

Die Natur der *trans*-Fettsäuren in unseren Fetten und Ölen

Dr. Constantin Bertoli
Nestlé Product Technology Centre Konolfingen
3510 Konolfingen

SGLUC Tagung
***trans*-Fettsäuren: Ein Sturm im Wasserglas?**
Bern, 27. April 2007

Fetthärtung, eine sehr alte Fettmodifizierungstechnologie

Die Geschichte der Fetthärtung

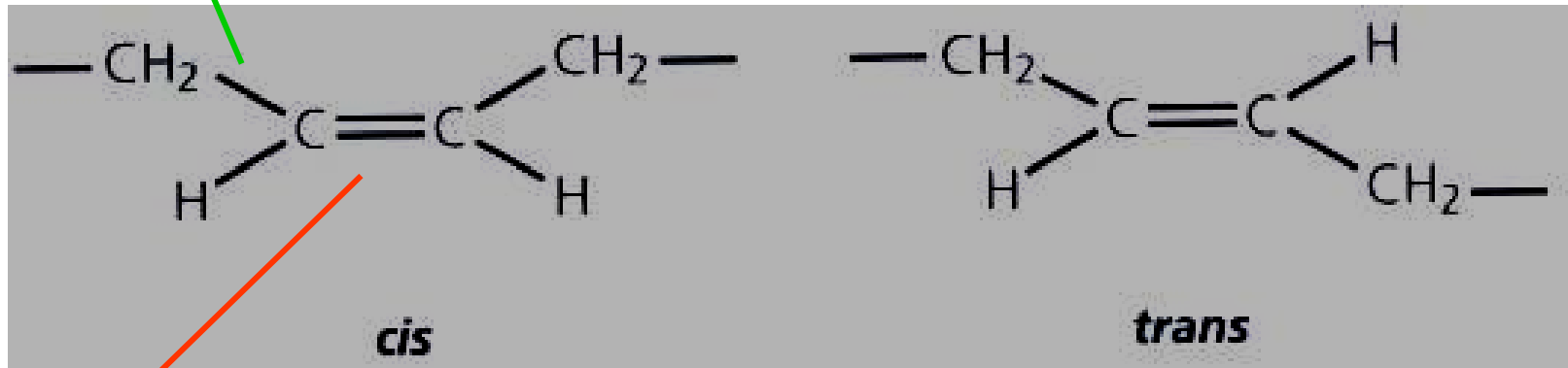
- **1897:** Sabatier und Senderens entdecken die katalytische Härtung
 - Reduktion von Ethylen zu Ethan in Gegenwart von Wasserstoff und einem metallischen Katalysator
- **1902:** der deutsche Chemiker Wilhelm Normann meldet das erste Patent an, das die Fetthärtung beschreibt
- **Ab 1905:** die Seifenindustrie wendet als erste die Fetthärtung an um billige Rohstoffe zu produzieren. Die Lebensmittelindustrie (Margarine) folgt erst einige Jahre später.
- **2. Hälfte 20. Jh.:** wichtigste Modifizierungsmethode für Lebensmittelfette und -öle
- **1990:** Mensink und Katan: *trans*-Fettsäuren beeinflussen das LDL-/HDL-Cholesterin-Profil, Erhöhung des Risikos für Herz-Kreislaufkrankungen
- **Ab 2000:** Fetthärtung wird mehr und mehr zur unerwünschten Fettmodifizierungstechnologie

cis und trans Isomere haben unterschiedliche physiko-chemische Eigenschaften.

Einfach-
bindung

frei drehbar

cis-trans Isomerisierung



starr

Härtung

Dämpfung bei hohen Temperaturen

Doppel-
bindung

Beispiel:

Ölsäure (C18:1 Δ^9 *cis*):

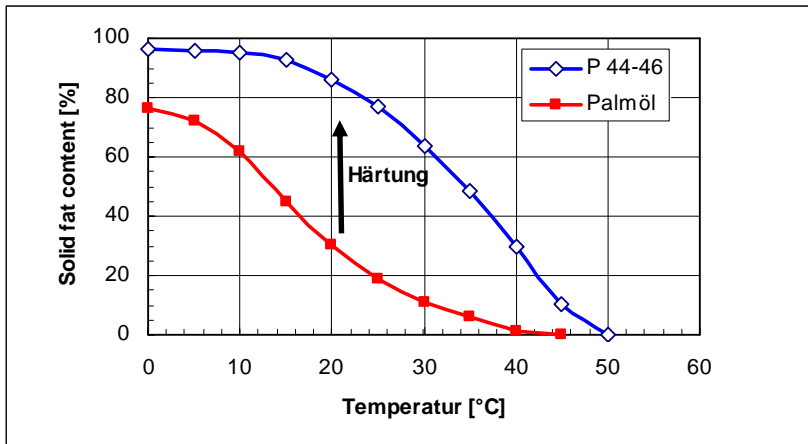
Schmelzpunkt: 16 °C

Elaidinsäure (C18:1 Δ^9 *trans*):

Schmelzpunkt: 44 °C

Teilhärtung verändert die physiko-chemischen Eigenschaften eines Fettes/Öles grundlegend.

