

Die Anwendung und Bedeutung von synthetischen Carotinoiden in der Lebens- und Futtermittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie*

Von U. MANZ

Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The carotenoids, over 100 of which are known, are naturally occurring substances. Some of them have biological activity as provitamin A.

Many have been synthesised and four, namely β -carotene, β -apo-8'-carotenal (C_{30}), β -apo-8'-carotenoic acid (C_{30}) ethyl ester, and canthaxanthin are becoming of commercial importance for colouring foods and pharmaceutical products, and particularly as additives in feedstuffs, mainly for the pigmentation of the egg yolk and broiler as well as for plumage.

This article describes the application of these commercially available carotenoids and the reasons for developing marketable forms responding to special requirements.

Einleitung

Unsere Nahrungsmittel besitzen eine mehr oder weniger ausgeprägte Farbe, an die sich der Mensch gewöhnt hat. Die Natur stattet ihre Produkte mit komplizierten Farbstoffen aus, die infolge der Zubereitung und Lagerhaltung der Nahrung teils verblassen, teils ganz zerstört werden können. Von dem gewohnten Aussehen abweichende Farbeindrücke werden vielfach mit einem Verderb des Nahrungsmittels in Zusammenhang gebracht. Es ist daher verständlich, daß man sich, seitdem es eine Lebensmitteltechnologie gibt, d. h. seitdem es eine Industrie gibt, die sich mit der industriellen Verarbeitung, mit längerer Lagerhaltung und der Zubereitung von Nahrungsmitteln befaßt, mit der Färbung von Lebensmitteln beschäftigt. Teils ist man bestrebt, die Ursprungsfarbe des verarbeiteten Lebensmittels wiederherzustellen, um dem Produkt eine bessere Verkaufschance einzuräumen, teils strebt man an, naturbedingte, farbtönmäßige Schwankungen auszugleichen. Waren es früher meist färbende Gewürze, wie z. B. Safran, Kurkuma, auch Ringelblumenblätter (Marigold) usw., d. h. sogenannte Farbdrogen, die zum Färben von Lebensmitteln dienten, so erweiterte sich die Farbpalette mit dem Aufkommen der Teerfarbstoffe. In der Schweiz sind zur Zeit 12 künstliche Lebensmittelfarbstoffe zugelassen. In einer kürzlich von der Weltgesundheitsorganisation und der FAO publizierten Liste werden von total 164 Lebensmittelfarben nur drei künstliche Farbstoffe bei

Einnahme von maximal 1,5 bis 7,5 mg/kg Körpergewicht/Tag als unbedenklich betrachtet^{1a}.

Eine besondere Stellung nehmen nun die Naturfarbstoffe als reine Substanzen oder in Form der erwähnten Farbdrogen ein. Unter diesen Naturfarbstoffen stellen die Carotinoide eine wesentliche Gruppe dar. Sie sind vielfach, zusammen mit Chlorophyll, auch in grünen Pflanzenteilen anzutreffen und bewirken die gelben bis roten Farbtöne vieler Nahrungsmittel. Bei der Isolierung dieser Farbstoffe aus Naturprodukten werden mitunter stark im Farbton schwankende und meist unreine Produkte erhalten. Erst durch die (auch industriell durchführbare) Synthese war es möglich, reinste und in ihren Eigenschaften, wie Färbevermögen, Gehalt an Farbstoffen, standardisierte Präparate zu erhalten.

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das β -Carotin, das seit 1956 industriell hergestellt wird². Der β -Carotin-Synthese folgte die technische Herstellung anderer Carotinoide, wie β -Apo-8'-carotinal (C_{30})³, β -Apo-8'-carotinsäure (C_{30})äthylester⁴ und Canthaxanthin⁵. Diese Carotinoide werden von der WHO/FAO ebenfalls als unbedenklich betrachtet^{1b}.

Lebensmittel

Carotinoide sind mehrfach ungesättigte Verbindungen, welche in reinem, d. h. kristallisiertem Zustande äußerst empfindlich gegen Oxydation durch den Luftsauerstoff sowie gegen Wärme sind. Sie werden daher stets unter einem inerten Gas und kühl gelagert. Da die Carotinoide fettlöslich sind, begann deren Verwendung naturgemäß in der fettverarbeitenden Industrie.

Für die Lebensmittelindustrie wären die reinen Substanzen schwierig zu handhaben. Auch ihre begrenzte Löslichkeit und die langsame Lösungsgeschwindigkeit in

¹ a) World Health Organisation, Technical Report Series No. 309, Eighth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Geneva 1965. – b) World Health Organisation, Technical Report Series, Tenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, im Druck.

² O. ISLER *et al.*, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 249.

³ R. RÜEGG *et al.*, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 854.

⁴ O. ISLER *et al.*, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 864.

⁵ O. ISLER und P. SCHUDEL, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 54.

* Eingegangen am 1. April 1967

Zusammenstellung einiger Daten von Carotinoiden für die Lebensmittelfärbung

	β -Carotin	β -Apo-8'-carotinal (C ₃₀)	β -Apo-8'-carotinsäure (C ₃₀)äthylester	Canthaxanthin
Summenformel:	C ₄₀ H ₅₆	C ₃₀ H ₄₀ O	C ₃₂ H ₄₄ O ₂	C ₄₀ H ₅₂ O ₂
Molekulargewicht:	536,89	416,65	460,70	564,86
Vorkommen	Karotten ⁶ Palmöl ⁷ Milchprodukte grüne Pflanzen	Gemüse ⁸ Gras ^{8,9} Citrusfrüchte ^{8,10} Leber ⁸	Mais ¹¹	Crustaceen ¹² Fische ¹³ Organe des Flamingos ^{14,15} Gefieder verschiedener Vögel ^{16,17,18} Pilze ¹⁹ , Algen ²⁰
Biologische Aktivität*				
1 g enthält Einheiten Provitamin A	1,6 Millionen ^{21,22}	1,2 Millionen ^{23,24}	0,4 Millionen ²⁵	keine
Schmelzpunkt*	176–182°C	136–140°C	134–138°C	etwa 210°C
Spektrophotometrische Daten*				
λ_{\max} (in Cyclohexan)	455–456 m μ	460–462 m μ	448–450 m μ	468–472 m μ
$E_{1\%}^{1\text{cm}}$ (in Cyclohexan), reine Carotinoide	2500	2640	2550	2200
Anforderung für Handelsware	≥ 2400	≥ 2530	≥ 2440	≥ 2110
Farbe in Öllösung (je nach Konzentration)	gelb bis orange	orange bis orange-rot	gelb bis orange	rötlich
Löslichkeit* (g/100 ml Lösung, RT)				
Fette, Öle	0,05–0,08	0,7–1,5	etwa 0,7	etwa 0,005
Orangenöl	0,5–1,0	etwa 1,8		
Wasser	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Glycerin	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Äthanol	unter 0,01	etwa 0,1	unter 0,1	unter 0,01
Methanol	unter 0,01	unter 0,1	etwa 0,5	unter 0,01
Cyclohexan	etwa 0,1	etwa 0,8	„ 2	unter 0,01
Petroläther	„ 0,1	„ 0,4	„ 0,7	unter 0,01
Äther	„ 0,1	„ 1,5	„ 2,5	etwa 0,03
Methylenchlorid	„ 0,5	„ 25	„ 25	„ 3
Benzol	„ 2	„ 12	„ 16	„ 0,2
Chloroform	„ 3	„ 20	„ 30	„ 10
Aceton	„ 0,1	„ 1,8	„ 1,2	„ 0,03
Schwefelkohlenstoff	„ 0,5		„ 15	„ 0,4

* Die Carotinoide können in Lösung beim Erwärmen und Stehenlassen in ein Isomergemisch mit der *trans*-Verbindung als Hauptbestandteil übergehen. *cis*-Isomeren unterscheiden sich von der *trans*-Form nicht nur in ihren Absorptionskurven im sichtbaren und im infraroten Bereich, sondern auch in Schmelzpunkt und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie im chromatographischen Verhalten auf Säule und Platte. Überdies besitzen die *cis*-Formen der biologisch wirksamen Carotinoide verminderte Provitamin-A-Aktivität.

Fetten und Ölen stehen einer allgemeinen Verwendung entgegen. Es war daher notwendig, leicht zu verarbeitende Gebrauchsformen herzustellen.

Reines β -Carotin wird z.B. zusammen mit einem Speiseöl unter Stickstoffatmosphäre in einer Kolloidmühle bis auf eine Partikelgröße von 2 bis 5 μ feinst vermahlen. Die auf diese Weise erhaltenen Suspensionen, die aus Gründen einfacher Handhabung praktischerweise 20 oder 30% β -Carotin enthalten, gewährleisten eine schnelle Auflösung der Kristalle, wobei auch das die

Kristalle umhüllende Öl einen genügenden Oxydationsschutz bewirkt²⁶. Für die Färbung von Ölen, Fetten, Margarine usw. wird die benötigte Menge Suspension mit einem Teil des zu färbenden Produktes leicht erwärmt, bis sich alle Kristalle gelöst haben, worauf diese ölige Farbstammlösung dem ganzen Ansatz zugegeben wird. Die Färbekraft des in Fett oder Öl gelösten β -Carotins ist sehr groß. Für 1 kg Margarine genügen 4 bis 5 mg reines β -Carotin, um diesem Produkt eine butterähnliche, gelbe Farbe zu verleihen.

⁶ P. KARRER und O. WALKER, *Helv. Chim. Acta* 16 (1933) 641.

⁷ R. KUHN und E. LEDERER, *Z. Physiol. Chem.* 200 (1931) 246.

⁸ A. WINTERSTEIN, A. STUDER und R. RÜEGG, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2951.

⁹ H. THOMMEN und O. WISS, *Z. Ernährungswiss. Suppl.* 3 (1963) 18.

¹⁰ H. THOMMEN, *Naturwiss.* 49 (1962) 517.

¹¹ J. BARAUD *et al.*, *C. R. Acad. Sci.* 206 (1965) 7045.

¹² H. THOMMEN und H. WACKERNAGEL, *Naturwiss.* 51 (1964) 87.

¹³ H. THOMMEN und U. GLOOR, *Naturwiss.* 52 (1965) 161.

¹⁴ H. THOMMEN, *Biochim. Biophys. Acta* 69 (1963) 387.

¹⁵ D. L. FOX, *Comp. Biochem. Physiol.* 6 (1962) 1.

¹⁶ O. VOELKER, *Naturwiss.* 48 (1961) 581.

¹⁷ D. L. FOX, *Comp. Biochem. Physiol.* 5 (1962) 31.

¹⁸ D. L. FOX, *Comp. Biochem. Physiol.* 6 (1962) 305.

¹⁹ F. HAXO, *Botan. Gaz.* 112 (1950) 228.

²⁰ F. C. CZYGAN, *Experientia* 20 (1964) 573.

²¹ T. MEAD, S. UNDERHILL und K. COWARD, *Biochem. J.* 33 (1939) 589.

²² W. MARUSICH, E. DE RITTER und J. C. BAUERNFEIND, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 34 (1957) 217.

²³ W. MARUSICH *et al.*, *J. Agric. Food Chem.* 8 (1960) 390.

²⁴ J. TIEWS, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 235.

²⁵ O. WISS und H. THOMMEN, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 179.

²⁶ J. C. BAUERNFEIND, E. G. SMITH und R. H. BUNNELL, *Food Technol.* 12 (1958) 527.

In der Natur befinden sich die Carotinoide nicht nur in fetthaltigen Lebensmitteln, wie z. B. Milch, Palmöl usw. Der größte Teil der Carotinoide liegt in feinst verteilter wässriger Phase vor. Vermutlich sind sie in den Pflanzen komplex an Proteine oder auch an Kohlehydrate gebunden^{27, 28, 29}. Als derartige Pigmente können die sonst fettlöslichen Verbindungen auch wässrige Systeme anfärben, wobei sie außerdem eine außergewöhnliche Stabilität aufweisen (z. B. Tomaten, Orangen usw.). Es lag daher nahe, die synthetisch gewonnenen Carotinoide nicht nur für die Färbung fetthaltiger Lebensmittel einzusetzen, sondern auch Gebrauchsformen für das große Gebiet der wasserhaltigen Nahrungs- und Genussmittel (besonders der Getränke) zu schaffen.

Änderungen am Carotinoidmolekül durch Einführung hydrophiler Gruppen waren von vornherein ausgeschlossen, da die resultierenden Verbindungen nicht mehr als natürliche Farbstoffe anerkannt würden. Der von der Natur gezeigte Weg, die Carotinoide in wässrigen Systemen feinst zu verteilen, führte zur Entwicklung «wasserlöslicher» Carotinoidpräparate.

Erste Versuche, die Carotinoide in einem wasserlöslichen, organischen Lösungsmittel (Alkohol, Aceton usw.) zu lösen, die Lösung mit Wasser zu verdünnen, um das Carotinoid feinst auszufällen und anschließend das organische Lösungsmittel abzdampfen, führten nur zu wässrigen Suspensionen von sehr niedriger Konzentration^{30, 31}.

Einen Fortschritt brachte die Erkenntnis, daß ein mit einem Carotinoid übersättigtes Öl, das schnell in eine Gelatine-, Gummi-arabicum- oder Dextrin-Lösung homogenisiert wird, die Kristallisationstendenz der Carotinoide sehr stark herabsetzt. Diese Öl-Gelatine-Emulsionen konnten durch geeignete Trocknungsverfahren (Versprühen) in Pulver, bestehend aus kleinen Kügelchen, den sogenannten «Beadlets», übergeführt werden. Wird dieses Pulver im Wasser gelöst, so bildet sich eine feine Emulsion der gefärbten Öltröpfchen³². Auch dieses Verfahren war unbefriedigend, konnten doch nur Präparate mit maximal 3 bis 5% Carotinoidgehalt erreicht werden.

Eine weitere Verbesserung wurde durch Lösen des Carotinoides in heißem Chloroform (Chloroform ist für Carotinoide ein sehr gutes Lösungsmittel) und Homogenisierung in eine Gelatine-Zucker-Lösung erreicht. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wird die wässrige Emulsion durch Versprühen in ein frei fließendes Trockenpulver übergeführt. In diesen Präparaten liegt das Carotinoid in kleinsten Kristallen vor. Beim Auflösen der Pulver in Wasser verteilen sich diese Kristalle

und verleihen dem wässrigen System, je nach der Art des Carotinoides, eine gelb-orange bis rot-orange Färbung. Erst diese Methode ermöglichte die Herstellung von Färbepreparaten, mit einem Gehalt über 3 bis 5%. Diese Präparate eigneten sich gut für die Färbung von z. B. Eiscreme, Puddingpulvern u. dgl. Bei der Färbung von Getränken hingegen, die teils im Durchlicht oder Auflicht betrachtet werden, machte sich ein unerwünschter Farbtonwechsel bemerkbar. Im Auflicht erscheinen solche Lösungen satt gelblich, im Durchlicht erscheint die Farbe blaß rot-violett. Durch Zusatz von Ascorbylpalmitat, dem Palmitinsäureester der L-Ascorbinsäure (Vitamin C), der neben seiner emulgierenden auch antioxidative Eigenschaften besitzt, konnte diese unerwünschte Erscheinung vermieden werden³³. Beim Lösen in Wasser entsteht ein Sol mit Schutzkolloid (Gelatine), durch dessen Hydratationshülle und Ladung die Kolloidpartikel vor einer Flockung geschützt werden. Der so erhaltene hohe Dispersionsgrad der Carotinoide ergibt eine starke und satte Farbintensität sowie auch eine homogene und, dank dem Schutzkolloid, physikalisch stabile Verteilung in wässrigen Lösungen.

Ausgezeichnet ist die chemische Stabilität in wässrigen Lösungen, wenn dieselben unter Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden. Für die Fruchtsaftindustrie besitzen daher diese «wasserlöslichen» Carotinoidpräparate ihre größte Bedeutung. Bei kohlensäurehaltigen Fruchtsaftgetränken, wie z. B. Orangensaft-Tafelgetränken, bleibt die durch Carotinoide erzielte Färbung selbst unter Einwirkung von direktem Sonnenlicht monatelang praktisch unverändert. Im Gegensatz zu den Azofarbstoffen sind die Carotinoide in Gegenwart von Ascorbinsäure stabil. Sie werden zudem durch die Ascorbinsäure, deren Beigabe eine bessere Beständigkeit der Aromastoffe gewährt, zusätzlich stabilisiert. Die Azofarbstoffe bleichen hingegen in Gegenwart von Vitamin C unter gleichzeitigem Abbau der Ascorbinsäure aus³⁴.

Am Beispiel der Färbung eines kohlensäurehaltigen Orangensaftgetränkes möge die Anwendung dieser wasserlöslichen Carotinoidpräparate erläutert werden³⁵.

Unter Fabrikationsbedingungen wurden 1000 Liter Orangensaftgetränk mit einer Mischung von β -Carotin und Canthaxanthin gefärbt. 12 kg Orangensaftkonzentrat wurden mit 100 Liter Zuckerlösung (65%), 4 Liter Citronensäurelösung (50%) und 35 g Ascorbinsäure gut gemischt. 1,0 g β -Carotin und 1,0 g Canthaxanthin, in Form von je 10 g der 10prozentigen wasserlöslichen Präparate, wurden in 200 ml Wasser gelöst und in die Orangensaftkonzentrat-Zuckerlösung eingerührt. Mit Hilfe eines Druckhomogenisators wurde die Mischung innig homogenisiert und anschließend 30 Minuten bei 60°C pasteurisiert und entlüftet. Je 114 ml dieses gefärbten Orangensirupes wurden in 1-Liter-Flaschen mit

²⁷ W. MENKE, *Naturwiss.* 28 (1940) 31.

