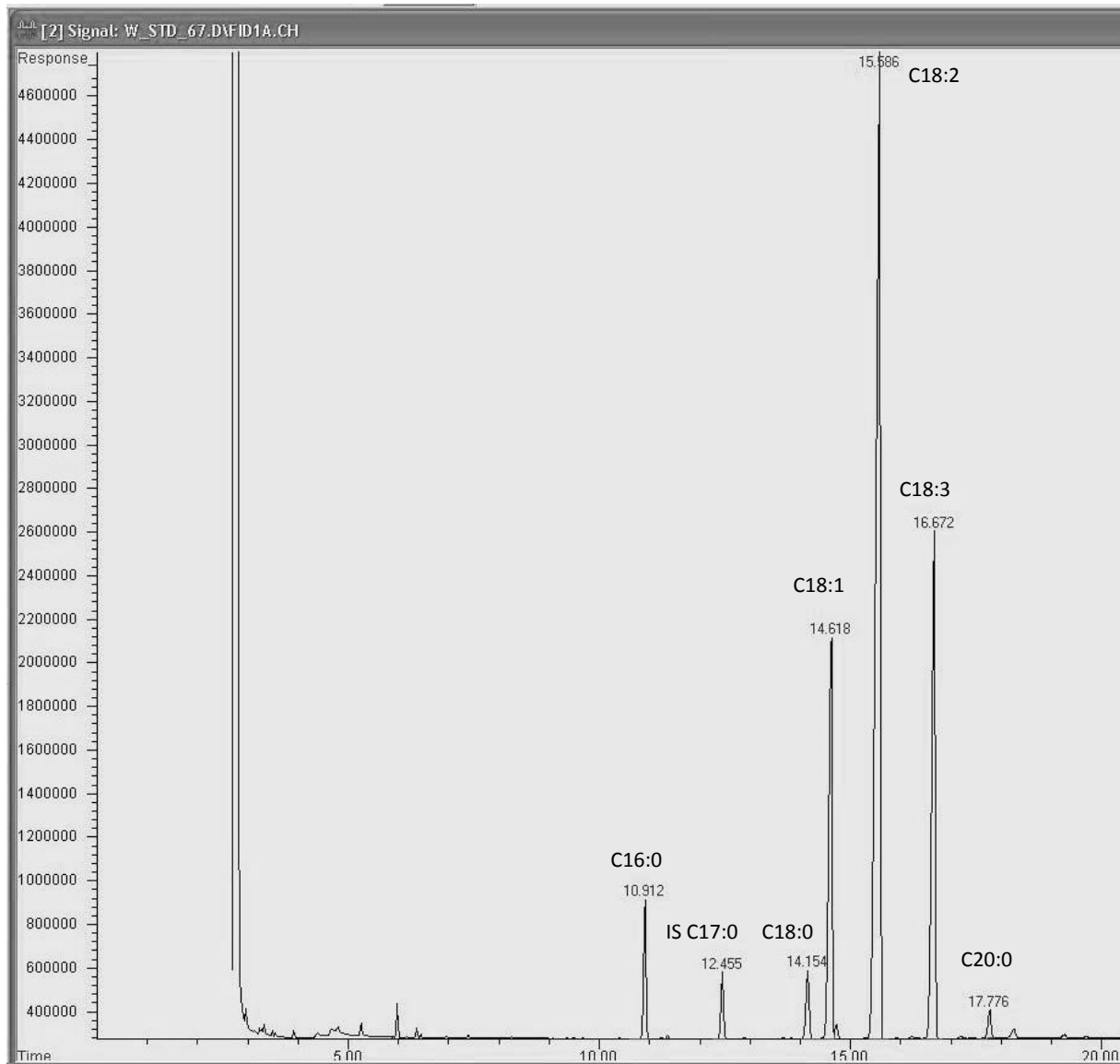
Injektor: 260 °C, Split 1:50

Detektor (FID): 250 °C

Trärgas: Stickstoff, 46,9 kPa

Injektionsvolumen: 1 µl

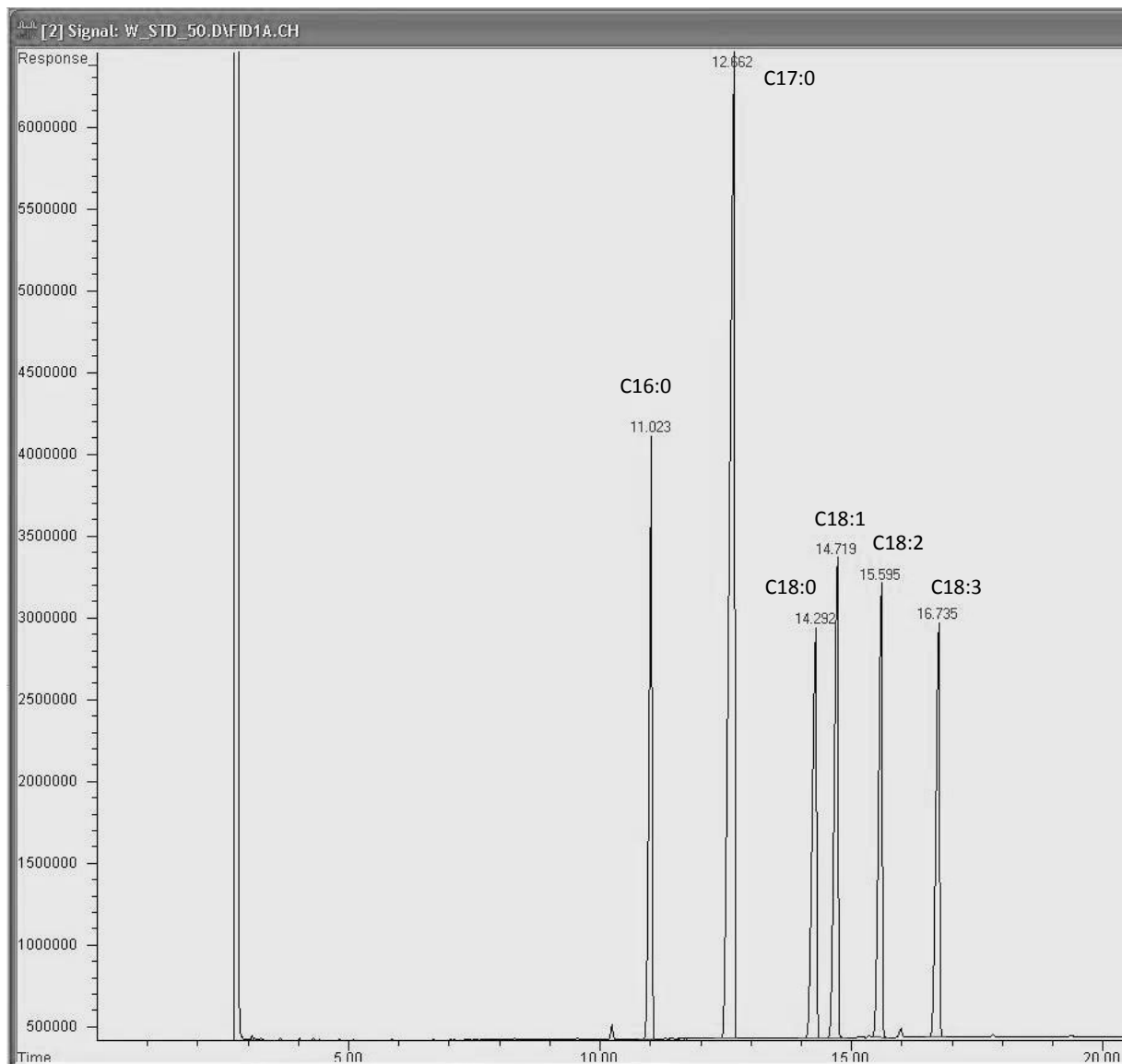
Anlage 9: Chromatogramm Hagebuttenkernöl (*Rosa canina*) umgeestert mit TMSH  
(Kaltextraktion)



Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule:	DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke (Agilent Technologies)
Ofentemperatur:	Starttemperatur 130 °C 6,5 °C/min bis auf 170 °C 2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten 40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten
Injektor:	260 °C, Split 1:50
Detektor (FID):	250 °C
Trärgas:	Stickstoff, 46,9 kPa
Injektionsvolumen:	1 µl