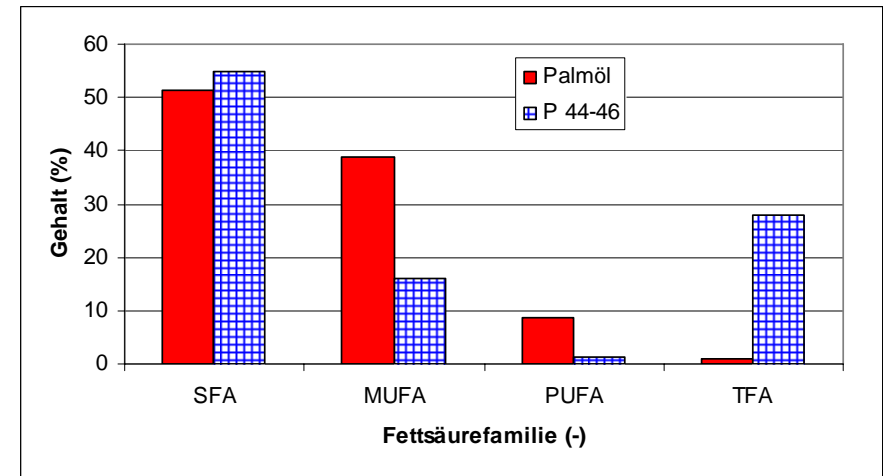
Solid Fat Content Kurve von Palmöl und teilgehärtetem Palmöl



Eigenschaften von teilgehärteten Fetten:

- Oft sehr hoher TFA-Gehalt (bis zu 60 %)
- Hoher Festfettgehalt
- Gute organoleptische Eigenschaften
- Sehr tiefer Gehalt an mehrfachungesättigten Fettsäuren
- Oxidativ sehr stabil

Veränderung des Fettsäureprofils durch Teilhärtung

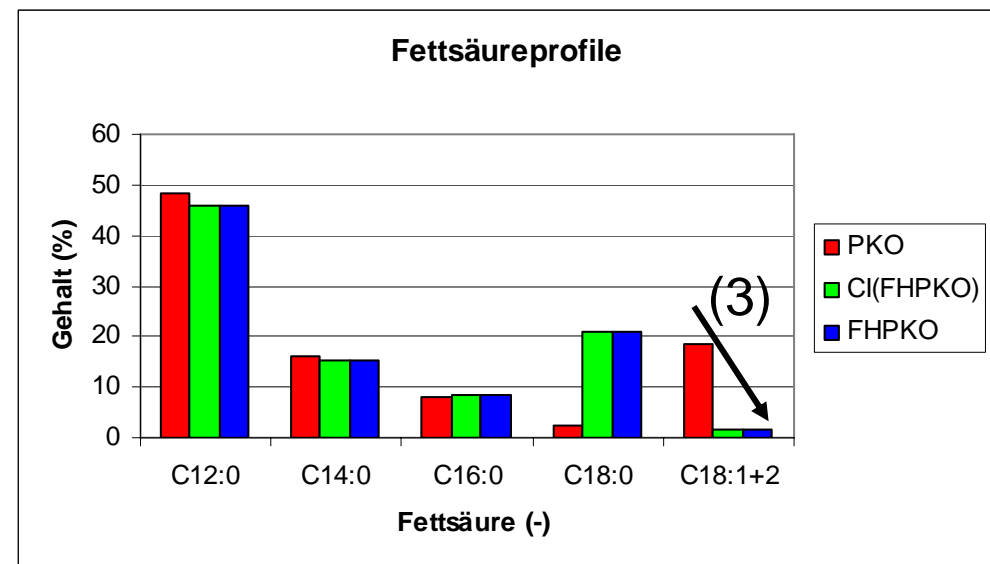
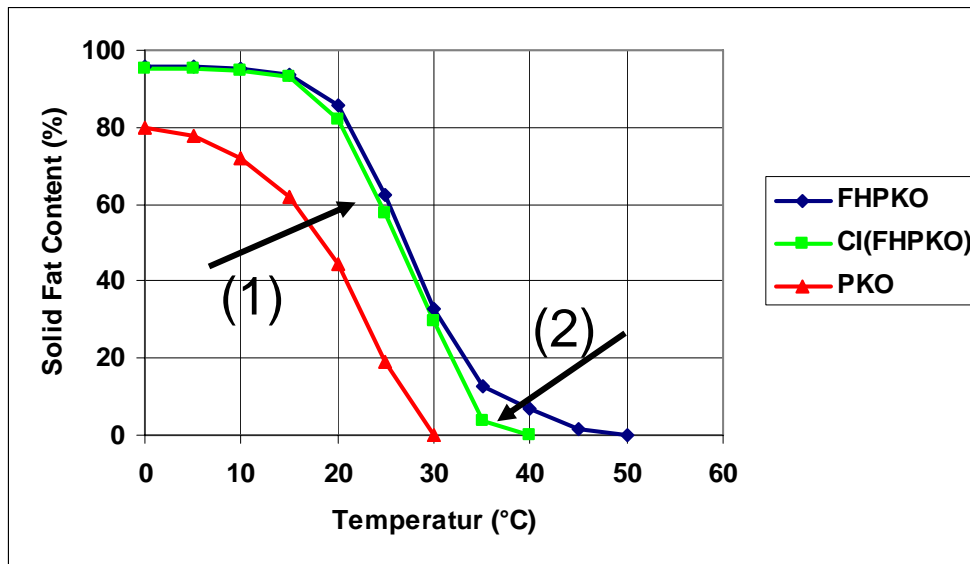


Rancimat Induktionszeit bei 120 °C:

Palmöl: 14 h
P 44-46: 43 h

Die Kombination von Durchhärtung und Umesterung ergibt Fette mit interessanten funktionellen Eigenschaften.