²⁸ E. L. SMITH, *J. Gen. Physiol.* 24 (1940) 565.

²⁹ T. E. WEIER, *Amer. J. Botany* 29 (1942) 35.

³⁰ H. D. EATON *et al.*, *J. Dairy Sci.* 34 (1951) 1073.

³¹ E. L. SEXTON, J. W. MEHL und H. J. DEUEL, *Arch. Biochem.* 14 (1947) 361.

³² R. H. BUNNELL, W. DRISCOLL und J. C. BAUERNEFELD, *Food Technol.* 12 (1958) 536.

³³ H. KLÄUI, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 390.

³⁴ H. LÜCK, *Z. Lebensm. Forsch.* 126 (1965) 193.

³⁵ H. KLÄUI und U. MANZ, *Beverages* 8 (1967) Nr. 1, S. 16.

Bügelverschluss gegeben und die Flaschen mit kaltem, kohlenensäurehaltigem Mineralwasser aufgefüllt. Die verschlossenen Flaschen wurden mechanisch mehrmals gestürzt, um den Orangensirup vollständig im Wasser zu verteilen. Ein Liter Getränk enthielt somit 1,0 mg reines β -Carotin und 1,0 mg reines Canthaxanthin.

Zur Stabilitätsuntersuchung wurden einige Flaschen dieses Getränkes während längerer Zeit teils dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, teils im diffusen Tageslicht und teils im Dunkeln aufbewahrt. Als Referenzmuster dienten Orangensaftgetränke, hergestellt aus denselben Rohstoffen, die jedoch mit der üblichen Menge eines Gemisches der Lebensmittelfarbstoffe Tartrazin (C. I. [56] 19140) und Sunset Yellow FCF (C. I. [56] 15985) gefärbt worden waren.

Mit 1 mg reinem β -Carotin wird die gleiche Färbung erzielt wie mit 7,5 mg eines Gemisches von Tartrazin und Sunset Yellow (2:1). Analog entspricht 1 mg Canthaxanthin in seiner Färbekraft 5,5 mg Sunset Yellow-Amaranth (4:1).

Die Abnahme der Farbintensitäten der verschiedenartig gefärbten Getränke nach einer bestimmten Lagerzeit sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Farbstabilität von Orangensaftgetränken, gefärbt mit Carotinoiden bzw. mit Azofarbstoffen

Lagerbedingungen	Verlust der Farbe in %		
	Getränke mit Carotinoiden	Getränke mit Azofarbstoffen	
Sonnenlicht:	14 Tage	15	100
	6 Monate	22	100
Diffuses Tageslicht:	14 Tage	5	22
	6 Monate	12	60
Dunkelkammer:	14 Tage	0	0
	6 Monate	5	5

Die Analysen der im Sonnenlicht gelagerten Getränke ergaben folgenden β -Carotin-Gehalt:

Stabilität von zugesetztem β -Carotin in Orangensaftgetränken

	Zugesetztes β -Carotin		
	Gehalt mg/Liter	Verlust %	
Anfangsgehalt	1,01		
Direktes Sonnenlicht:	1. Monat	0,94	6
	3. Monat	0,94	6
	6. Monat	0,90	10

Die unterschiedlichen Abnahmen nach sechs Monaten einerseits des Carotinoidgehaltes (Verlust 10%) und andererseits der Farbintensität (Verlust 22%) stehen im Zusammenhang mit der Kristallisationstendenz der kolloidal verteilten Carotinoidpigmente. Ohne daß ein Carotinoidverlust stattfindet, können sich die kolloidalen Carotinoidpartikel in der wäßrigen Lösung agglom-

merieren, was einen merkbaren Abfall in der Farbintensität zur Folge hat.

Im Extremfall kann die Farbe einer Lösung, im Falle von β -Carotin, von Gelb-Orange nach Rot-Orange umschlagen, im Durchlicht den vorher erwähnten rotvioioletten Farbton erhalten und, als Folge der bereits genannten Zusammenballung, allmählich verblassen.

Die Gegenwart organischer, wassermischbarer Lösungsmittel, wie z. B. Äthylalkohol, fördert diesen Kristallisationsvorgang. Die Verwendung der beschriebenen Farbstoffpräparate ist daher für die Färbung alkoholischer Getränke ungeeignet.

Die wasserlöslichen Carotinoidpräparate können nicht nur zur Färbung von Fruchtsaftgetränken verwendet werden, sie eignen sich auch vorzüglich zur Färbung von

- Zuckerwaren, wie Hart- und Weichbonbons, Zuckerguß, Zuckerwatte, Fondant-Füllungen, Konfitüren, Gelee-Bonbons, Gelatine-Dessert, Kuchenmischungen, Puddingpulvern,
- Früchtekonserven, kandierten Früchten,
- Joghurt, Käse und Schmelzkäse,
- Suppenpulvern,
- Lachsersatz, Garnelen,
- Kaugummi.

Auch die eingangs erwähnten, fettlöslichen Carotinoid-suspensionen werden nicht nur zur Färbung von Margarine und Speisefetten verwendet, sie haben auch Anwendung gefunden in der Herstellung von

- panierten Fischstücken, Geflügelstücken, gerösteten Zwiebelringen,
- Pommes chips, Pommes frites (tiefgekühlt),
- Popcorn,
- Salatsaucen.