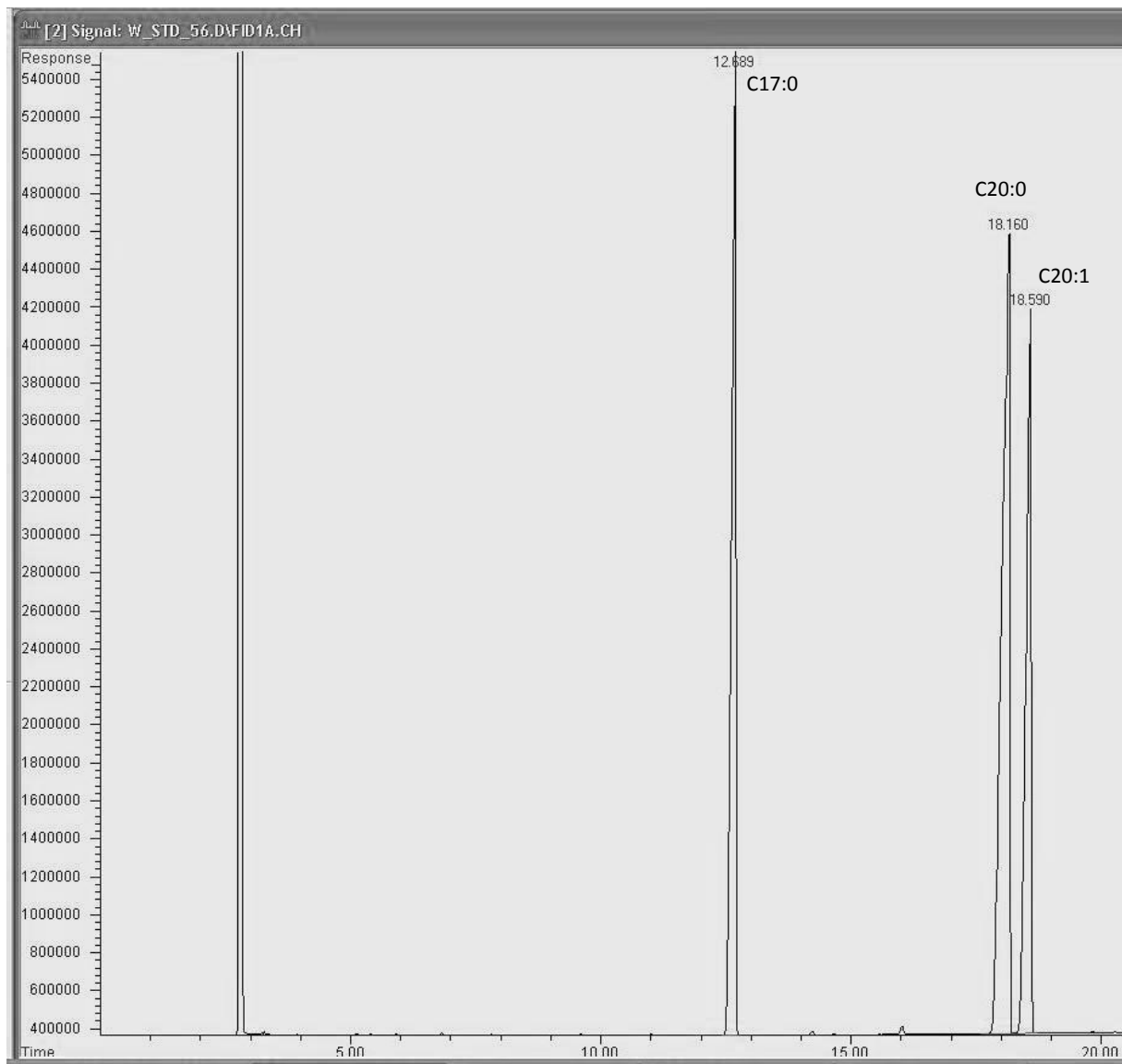
## Anlage 10: Chromatogramm Standardreferenzgemisch 1



Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule:	DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke (Agilent Technologies)
Ofentemperatur:	Starttemperatur 130 °C 6,5 °C/min bis auf 170 °C 2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten 40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten
Injektor:	260 °C, Split 1:50
Detektor (FID):	250 °C
Trärgas:	Stickstoff, 46,9 kPa
Injektionsvolumen:	1 µl

## Anlage 11: Chromatogramm Standardreferenzgemisch 2



Die chromatographischen Bedingungen sind wie folgt:

Säule: DB23, mit 30 m x 0,317 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke  
(Agilent Technologies)

Ofentemperatur: Starttemperatur 130 °C  
6,5 °C/min bis auf 170 °C  
2,75 °C/min bis auf 215 °C, 12 min halten  
40 °C/min bis auf 230 °C, 3 min halten

Injektor: 260 °C, Split 1:50

Detektor (FID): 250 °C

Trärgas: Stickstoff, 46,9 kPa

Injektionsvolumen: 1 µl

**Danksagung**

Mein Dank gilt den Herren Prof. Dr. Garbe und Prof. Dr. Meurer für die Unterstützung bei der Themenfindung und Bearbeitung des Themas.

Ebenso danke ich Frau Dipl.-Ing. Andrea Dörnbrack, Frau Sorina Schweitzer und Herrn Thomas Witthuhn für die fachtechnische Begleitung bei den Laborarbeiten.

David Kühn



**Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift