

Bedeutung und Vorkommen von trans-Fettsäuren in Nahrungsfetten

1. ESSENTIELLE FETTSÄUREN	1
2. VERARBEITUNG VON NAHRUNGSFETTEN	2
3. ERNÄHRUNGSPHYSIOLOGISCHE BEDEUTUNG DER TRANS-FETTSÄUREN	2
4. ANALYTIK DER TRANS-FETTSÄUREN	3
5. VORKOMMEN VON TRANS-FETTSÄUREN IN LEBENSMITTELN	4
6. LEBENSMITTELRECHTLICHE BEWERTUNG	5

1. Essentielle Fettsäuren

Nahrungsfette versorgen den menschlichen Organismus mit essentiellen Fettsäuren, zu denen Linol- und Arachidonsäure gehören. Der Bedarf liegt bei 7g Linolsäure /Tag für Erwachsene. Linolsäure wird im menschlichen Organismus zu Arachidonsäure aufgebaut. Bei Mangel an essentiellen Fettsäuren treten Veränderungen im Fettsäurestoffwechsel und der Fettsäurezusammensetzung der Gewebe, Strukturveränderungen der Mitochondrien usw. ein. Eine wichtige Funktion der essentiellen Fettsäuren ist die Versorgung des Körpers mit für den Aufbau von Prostaglandinen, die u.a. den Blutdruck senken, die Magensaftsekretion hemmen und am Fettstoffwechsel beteiligt sind. (1)

Alle essentiellen Fettsäuren sind geradzählige Isolenfettsäuren mit einer Methylgruppe zwischen den Doppelbindungen, wobei die Mehrfachbindungen generell cis-konfiguriert sind.

Trans-Fettsäuren haben gegenüber cis-Fettsäuren andere räumliche Strukturen, die ernährungsphysiologisch nachteilig sind. Sie kommen in geringen Mengen in tierischen Fetten auf Grund mikrobiologischer Stoffwechselprozesse vor. Größere Mengen entstehen bei der Fettgewinnung und Raffination aus pflanzlichen Fetten durch Isomerisierung der cis-Form. Sie sind thermodynamisch stabiler und haben einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden cis-Verbindungen. Insbesondere bei der Fetthärtung entstehen eine Vielzahl von positionsisomeren trans-Fettsäuren, deren Anteil, Verteilung, und physiologische Auswirkung weitestgehend unbekannt sind.

Die Aufnahme von trans-Fettsäuren und ihrer Positionsisomeren ist durch die breite Anwendung von partiell gehärteten Fetten in der Nahrungsmittelindustrie in den entwickelten Industrieländern erheblich.

2. Verarbeitung von Nahrungsfetten

Bei der katalytischen Hydrierung (Härtung) von Fetten reagieren die ungesättigten Fettsäuren unter Absättigung der Doppelbindungen, die eine Erhöhung des Schmelzpunktes und auch der Oxidationsstabilität zur Folge hat. Bei der Hydrierung spielen sich zusätzlich Nebenreaktionen, wie die Bildung von Positions- und trans-Isomeren ab. Die Positionsisomeren entstehen durch Wanderung von Doppelbindungen bzw. partielle Hydrierung von Polyenfettsäuren. Die nach der technischen Hydrierung erhaltene Menge an trans-Fettsäuren schwankt zwischen 5 und 70% (bezogen auf die Gesamtmenge der ungesättigten Fettsäuren). Bei der Hydrierung werden außer den Fettsäuren auch Carotenoide und Vitamin A verändert, die damit ihre vitaminisierende Wirkung verlieren. Dagegen bleiben Sterole und Tocopherole unverändert.

Das Ausmaß der Bildung von trans-Fettsäuren und deren Positionsisomerenverteilung ist von der Art des Katalysators abhängig. Der Anteil der trans-Fettsäuren an Monoensäuren beträgt beispielsweise bei Nickelkontakten 40%, bei Nickelsulfid-Kontakten 90% und bei Kupferkontakten 10%.(2)

3. Ernährungsphysiologische Bedeutung der trans-Fettsäuren

Nahrungsfette besitzen zwei wichtige physiologische Aufgaben. Zum einen sind sie Brennstoff-Lieferant für den Organismus, zum anderen versorgen sie den Organismus mit essentiellen Fettsäuren. Diese sind wichtige Bestandteile biologischer Membranen und Ausgangspunkt der Prostaglandinsynthese. (3) Essentiell ist nur die cis-Form der Fettsäuren.

Aus biochemisch-medizinischen Forschungsprojekten ist bekannt, dass trans-Fettsäuren für negative Effekte in der Humanernährung verantwortlich sind. Bei erwachsenen Menschen werden trans-Fettsäuren aus der Nahrung resorbiert und in die Plasma- und Organlipide eingelagert. (4,5) Zahlreiche Untersuchungen an Säugetieren weisen Unterschiede im Stoffwechsel und in der physiologischen Wirkung zwischen cis- und trans-Isomeren nach.

Folgende physiologisch ungünstige Wirkungen werden für trans-Fettsäuren diskutiert (5, 6, 7):

- verminderte Oxidation und ATP-Synthese
- Zunahme des Bedarfs an essentiellen Fettsäuren
- Beeinträchtigung der Desaturation und Kettenelongation essentieller Fettsäuren
- reduzierte Arachidonsäure-Konzentration in Gewebelipiden
- verminderte Cyclooxygenase-Aktivität
- erniedrigte Prostaglandin-Spiegel in Serum und Geweben
- Änderung von Membranfluidität und anderen Membranfunktionen
- erhöhter Serum-Cholesterolspiegel

- Artherogenese (Arterienverkalkung)
- Carcinogenese (Krebsentstehung)

In einer Studie des Institutes für Biochemie der Universität Hamburg wurde nachgewiesen, daß trans-Fettsäuren ähnlich den gesättigten Fettsäuren den Plasmaproteinspiegel beeinflussen.(6)

4. Analytik der trans-Fettsäuren

In der Routineanalytik werden die trans-Fettsäuren mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie, der Gaschromatographie und der Argentationschromatographie bestimmt.

Die Bestimmung mittels Infrarotspektroskopie basiert auf einer Absorptionsbande der trans-Fettsäuren bei $10,3 \mu\text{m}$ (970 cm^{-1}), die durch eine Deformationsschwingung der C-H-Bindung der trans-Doppelbindung verursacht wird. Der Nachteil der Infrarottechnik besteht darin, daß nur der Gesamtgehalt an trans-Fettsäuren eines Fettes erfaßt werden kann und damit keine Informationen über den Typ der trans-Fettsäuren zugänglich sind und die Kalibrierung abhängig von der Natur der vorkommenden trans-Isomere sein müßte. Es existieren Standardvorschriften (z.B. der DGF-Einheitmethoden oder AOCS-Einheitmethoden Ce 1c-89), in denen die Meß- und Kalibrierungsbedingungen exakt definiert sind. Die AOCS-Standardmethode wurde nach umfangreichen Ringversuchen 1995 neu gefaßt!

Die Gaschromatographie wird routinemäßig für die Analyse der Fettsäuren und ihrer Methylester eingesetzt. Die Trennung der cis und trans-Isomeren kann sowohl an gepackten, als auch an Kapilarsäulen erfolgen. Obwohl cis- und trans-Monoensäuren mit einer Doppelbindung an Kapilarsäulen gut getrennt werden können, gibt es bei der Identifizierung der Vielzahl der bei der Hydrierung entstehender Positionsisomere Schwierigkeiten. Die Zuordnung wird durch Überlappung der einzelnen Peaks erschwert.(8) Zur gaschromatographischen Trennung der geometrischen Isomeren werden auch Derivate entsprechender Methylester herangezogen.

In der Argentationschromatographie werden mit Silberionen beladene Silicagele oder Ionenaustauscher eingesetzt. Man macht sich hier den **###**-Komplex zunutze, den Elektronen der Doppelbindungen mit den Silberionen eingehen. Die Komplexe mit den cis-Doppelbindungen sind stabiler als die der trans-Bindungen, so daß erstere langsamer eluiert werden.(9)

Die einfachste und verbreitetste Argentationschromatographie für die Fettsäurebestimmung ist eine Silbernitrat-Dünnschichtchromatographie kombiniert mit einer Gaschromatographie. Bei dieser Technik wird über die Silbernitrat.-Dünnschichtchromatographie eine Auftrennung der Methylester in cis- und trans-Isomere vorgenommen und diese nachfolgend mittels

Gaschromatographie quantifiziert. Bei Fetten, die hauptsächlich C₁₈-ungesättigte Fettsäuren enthalten, ist die Trennung der cis- und trans-Isomeren möglich. Bei hydrierten Seetierölen treten jedoch Probleme mit überlappten Zonen sowohl der verschiedenen Kettenlängen, als auch der cis- trans-Isomeren auf.

In Bezug auf die Bestimmung der Positionsisomeren ist die Leistungsfähigkeit der Argentationschromatographie begrenzt.

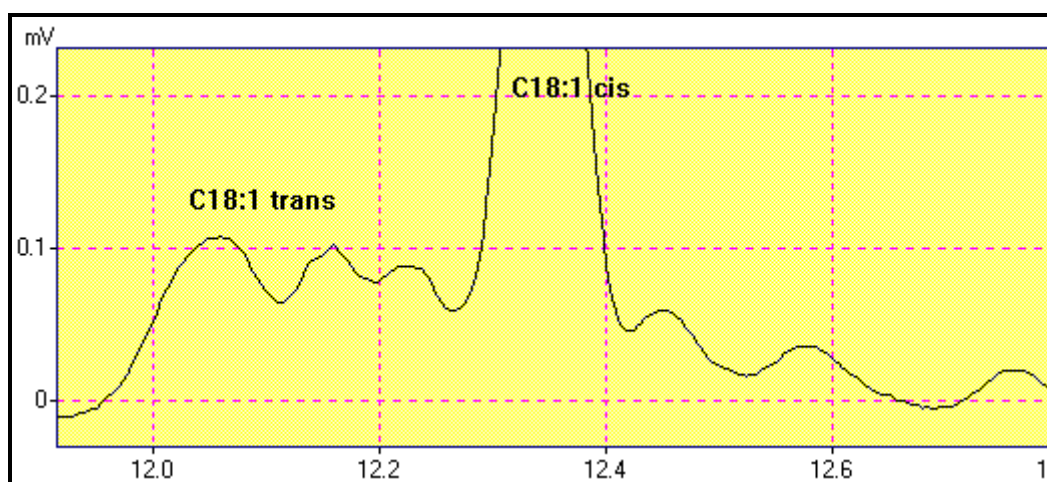
Durch Kombination der o.g. analytischen Verfahren mit der Ozonolyse konnte nachgewiesen werden, daß technisch gehärtete Fette Positionsisomere der Elaidinsäure in großem Umfang enthalten. Dazu wurde mittels Argentations-DC der Elaidinsäurebereich separiert, durch Ozonolyse wurden die Mehrfachbindungen chemisch gespalten und durch Kapillargaschromatographie die entstandenen Aldehyde und Oxo-Fettsäuremethylester bestimmt.

Abb.1 zeigt ein typisches Chromatogramm des C_{18:1} - cis - trans - Bereiches.

Data:GOGO.D45
Chrom:GOGO.C45

Method:
Back chrom:

Ch=1



5. Vorkommen von trans-Fettsäuren in Lebensmitteln

Nach Untersuchungen von GERTZ (10) sowie STEINHART (11) liegen die trans-Fettsäuregehalte in Diätmargarine etwas unter 1% bei Reform-Margarine etwas über 1%. Bei Verwendung von partiell hydrierten Fetten liegt der Gehalt an trans-isomeren Octadecensäure bei mehr als 0,5%.

Problematisch ist der Anteil an trans-Fettsäuren in Brat- und Siedefetten. Vorfritierte Pommes frites enthalten ca. 5-7% Fett mit ca. 15% trans-Fettsäuren. Beim fritieren nehmen diese ungefähr 2/3 des Fettgehaltes vom Frittierfett auf. Fertig fritierte Pommes frites enthalten 13-20% Fett mit manchmal mehr als 30%trans-Fettsäuren.(10)

Der Diätverband schätzt die durchschnittliche Aufnahme an trans-Fettsäuren auf 3-4g/Tag/Person. Sie wird aber bereits bei einem Imbiß (ca. 165g Portion) um mehr als 100% überschritten. Da über Margarine, Chips und andere Knabbererzeugnisse weitere Mengen an trans-Fettsäuren aufgenommen werden, wird die durchschnittliche Aufnahme von trans-Fettsäuren über dem Schätzwert von 6-7g/Tag/Person liegen.

In den USA und Kanada produzierten Margarinen haben höhere trans-Fettsäuregehalte als englische oder deutsche Produkte, da zum einen die als Ausgangsprodukt verwendeten Fette wie auch die Verzehrsgewohnheiten der amerikanischen und europäischen Bevölkerung differieren (hoher Konsum von Frittierfett aus Fastfood in den USA).

Bei Untersuchungen am Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Berlin wurden trans-Fettsäuregehalte und Positionsisomerenmuster der Elaidinsäure in Margarinen des deutschen Marktes bestimmt. Alle mit gehärteten Fetten produzierten Margarinen weisen trans-Fettsäuren auf, wobei der Trend der letzten drei Jahre eindeutig fallend ist. Einen hoher Anteil dieser sind Positionsisomere der Haupt-trans-Fettsäure — Elaidinsäure (bis zu 50%).

6. Lebensmittelrechtliche Bewertung

In den letzten 3 Jahrzehnten sind umfangreiche Studien zur Wirkung der trans-Fettsäuren beim Menschen durchgeführt worden, beispielsweise von Carpenter und Slover (USA, 1973 und 1985), Parodi (USA, 1976), Smith et al. (USA, 1978), Enig (USA, 1984 und 1990), Heckers und Melcher (BRD; 1978), Beare-Rogers et al. (Canada; 1979) und Leighfield (Großbritannien; 1990).

Im Ergebnis solcher umfassenden Studien sind in zahlreichen Staaten (z.B. USA, Großbritannien) die Deklarationspflicht für trans-Fettsäuregehalte in Lebensmitteln durchgesetzt worden. In Deutschland ist eine entsprechende Deklarationspflicht im Rahmen der Nährwertkennzeichnungspflicht in Vorbereitung und wird voraussichtlich noch in diesem Jahr in Kraft treten. Dazu sind noch weitere Untersuchungen verschiedenster Lebensmittelgruppen notwendig; nicht zuletzt aufgrund neuer EG- Richtlinien (z.B. die in

Vorbereitung befindlichen Schokoladenrichtlinie), die beispielsweise den Zusatz pflanzlicher Fette in Schokoladen zuläßt.(12)

Literatur:

- (1) Franzke, C., Allgemeine Lebensmittelchemie, BEHR's-Verlag 1996
- (2) Belitz, H.-D., W. Grosch, Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer-Verlag 1987
- (3) Stryer, L., Biochemie, Friedr. Vieweg & Sohn, 1987
- (4) Emken, E.A., W.K. Rohwedder, R.O. Adlof, W.J. De Jarlais, R.M. Gulley, Lipids 2/1986, 589-595
- (5) Kolletzko, B., Zufuhr, Stoffwechsel und biochemische Wirkung trans-isomerer Fettsäuren bei Säuglingen, Die Nahrung, 35(1991), 230-283
- (6) Mensink, R.-P, M.-B. Katan, Trans-Monounsaturated Fatty Acids in Nutrition and their Impact on Serum Lipoprotein Levels in Man, Prog. Lipid Res., Volume 32, No. 1(1993), 111-121
- (7) Suckling, K.-E., Jackson, B., Animal Models of Human Lipid Metabolism, Prog. Lipid Res. Volume 32, No. 1(1993), 1-17
- (8) Firestone, D., A. Sheppard, Adv. Lipid Methodol.--One, 1992, 273-322
- (9) Christie, W.-W., G.M. Breckenridge, J. Chromatogr. 469(1989), 261-9
- (10) Gertz, C., trans-Fettsäuren in Lebensmitteln, Lebensmittelchemie 50(1996)/3, 50-52
- (11) Steinhardt, H., Pfalzgraf, A., trans-Fettsäuren in Lebensmitteln, Fat Sci. Technol. 2(1994), 42-45
- (12) EU-Nachrichten 16/96

© 2000 UBF Untersuchungs-, Beratungs-, Forschungslaboratorium GmbH