Kombination von verschiedenen Fettmodifizierungstechnologien



CI: chemisch umgeestert, FH: durchgehärtet, PKO: Palmkernöl

Härtung: Erhöhung des Festfettanteiles (1)

Reduzierung der ungesättigten Fettsäuren (3)

Umesterung: Verbesserung des Abschmelzverhaltens (2)

Keine Veränderung des Fettsäureprofils

trans-Isomere: Spuren

Im Wiederkäuermagen werden *trans*-Fettsäuren durch Bakterien gebildet.

trans-Isomere in Wiederkäuerfetten

Futter der Wiederkäuer

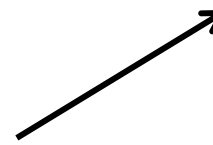
Pansen

Milchfett

Linolsäure
 α -Linolensäure



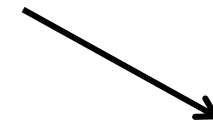
Bio-Härtung
(Bakterien)



C 18:1 *trans*-Isomere



C18:2 *cis,trans*-Isomere



C18:0 (Stearinsäure)

Wiederkäuer-Milchfette: 1 - 6 (8) % *trans*-Isomere abhängig von der Fütterung, Rasse, Klima

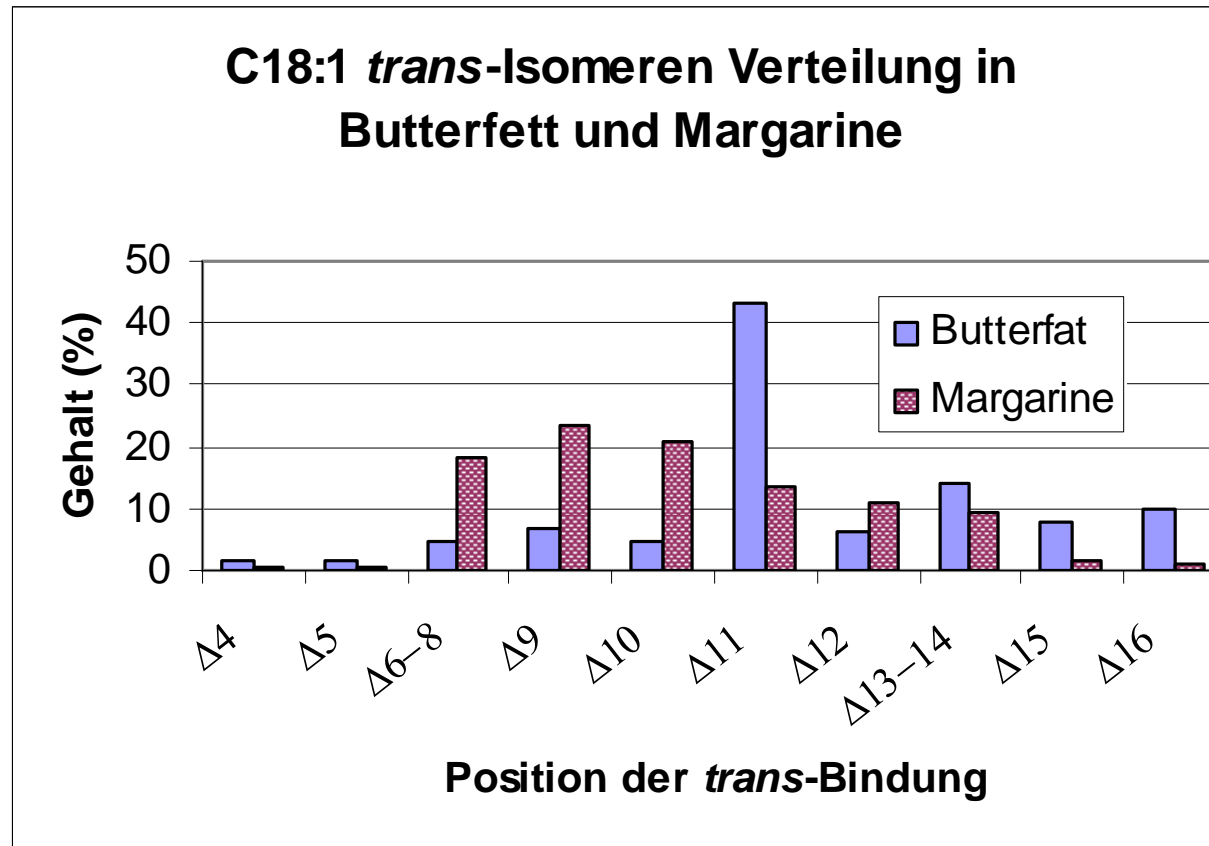
CLA: ein *trans*-Isomer mit positiven physiologischen Eigenschaften?