Pharmazeutische Produkte

Die Färbung von Arzneimitteln und kosmetischen Erzeugnissen hat, wie bei Lebensmitteln, den Zweck, die Produkte ansprechend und appetitlich zu gestalten. Außerdem können folgende Punkte für eine Färbung maßgebend sein:

1. Kennzeichnung des Präparates
2. Einheitliche Färbung von Tabletten, deren Rohstoffe unterschiedliche Färbungen aufweisen
3. Vermeidung von Verwechslungen beim Hersteller und beim Großverbraucher

Meist werden Tablettenkerne mit Zuckersirupen auf das doppelte Kerngewicht dragiert (100prozentige Dragierung), wenn wasserlösliche Azofarbstoffe verwendet werden. Die Deckkraft dieser Farbstoffe ist mäßig, so daß ohne die Auflage einer dickeren Zuckerschicht der Kern, vor allem wenn er farbig oder gesprenkelt ist, nicht «abgedeckt» werden kann. In vielen Fällen wird zuerst eine Weißdeckung des Kerns mit Talk und Stärke vorgenommen. Diese Weißdeckung deckt die Farbe des Kerns ab und bildet den Untergrund für die nachfol-

gende Farbdragerung, wobei nur durch das Auftragen zahlreicher Farbschichten homogen gefärbte Dragées erhalten werden³⁶.

Vereinfacht wird die Dragierung durch die Verwendung von ungelösten, im Zuckersirup suspendierten Pigmentfarben. Gleichmäßige Färbungen können wegen der erhöhten Deckkraft dieser Farbpigmente auch mit weniger dicken und schweren Zuckerschichten erreicht werden. Die Dragierzeiten können dadurch verkürzt, der Arbeitsaufwand herabgesetzt und die Materialkosten reduziert werden.

Die Carotinoidfarbstoffe stehen nun mit ihrer kolloidalen Verteilung als unlösliche feste Partikel submikroskopischer Größe zwischen den wasserlöslichen Farbstoffen und den Pigmenten. Sie haben eine gute Deckkraft, und die gewünschte Abdeckung des Dragée-Kernes kann schon mit einer 25prozentigen Dragierung erreicht werden^{37, 38, 39}.

Die Farbtöne der zur Zeit erhältlichen wasserlöslichen Carotinoidfarbstoffe gehen von Bläßgelb über Sattgelb, Gelborange, Rotorange und Rot bis zum tiefen Blutrot. Bedingt durch den kolloidalen Charakter dieser Farbstoffpräparate verändert sich je nach der Konzentration nicht nur die Farbsättigung, sondern auch die Farbnuance. β -Carotin z.B. erzeugt in geringer Konzentration gelbliche, in höherer Konzentration rot-orange Färbungen. Die Lichtstabilität dieser Carotinoidfärbungen ist derjenigen der Azofarbstoffe ebenbürtig³⁷.

Weitere pharmazeutische Produkte, die sich mit Carotinoidfarbstoffen färben lassen, sind Gelatine-kapseln und Suppositorien.

Futtermittel

In den bisher erwähnten Anwendungsgebieten werden die Carotinoide den zu färbenden Produkten direkt zugesetzt. Im Gegensatz zur Lebensmittelfärbung wird bei den Futtermitteln keine Anfärbung des Futters vorgenommen. Die dem Futter zugesetzten Carotinoide werden vom Tier aufgenommen und wie die aus natürlichen Quellen stammenden Carotinoide im tierischen Organismus abgelagert.

A. Eidotterpigmentierung

Infolge der Umstellung in der modernen Geflügelindustrie, d. h. der veränderten Geflügelhaltung in Geflügelfarmen mit intensiver Stallhaltung und der Verfütterung von energiereichem, vorfabriziertem Mischfutter, stellt sich auch das Problem der Eidotterpigmentierung. Eine intensive, goldgelbe Dotterfarbe wird fast überall von Konsumenten und speziell von der eierverarbeitenden Industrie (Teigwaren, Mayonnaisen usw.) bevorzugt⁴⁰.

Die Gelbfärbung der Eidotter wird durch Carotinoide hervorgerufen⁴¹, die u. a. in Maiskörnern und jungen Futterpflanzen vorkommen und verfüttert werden. Das Huhn ist nicht befähigt, die im Eidotter auftretenden Farbstoffe selbst zu synthetisieren, und ist daher auf die Aufnahme dieser Farbpigmente über das Futter angewiesen. Die im Verdauungstrakt des Huhns resorbierten Carotinoide werden teilweise im Eidotter abgelagert. Die Produktion nährstoff- und energiereicher Mischfutter fordert immer mehr rohfaser- und ballastarme Pigmentquellen an Stelle von Luzerne- und Grasmehl. Außerdem schwankt der Carotinoidgehalt dieser Farbquellen je nach Provenienz und nimmt während der Zubereitung und Lagerung stark ab. Gras verliert z.B. in Abhängigkeit vom Trocknungsvorgang 30 bis 90% der vorhandenen Carotinoide⁴². Auch bei der Grünfuttersilierung treten bereits sehr hohe Verluste (bis zu 100%) an den Carotinoiden des Einlagerungsgutes ein, die während der anschließenden Lagerung weitergehen und 6 bis 10% des Carotinoid-Restgehaltes pro Monat ausmachen. Verluste an pigmentierenden Carotinoiden im zubereiteten Mischfutter können nach dreimonatiger Lagerung bis 50% betragen⁴³.

Versuche mit Paprikapulver, in denen die Carotinoide Capsorubin und Capsanthin enthalten sind, sowie mit Extrakten aus Luzerne- und Algenmehlen (enthaltend die Carotinoide Lutein und Zeaxanthin), die dem Futter beigemischt werden, ergaben zum Teil nicht ansprechende Dotterfarben⁴⁴.

Es erschien daher wünschenswert, für die Eidotterpigmentierung Carotinoide in konzentrierter und standardisierter Qualität zur Verfügung zu stellen. Die Anforderungen an Haltbarkeit, gute Resorbierbarkeit, erwünschte Farbwirkung und gleichbleibende Qualität konnten mit synthetisch hergestellten Carotinoiden erfüllt werden. Vor allem haben sich dabei β -Apo-8'-carotinsäure (C_{30}) äthylester, β -Apo-8'-carotinal und Canthaxanthin bewährt. β -Carotin besitzt dagegen keinen Einfluß auf die Dotterfarbe⁴⁴⁻⁶³.