9,11-Conjugated Linoleic Acid (CLA), ein *trans*-Isomer im Milchfett

- Zwei Hauptisomere: verschiedenste physiologische Eigenschaften wurden beschrieben
- *cis*-9,*trans*-11-CLA anti-cancerogen
 - *trans*-10,*cis*-12-CLA Abnahme des Körperfettes
 - Metabolismus: Wirkungsweise wird immer noch untersucht, noch nicht verstanden
 - Nebenwirkungen: Auftreten von Nebenwirkungen kann nicht ausgeschlossen werden

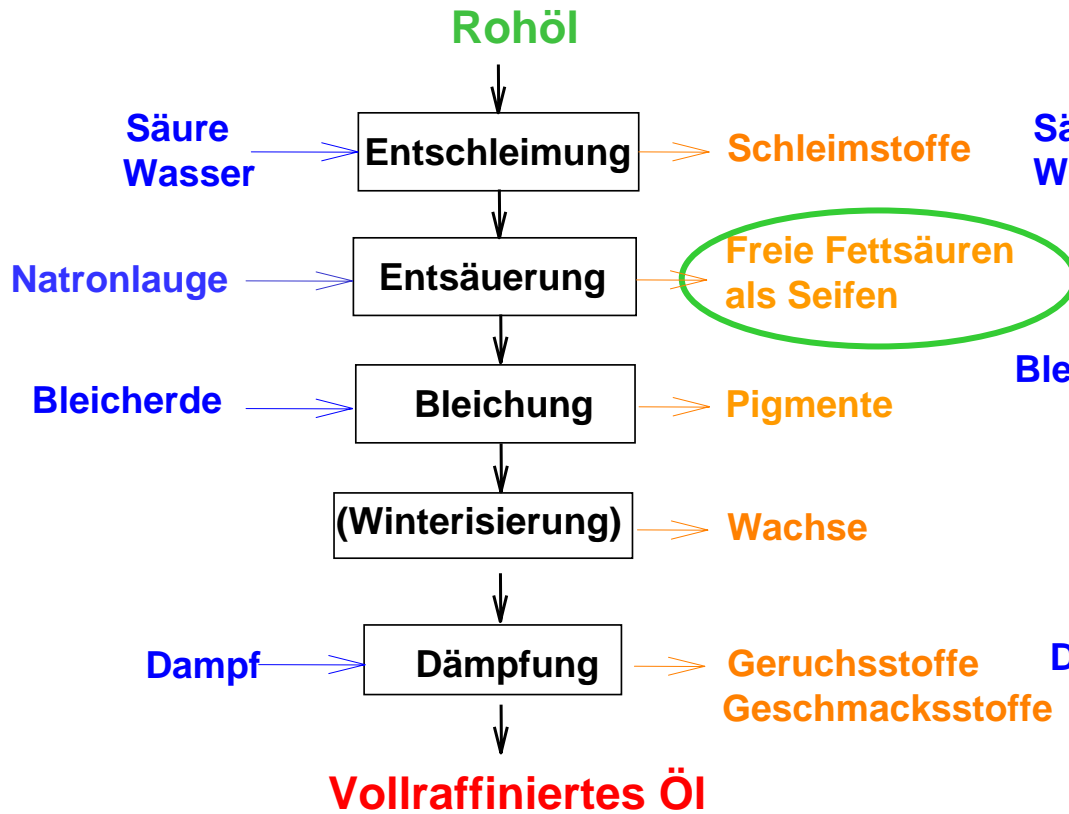
Gehärtete Fette und Milchfett haben ein sehr unterschiedliches *trans*-Isomeren-Profil.



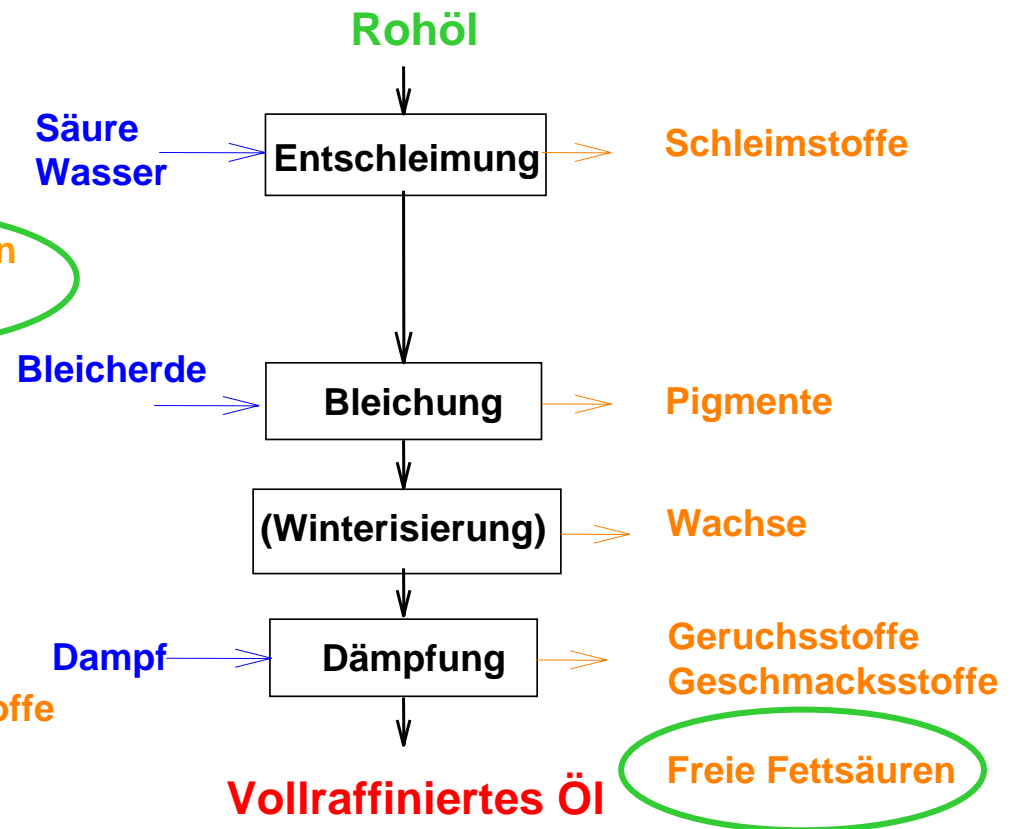
Precht & Molquentin, 1995

Die Raffination, ein Mehrstufenreinigungsprozess, macht Rohöl und -fette genussauglich.

Chemische Raffination



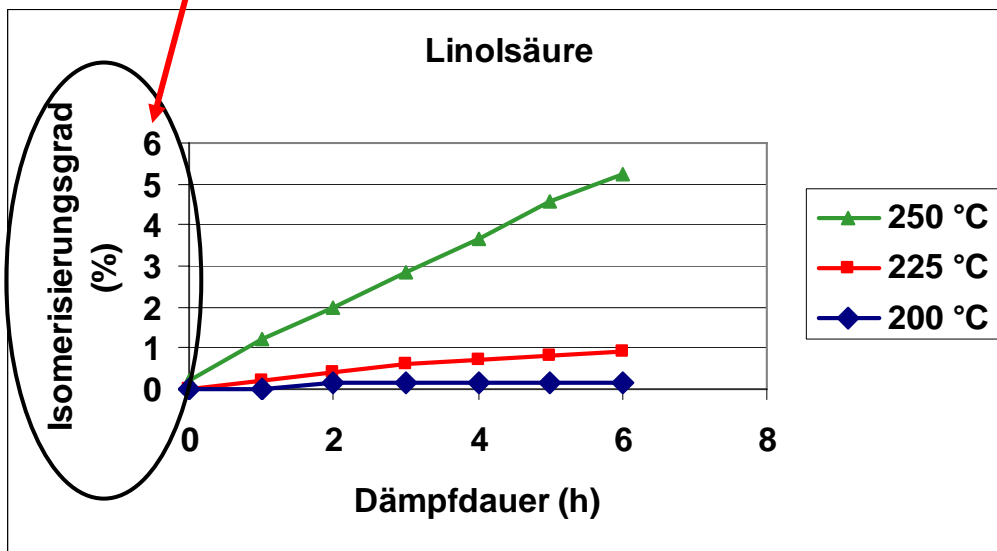
Physikalische Raffination



Mehrfachungesättigte Fettsäuren sind sehr empfindlich auf *trans*-Isomerisierung.

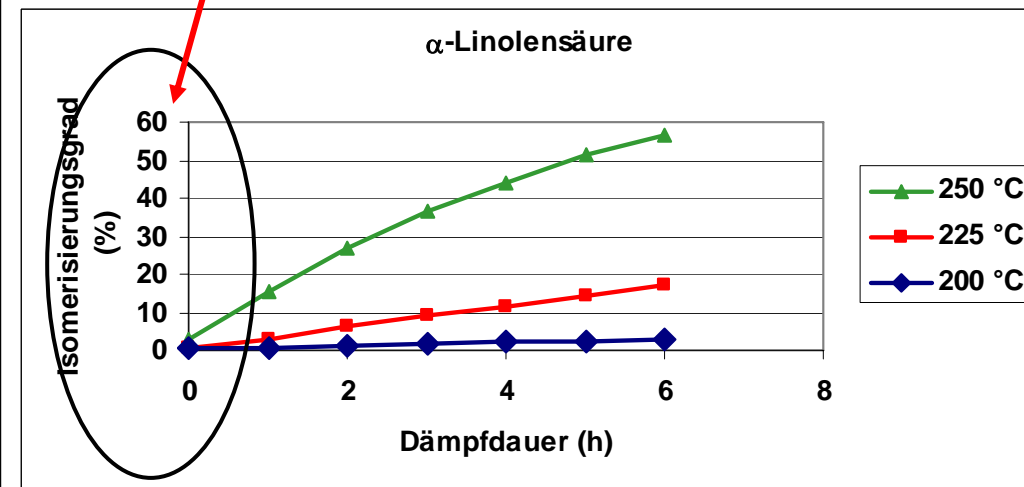
trans-Isomerisierung von Rapsöl während der Dämpfung: Isomerisierungsgrad