³⁶ K. MÜNDEL, *Pharm. Acta Helv.* 38 (1963) 65.

³⁷ H. KLÄUI, A. CAPEDE und K. MÜNDEL, *Pharm. Ind.* 25 (1963) 173.

³⁸ H. KLÄUI und K. MÜNDEL, *Pharm. Acta Helv.* 40 (1965) 153.

³⁹ L. MAGID, *Drug Cosmet. Ind.* 99 (1966) Nr. 5, S. 64, 66, 160.

⁴⁰ K. BRÄUNLICH, *Geflügelhof* 26 (1962) 448, 29 (1966) 446.

⁴¹ A. D. GILLAM und I. M. HEILBRON, *Biochem. J.* 29 (1935) 1064.

⁴² A. ORTH und G. KOCH, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 363.

⁴³ CH. FÄSSLER, J. P. VUILLEUMIER und G. B. BRUBACHER, *Int. Z. Vitaminforsch.* 32 (1962) 454.

⁴⁴ B. CZERNICKI und H. WEISER, *Zbl. Veterinärmed.* 9 (1962) 899.

⁴⁵ J. C. BAUERNEFEIND, *Proceedings of the Texas Nutrition Conference* 1962, 110.

⁴⁶ W. BOGUTH und B. CZERNICKI, *Zbl. Veterinärmed.* 9 (1962) 779.

⁴⁷ R. H. BUNNELL, W. L. MARUSICH und J. C. BAUERNEFEIND, *Poultry Sci.* 41 (1962) 1109.

⁴⁸ J. EDMONDSON, *Poultry Farmer* 29 (1962) 40; *New Zealand J. Agric.* 104 (1962) 299.

⁴⁹ F. M. FARR, E. CASTRO und J. R. COUCH, *Poultry Sci.* 42 (1963) 1268.

⁵⁰ R. FERRANDO, *Rec. Méd. Vét.* 138 (1962) 547.

⁵¹ G. DEGROOTE, *Agric. Vet. Chem.* 5 (1964) 9; *Rev. Agric.* 16 (1963) 1491, 1617.

⁵² A. KIVIMÄE, V. HELLSTRÖM und B. ADALBERTH, *Arch. Geflügelkde.* 29 (1965) 26.

⁵³ W. L. MARUSICH, E. DE RITTER und J. C. BAUERNEFEIND, *Poultry Sci.* 39 (1960) 1338.

⁵⁴ S. POPPE, H. MOLDENHAUER und H. MEIER, *Arch. Geflügelzucht Kleintierkde.* 13 (1964) 251.

Die praktische Verwendbarkeit dieser Carotinoide in Futtermitteln konnte dadurch erreicht werden, daß spezielle Verbrauchsformen mit einem Carotinoidgehalt von 10% geschaffen worden sind. Analog den wasserlöslichen Carotinoidformen für die Lebensmittelfärbung wird das betreffende Carotinoid in einer wäßrigen Gelatinelösung feinst dispergiert und die Emulsion in Beadlets übergeführt. Diese Beadlets besitzen einen Durchmesser von 0,16 bis 0,4 mm und lassen sich infolge ihrer rauhen Oberfläche leicht in eine Futtermischung homogen einarbeiten, ohne daß bei der Lagerhaltung des losen Mischfutters eine Entmischung stattfindet. Dieser Durchmesser der Kügelchen wurde gewählt, um einerseits eine genügende Haltbarkeit des Carotinoidpulvers und andererseits eine genügend feine, homogene Verteilung der Farbpartikel im Futter zu gewährleisten.

Ein Zusatz von 1 bis 4 g β -Apo-8'-carotinsäureäthylester zu einer Tonne Alleinfutter von ungenügendem Carotinoidgehalt reicht im allgemeinen zur Erzielung einer befriedigenden Dotterfarbe aus. Die Aufnahme der Carotinoide durch die Legehennen (etwa 120 g Futter/Tag) ist sehr gleichmäßig. In dieser Futtermenge befinden sich z. B. rund 100 bis 300 Carotinoidteilchen, entsprechend 60000 bis 100000 Teilchen je Gramm eines Pulvers mit 10prozentigem Carotinoidgehalt.

Mit β -Apo-8'-carotinal oder β -Apo-8'-carotinsäureäthylester lassen sich bei Verwendung eines pigmentarmen Mischfutters in den wirtschaftlich anwendbaren Grenzen die gleichen goldgelben Dotterfarben erzielen wie bei Verfütterung von Mais, Luzerne und Grünföhlen. Die damit erreichbaren Farbtöne entsprechen aber nicht immer den Verbraucherwünschen in allen Ländern. Vielfach wird eine orange-rote Dotterfarbe gewünscht.

Um mit β -Apo-8'-carotinal oder β -Apo-8'-carotinsäureäthylester eine visuell feststellbare Farbverschiebung nach Rot zu erreichen, müssen die verabreichten Dosen in logarithmischer Dosierungsreihe angewendet werden. Solche Zusätze sind unwirtschaftlich und belasten allzu sehr die Futterpreise. So müßten z. B. bei einem normal pigmentierten Geflügelfutter mit hoher Gelbintensität 7 bis 10 mg β -Apo-8'-carotinsäureäthylester/kg verfüttert werden. Die gleiche Dotterfarbe läßt sich aber auch durch 1 bis 2 mg Canthaxanthin erreichen. Bei pigment-

ärmeren Futtermischungen muß die fehlende Gelbintensität erst durch β -Apo-8'-carotinal oder β -Apo-8'-carotinsäureäthylester erhöht werden, bevor die gewünschte Rotverschiebung durch einen geringen Canthaxanthinzusatz erfolgen kann. Die alleinige Zugabe roter Carotinoide, wie Canthaxanthin, Capsorubin, Capsanthin, ergibt Eidotter, die unnatürlich rosa aussehen.