0 – 6 %



Bertoli et al., 1996

0 – 60 %



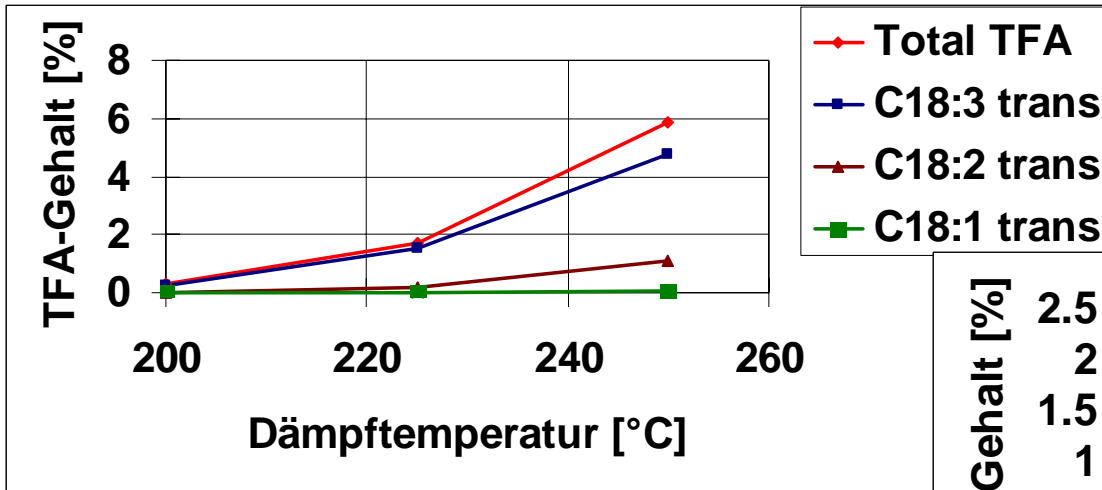
C18:1: Isomerisierungsgrad < 0.1 %

Isomerisierungsgrad (%):

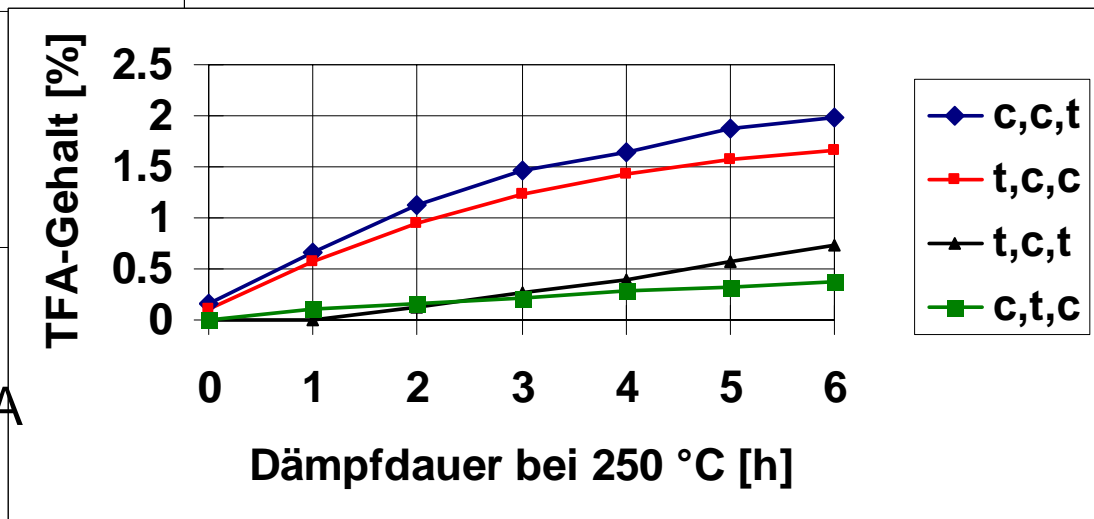
$\text{trans-Isomere Fettsäure 1} / (\text{cis-} + \text{trans-Isomere Fettsäure 1}) \times 100$

Die Dämpfemperatur und -dauer bestimmen den *trans*-Isomeren-Gehalt.

trans-Isomerisierung von Rapsöl während der Dämpfung:
Gesamt TFA-Gehalt und Isomerenverteilung



Dämpfdauer: 6h

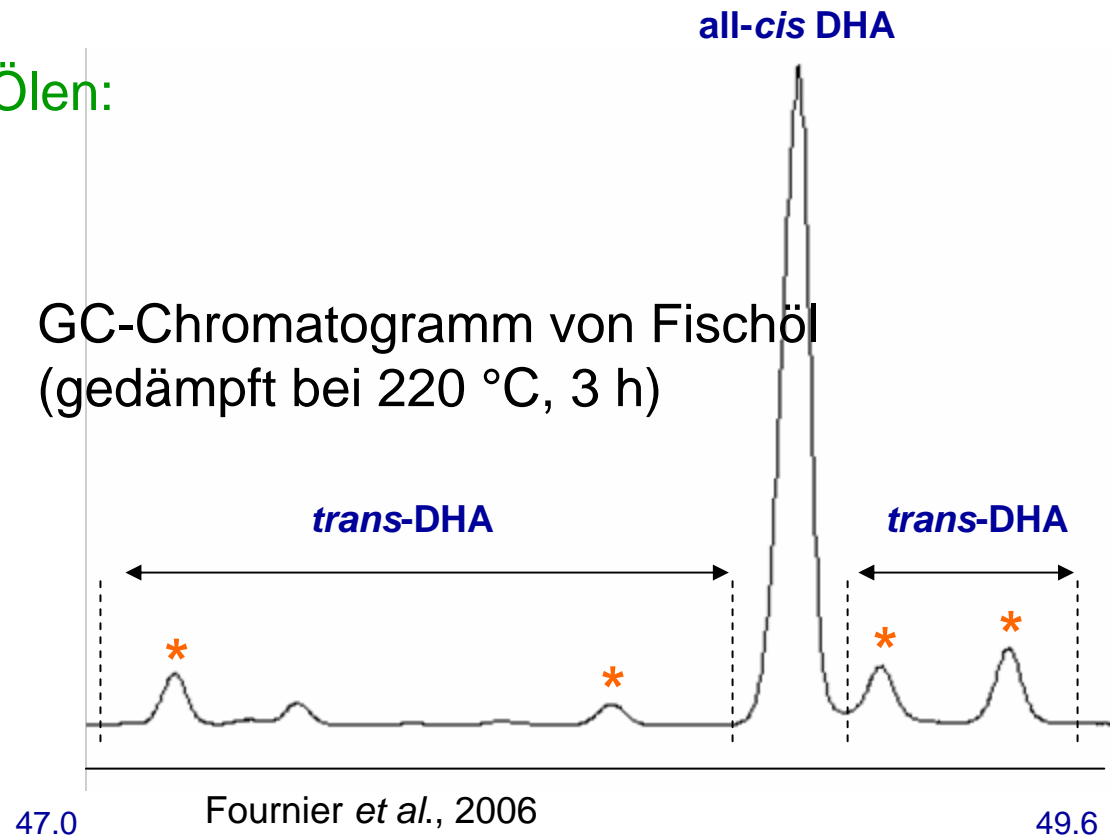


Qualitativ hochwertige Öle mit < 1 % TFA können industriell hergestellt werden.

Wie verhalten sich LC-PUFA beim Dämpfen?

LC-PUFA in Fisch- und Single Cell Ölen:

- Arachidonic acid (C20:4)
- EPA (C20:5)
- DHA (C22:6)



LC-PUFA Öle mit geringem Gehalt an *trans*-Isomeren können industriell hergestellt werden.

LC-PUFA *trans*-Isomeren Gehalt von LC-PUFA Ölen

Öltyp *)	LC-PUFA <i>trans</i> -Isomeren Gehalt (%)	Isomerisierungsgrad (%)
Fischöl (DHA: 25 %)	0.6 (DHA)	2.7
Fischöl (18 % EPA / 12 % DHA)	0.3 (EPA) 0.3 (DHA)	2.0 3.0
Arachidonsäurereiches Öl (42 %)	0.5 (ARA)	1.3

*) : alle Öle vollraffiniert

Herkunft und Verarbeitung bestimmen den TFA-Gehalt.

Fetttyp	TFA-Gehalt
Extra virgin Öle	keine TFA
Raffinierte Pflanzenöle und -fette	max. 1 %
Fraktionierte Fette	max. 1 %
Teilgehärtete Fette	bis zu 60 %
Durchgehärtete Fette	max. 1.5 %
Umgeesterte Fette	häufig < 2 % aber abhängig von den Rohmaterialien
Milchfette von Wiederkäuern	bis zu 8 %, meist < 6 %
Körperfett von Wiederkäuern	bis zu 6 %, häufig tiefer
Schweinefett	max. 2 %
Geflügelfette	max. 2 %

Der Verarbeitungsprozess bestimmt wesentlich den *trans*-Isomeren Gehalt.

Übersicht: Bildung von *trans*-Isomeren bei der Öl- und Fettverarbeitung

Prozess	Einfluss auf Fettsäureprofil	Bildung von <i>trans</i> -Isomeren
Raffination (Dämpfung)	Sehr geringe Veränderungen	sehr geringe Bildung von C18:2 und C18:3 <i>trans</i> -Isomeren Typisch: < 1.5 % Ziel: < 1 % (gut erreichbar)
Fraktionierung	Triglyceridauftrennung: Olein (Anreicherung von un- gesättigten Fettsäuren) und Stearin (Anreicherung von gesättigten Fettsäuren)	Nein (bei der abschliessenden Dämpfung können geringe Mengen C18:2 und C18:3 <i>trans</i> - Isomere gebildet werden)
Teilhärtung	Mehrfach ungesättigte Fettsäuren werden in einfach oder gesättigte Fettsäuren umgewandelt	sehr ausgeprägt (bis zu 60 %) hauptsächlich Positionsisomere von C18:1 wenig C18:2 <i>trans</i> -Isomere