In langjährigen Versuchen hat sich für schweizerische Verhältnisse die Kombination von β -Apo-8'-carotinsäureäthylester und Canthaxanthin im Verhältnis 1:1 als sehr zweckmäßig erwiesen. Je nach Pigmentgehalt des Basisfutters können die Kombinationsverhältnisse variiert und somit jede vom Verbraucher gewünschte Dotterfärbung erzielt werden.

β -Apo-8'-carotinal und β -Apo-8'-carotinsäureäthylester besitzen neben ihren Eidotterpigmentierungsvermögen zudem Provitamin-A-Wirksamkeit. In der Dünndarmschleimhaut des Tieres werden diese Provitamine zum Teil in Vitamin A umgewandelt. Die Legehennen benötigt einen Teil des gebildeten Vitamins A für den Eigenverbrauch und deponiert den Überschuß, zusammen mit einem Teil der unveränderten Carotinoide, im Eidotter. Vitamin-A-Mangel führt bei der Legehennen zur Herabsetzung der Legetätigkeit. Vitamin-A-Mangel im Ei führt zu größerer Sterblichkeit der Küken, die gleich nach dem Ausschlüpfen einen besonders hohen Vitamin-A-Bedarf haben^{64, 65}. Es spielt dabei keine Rolle, ob die Vitamin-A-Versorgung in Form von Vitamin A oder Carotinoiden mit Provitamin-A-Wirksamkeit erfolgt.

B. Broiler-Pigmentierung

Die durch das Geflügel aufgenommenen Carotinoide werden, außer im Eidotter, besonders auch im Fettgewebe der Läufe und der Haut abgelagert. Für die intensive Haltung junger Masthähnchen eignen sich nur energiereiche Mischfutter, bei denen die natürlichen Pigmentträger nicht ausreichend berücksichtigt werden können. Pigmentarm ernährte Tiere haben blasse Haut und helle Läufe. Den mangelnden Carotinoidgehalt des Grundfutters können auch hier stabilisierte Carotinoide, die dem Mischfutter zugesetzt werden, ausgleichen⁶⁶⁻⁷².

C. Fischpigmentierung

Das Fleisch bestimmter Fischarten, die in Wildgewässern aufwachsen und carotinoidhaltiges Futter (Crusta-

⁵⁵ F. W. QUACKENBUSH et al., *J. Ass. Offic. Agric. Chem.* 48 (1965) 1241.

⁵⁶ W. RAUCH, *Arch. Geflügelkde.* 24 (1960) 417, 29 (1965) Nr. 1, S. 1; *Wiss. Veröff. dtsch. Ges. Ernährung* 9 (1963) 300.

⁵⁷ M. K. SOLIMAN, *Zbl. Veterinärmed.* 11 A (1964) 517.

⁵⁸ P. STEINEGGER, M. MENZI und R. BERGER, *Geflügelhof* 19 (1956) 215.

⁵⁹ P. STEINEGGER, K. STREIFF und P. ZELLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 48 (1957) 445.

⁶⁰ P. STEINEGGER und G. ZANETTI, *Arch. Geflügelkde.* 21 (1957) 236, 23 (1959) 166.

⁶¹ K. STREIFF, *Geflügelhof* 24 (1961) 645.

⁶² J. TIEWS, *Z. Tierphysiol. Tierernährung Futtermittelkde.* 17 (1962) 302.

⁶³ A. G. TELLO und R. V. URBINO, *Rev. Fac. Med. Vet. Lima* 16-17 (1961/62) 79.

⁶⁴ R. L. SQUIBB und H. VEROS, *Poultry Sci.* 38 (1959) 1249.

⁶⁵ E. E. v. KOETSVELD, *Wiss. Veröff. dtsch. Ges. Ernährung* 9 (1963) 194.

⁶⁶ J. C. BAUERNFEIND, *Feedstuffs* 34 (1962) 30.

⁶⁷ A. A. CAMP, C. R. CREGER und J. R. COUCH, *Poultry Sci.* 42 (1963) 1258.

⁶⁸ G. F. COMBS und J. L. NICHOLSON, *Feedstuffs* 35 (1963) Nr. 1, S. 36, 46.

⁶⁹ J. R. COUCH, *Feed Age* 12 (1962) Nr. 4, S. 47.

⁷⁰ M. GAZO und A. SPRONC, *Agr. Vet. Chem.* 5 (1964) 152.

⁷¹ W. L. MARUSICH und L. D. MATTERSON, *Feedstuffs* 34 (1962) Nr. 29, S. 70.

⁷² L. D. MATTERSON, W. P. PUDELKIEWICZ und L. M. POTTER, *Poultry Sci.* 41 (1962) 1664.

ceen, Algen) aufnehmen, ist rötlich gefärbt⁷³. Zuchtfische, wie z. B. Forellen, erhalten gewöhnlich ein carotinoidarmes Trockenfutter, das ein sehr helles Fleisch ergibt. Zusätze von stabilisiertem Canthaxanthin zum Trockenfutter verleihen den Zuchtforellen eine lachsartige Färbung, die kaum von derjenigen des Fleisches von in freien Gewässern lebenden Fischen zu unterscheiden ist⁷⁴.

D. Pigmentierung des Gefieders von Vögeln

Interessehalber sei an dieser Stelle noch ein Gebiet für den Einsatz von Carotinoiden aufgeführt, das sehr eindrücklich erscheint, praktisch aber von untergeordneter Bedeutung ist.

Eines der Charakteristika der Vögel, die den Menschen von jeher fasziniert hat, ist das in allen Nuancen der Farbskala gefärbte Gefieder. Die meisten gelben, orangen und roten Farben beruhen auf Carotinoiden, die wiederum durch das Futter aufgenommen werden müssen, da das Tier diese Farbpigmente selbst nicht synthetisieren, sondern nur umbauen kann⁷⁵.

Die Carotinoide Astaxanthin, Rhodoxanthin und Canthaxanthin, alles Keto-Derivate des β -Carotins, sind für die rote Gefiederfarbe verantwortlich. Diese Pigmente vermögen, gegebenenfalls in Verbindung mit anderen Faktoren, die mannigfaltigsten Farbtöne von Orange über Rot, Purpur bis Violett und sogar Blau zu erzeugen.

Vögel, die vor allem rote Farben tragen, verlieren, wenn sie aus ihrem naturgegebenen Lebensraum herausgenommen werden, nach der ersten Mauser in Gefangenschaft ihr rotes Farbkleid. Die nach der Mauser nachwachsenden Federn sind vielfach grau, braun oder gelbgrün.

Es konnte nachgewiesen werden, daß Canthaxanthin, allein oder in Verbindung mit den anderen beiden genannten Carotinoiden, verantwortlich ist für die rote Farbe des Flamingo (*Phoenicopterus ruber*)⁷⁶, des Roten Kardinals (*Richmondia cardinalis*), des Quesals (*Pharomachrus mocino*), des Rosenlöfflers (*Ajaja ajaja*), des roten Sichlers (*Guara rubra*)⁷⁷, des Kapuzenzeisigs (*Spinus cucullatus*) und des Roten Kanarienvogels⁷⁸.

Freilebende Flamingos z. B. ernähren sich u. a. von Algen und Crustaceen, die Canthaxanthin enthalten^{12, 20}. Meist fehlt diese natürliche Carotinoidquelle bei Tieren in Gefangenschaft, wobei die rosa Farbe des Gefieders verblaßt. Fütterungsversuche mit stabilisiertem Can-

thaxanthin führten zu einem vollen Erfolg. Nach der Mauser entsprach das Gefieder dieser Vögel desjenigen wilder Artgenossen. Dadurch wurde nicht nur das Aussehen der Vögel verbessert, sondern auch die Paarungsfreudigkeit gesteigert und damit die Nachwuchsfrage erfreulicherweise gelöst⁷⁹.

Andererseits lassen sich die drei erwähnten, rotpigmentierenden Carotinoide in der natürlichen Nahrung bei den übrigen Arten dieser roten Vögel – zu denen u. a. auch Birkenzeisig, Bluthänfling, Hakengimpel, Karmingimpel und Kreuzschnabel gezählt werden können⁸⁰ – nicht nachweisen; jedenfalls sind sie darin nicht in den Mengen enthalten, die die Rotfärbung der Federn hervorbringen könnten.

Unter natürlichen Lebensbedingungen nehmen diese genannten Vogelarten hauptsächlich gelbe Carotinoide (β -Carotin, Zeaxanthin, Lutein) auf. Der Birkenzeisig und der Kreuzschnabel z. B. sind demnach in der Lage, gelbe Carotinoide, speziell Lutein, über eine Zwischenstufe in rote Pigmente umzuwandeln, sofern sie unter günstigen Lebensbedingungen gehalten werden^{77, 81}. Gefangengehaltene Tiere mit geringer Bewegungsfreiheit – und daher vermindertem Stoffwechsel – besitzen nicht mehr die Möglichkeit, die gelben Carotinoide in rote umzubauen, und verlieren demzufolge ihr rotpigmentiertes Gefieder. Verfüttert man nun an Vögel in Gefangenschaft, die ihr rotes Farbkleid verloren haben, direkt rotpigmentierende Carotinoide (z. B. Canthaxanthin), reagieren sie nach der folgenden Mauser in eindrucksvoller Weise mit einer intensiven Rotfärbung^{77, 82–88}. Dieselbe kann in einzelnen Fällen je nach der Menge des zugesetzten Carotinoides zu einer Färbung führen, die jene des Wildvogels sogar noch übertrifft. Dem Vogel wird durch dieses Angebot die Pigmentierung erleichtert, da man ihn der Mühe enthebt, die im freien Leben erforderliche Umwandlung gelber in rote Carotinoide selbst durchzuführen⁷⁷.

Zusammenfassung

Es werden die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten der heutzutage zur Verfügung stehenden Carotinoide und ihrer Gebrauchsformen in Nahrungs- und Futtermitteln sowie in pharmazeutischen Präparaten diskutiert. Durch die Entwicklung wasserlöslicher Carotinoidpräparate konnte das Anwendungsgebiet der an sich fettlöslichen Carotinoide wesentlich erweitert werden.

⁷³ H. v. EULER, H. HELLSTRÖM und M. MALMBERG, *Svensk Kem. Tidsk.* 45 (1933) 151.

⁷⁴ J. DEUFEL, *Arch. Fischereiwiss.* 16 (1965) 125.

⁷⁵ O. VOELKER, *Wiss. Veröff. dtsch. Ges. Ernährung* 9 (1963) 282.

⁷⁶ D. L. FOX, *Comparative Biochemistry of Photoreactive Systems*, Vol. 1, S. 11–31, New York 1960.

⁷⁷ O. VOELKER, *Natur u. Museum* 93 (1963) 39.

⁷⁸ O. VOELKER, *J. Ornithol.* 103 (1962) 276.

⁷⁹ H. WACKERNAGEL, *Wiss. Veröff. dtsch. Ges. Ernährung* 9 (1963) 293.

⁸⁰ K. KAYSER, *Gefiederte Welt* (1963) Nr. 7, S. 126.

⁸¹ H. WEBER, *J. Ornithol.* (Berlin) 94 (1953) 342, 102 (1961) 158.

⁸² H. KLEIN, *Gefiederte Welt* (1964) 115.

⁸³ K. KAYSER, *Vogel-Kosmos* 1964, 239.

⁸⁴ J. J. YEALLAND, *Avicultural Mag.* 71 (1965) 31.

⁸⁵ L. A. SWAENEPOEL, *Monde Oiseau* 20 (1964) 118.

⁸⁶ K. SPEICHER, *Kanarienfrend* 17 (1964) 248.

⁸⁷ K. REUTER, *Gefiederte Welt* 1964, Nr. 2, S. 32.

⁸⁸ G. A. RADTKE, *Gefiederte Welt* 1964, Nr. 12, S. 235.