... Fortsetzung Übersicht Prozess und Bildung von *trans*-Isomeren

Prozess	Einfluss auf Fettsäureprofil	Bildung von <i>trans</i>-Isomeren
Durchhärtung	ungesättigte Fettsäuren werden in gesättigte umgewandelt	Spuren
Umesterung	Neuverteilung der Fettsäuren auf dem Glyceringerüst ohne Beeinflussung der Fettsäurezusammensetzung	Nein (bei der abschliessenden Dämpfung können geringe Mengen C18:2 und C18:3 <i>trans</i> -Isomere gebildet werden)

TFA haben einen doppelt negativen Einfluss auf die Blutlipide.

Einfluss der verschiedenen Fettsäuren auf die Blutlipide

Fettsäuretyp	LDL- Cholesterol "bad"	HDL- Cholesterol "good"
SFA C4-C10	0	0
SFA C12-C14-C16)*	↑	↑
SFA C18	0	0
<i>cis</i> MUFA	↓	↑
<i>cis</i> PUFA	↓	0 - ↑
TFA	↑	↓

***) C14 >C12 >C16**

Risikofaktoren für das Entstehen von Herz-Kreislauf-Erkrankungen:

- **Hoher LDL-Gehalt**
- **Tiefer HDL-Gehalt**
- **Hoher Blutfettwert**

Welche Wirkungen haben die verschiedenen *trans*-Isomere auf unseren Lipid-Metabolismus?

Natürlich vorkommende
trans-Fettsäuren in Milchfett

?

Menschliche Lipid-Metabolismus

Prozessgebildete *trans*-Fettsäuren
in Fetten und Ölen

?

Der Einfluss der verschiedenen *trans*-Isomere auf den menschlichen Lipid-Metabolismus ist noch nicht verstanden.

TRANSFACT Studie

Fragestellung:

Welchen Einfluss haben die verschiedenen C18:1 *trans*-Isomere auf den menschlichen Lipid-Metabolismus?

- Klinische Studie (19 Männer, 21 Frauen)
- Teilgehärtetes Fett vs. Milchfett reich an C18:1 *trans*-Isomeren.

Resultate:

- Natürliche und industriell produzierte mono-*trans*-Isomere zeigen eine unterschiedliche Auswirkung auf HDL-C und LDL-C.
- Grosse Geschlechtsunterschiede wurden festgestellt.
- Die industriell produzierten mono-*trans*-Isomere reduzierten den HDL-C Gehalt nur bei Frauen, nicht aber die natürlichen.

Zusammenfassung:

- Der Gehalt an *trans*-Isomeren hängt vom Fetttyp und dem Verarbeitungsprozess ab.
- Die Teilhärtung ist die Hauptquelle für *trans*-Isomere.
- Bei der Dämpfung werden in geringen Mengen *trans*-Isomere von mehrfach ungesättigten Fettsäuren gebildet.
- Fraktionierung und Umesterung bilden keine *trans*-Isomere.
- Wiederkäuerfette enthalten natürlich *trans*-Isomere.
- Eine erste Studie deutet darauf hin, dass sich Milchfett-*trans*-Isomere anders verhalten als prozessgebildete.
- Der Einfluss der verschiedenen *trans*-Isomere auf den menschlichen Lipid-Metabolismus ist nicht noch vollständig verstanden.

Literatur

- C. Bertoli *et al.* Formation of *trans* Fatty Acids during Deodorization of Low Erucic Acid Rapeseed Oil. in: S. S. Koseoglu, K. C. Rhee, R.F. Wilson, (eds.), Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oil Processing, vol. 2, AOCS Press, Champaign, 1998.
- J.M. Chardigny *et al.* Rationale and design of the TRANSFACT project phase I: A study to assess the effect of the two different dietary sources of *trans* fatty acids on cardiovascular risk factors in humans. Contemporary Clinical Trials 27, 364-373 (2006).
- R.H. Eckel *et al.* Understanding the Complexity of Trans Fatty Acid Reduction in the American Diet. American Heart Association Trans Fat Conference 2006. Report of the Trans Fat Conference Planning Group. Circulation J. American Heart Association, April 11, 2007.
- V. Fournier *et al.* Analysis of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acid geometrical isomers formed during fish oil deodorization. J. Chromatography A 1129, 21-28 (2006).
- R.P. Mensink & M.B. Katan. Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. New England J. Medicine 323, 439-445 (1990).
- Y. Park & M.W. Pariza. Mechanisms of body fat modulation by conjugated linoleic acid (Review article). Food Research International 40, 311-323 (2007).
- D. Precht & J. Molzentin. *Trans* fatty acids: Implications for health, analytical methods, incidence in edible fats and intake. Nahrung 39, 343-374 (1995).
- P. Wassell & N.W.G. Young. Food Applications of *trans* fatty acid substitutes. International J. Food Science and Technology 42, 503-517 (2007).