

Zur Analytik und ernährungsphysiologischen Beurteilung von Margarinen und Speisefetten

Autor(en): **Blumenthal, A. / Cerny, M. / Taube, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **69 (1978)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983321>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Analytik und ernährungsphysiologischen Beurteilung von Margarinen und Speisefetten

A. Blumenthal, M. Cerny, E. Taube

Zentral-Laboratorium des Migros-Genossenschafts-Bundes, Zürich

Einleitung

Ernährungsphysiologische Aspekte

Fett hat in der Ernährung neben der unspezifischen Aufgabe als Energiespender und Lieferant von C-Atomen für Biosynthesen eine spezifische Aufgabe als Träger der essentiellen Fettsäuren und fettlöslichen Vitamine.

Die essentiellen Fettsäuren können vom Warmblüterorganismus nicht synthetisiert werden, weshalb sie mit der Nahrung zugeführt werden müssen (1).

Die praktisch wichtigste essentielle Fettsäure ist die cis, cis- Δ 9.12-Octadecadiensäure (cis, cis-Linolsäure). Was ihren Tagesbedarf anbelangt, herrscht diesbezüglich heute unter den Ernährungswissenschaftlern weitgehend Einigung. Um die Folgen einer verminderten Linolsäurezufuhr zu verhüten, empfiehlt Zöllner (2) eine Konsumation von mindestens 10 g/Tag, eine Zahl, der sich die Deutsche Gesellschaft für Ernährung auch angeschlossen hat. Die bei der partiellen Hydrierung der Fette entstehenden isomeren trans-Formen der Linolsäure haben keine oder nur geringe essentielle Wirkung. Die amerikanische Gesundheitsbehörde, die Food and Drug Administration, verlangt daher, daß bei Nährwertangaben nur das cis, cis-Isomer berücksichtigt wird (3).

Als Konsequenz für aussagefähige Fettuntersuchungen bedeutet dies, daß der Gehalt von cis, cis-Linolsäure zuverlässig bestimmt werden muß.

Von den trans-Fettsäuren, die von der partiellen Hydrierung der Fette herühren, steht die trans- Δ 9-Octadecensäure (Elaidinsäure) mengenmäßig im Vordergrund. Ihre Bestimmung in Margarinen und Speisefetten gibt Auskunft über den Einsatz von partiell hydrierten Fetten. Die ernährungsphysiologische Bedeutung der trans-Fettsäuren wird heute nicht eindeutig beurteilt, es mangelt jedoch nicht an Hinweisen auf eine negative Auswirkung im Organismus, besonders bei hohen Zufuhrmengen (4, 5, 7).

Der Serumcholesterinspiegel ist als Risikofaktor für die Entstehung einer koronaren Herzkrankheit anerkannt. Dieser läßt sich durch Menge und Fettsäurezusammensetzung der Nahrungsfette beeinflussen. Eine gute Uebersicht der ein-

schlägigen Literatur zu diesem Thema ist in der Arbeit von *Huth* und Mitarbeitern (4) zu finden.

Unter den gesättigten Fettsäuren (S) vermögen im wesentlichen nur Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure den Blutcholesterinspiegel zu erhöhen, während die gesättigten Fettsäuren mit weniger als 12 C-Atomen sowie die Stearinsäure kaum mehr wirksam sind. Die Aufnahme von Fetten mit einem hohen Gehalt der mehrfachungesättigten Fettsäuren (Polyenfettsäuren P) kann dagegen den Cholesterinspiegel in Serum senken.

Während Jahren war es üblich, die Wirkung der Nahrungsfette auf den menschlichen Serumcholesterinspiegel mit dem P/S-Quotienten nach Joliffe dem Verhältnis von Polyensäuren zu gesättigten Fettsäuren zu charakterisieren. Zahlreiche kontrollierte Diätstudien zeigen jedoch, daß der P/S-Quotient überholt ist, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Senkung des Cholesterinspiegels in Serum auf diätetischem Wege ist möglich sowohl durch die Reduktion des Anteils gesättigter, den Cholesterinspiegel steigernder Fettsäuren als auch durch die Erhöhung der mehrfachungesättigten Fettsäuren in der Kost. Bei der gleichen Quantität ist jedoch die Einnahme von Polyenfettsäuren nur ungefähr halb so wirksam wie die Reduktion der entsprechenden gesättigten Fettsäuren, weshalb die Beurteilung heute nach der Formel von *Keys* (6) vorgenommen wird:

$$\Delta \text{ Chol.-Wert} = \text{Konst} (2 \Delta S - \Delta P)$$

Δ Chol.-Wert ist eine Größe, die Aussagen über das Verhalten der Serumcholesterinkonzentration unter gewissen hypothetischen Voraussetzungen ergibt (4). Je größer der Wert ist, desto mehr wird der Serumcholesterinspiegel gesenkt.

Da es sich bei P/S um einen Quotienten, beim Δ Chol.-Wert um eine Differenz zweier Größen handelt, besteht keine direkte Relation zwischen diesen beiden Werten. An einem Zahlenbeispiel kann der Unterschied dieser beiden Beurteilungsmaßstäbe gut dargelegt werden:

Fett 1:	S = 40%,	P = 40%
Fett 2:	S = 20%,	P = 20%

Der P/S-Quotient beider Fette beträgt 1. Nach diesem Kriterium erscheinen sie in bezug auf cholesterinsenkende Wirkung als gleichwertig.

Δ Chol.-Wert des Fettes 1 beträgt 14,6 (Berechnungs. Untersuchungsergebnisse).

Δ Chol.-Wert des Fettes 2 ist 21,2. Fett 2 hat demzufolge eine stärkere cholesterinsenkende Wirkung als Fett 1.

Die komplexe Wechselwirkung zwischen Nahrungsfetten und Serumcholesterin wird auch mit dem Δ Chol.-Wert nur approximativ dargestellt, da in diesem Kriterium die ungleiche Wirkung der verschiedenen gesättigten Fettsäuren, eine eventuelle Wirkung der Stearinsäure sowie der trans-Fettsäuren nicht in Betracht gezogen werden (4, 7, 8).

Um die Δ Chol.- bzw. P/S-Werte vergleichen zu können, ist es nötig, genau zu definieren, welche gesättigten und welche mehrfachungesättigten Fettsäuren bei der

Berechnung berücksichtigt wurden. In unserer Arbeit bedeutet S die Summe der Laurin- (C12), Myristin- (C14) und Palmitinsäure (C16). Auch hat man bisher unter P gewöhnlich die Summe der mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit allen ihren Isomeren erfaßt. Die in der europäischen Durchschnittskost mengenmäßig weitaus wichtigste mehrfach ungesättigte Fettsäure mit unbestrittener cholesterinsenkender Wirkung ist jedoch die cis, cis- Δ 9.12-Octadecadiensäure (8), deshalb haben wir unter P nur diese berücksichtigt.

Gesetzliche Regelungen in der Schweiz

Nach Artikel 19 der eidgenössischen Lebensmittelverordnung sind für Lebensmittel Hinweise auf krankheitsheilende und krankheitslindernde Wirkung im allgemeinen verboten. Hinweise auf Nährstoffe, deren Bedeutung und Wirkung, sind dagegen möglich, bedürfen aber der Bewilligung des Eidgenössischen Gesundheitsamtes. In bezug auf Vitamine existiert sogar eine Verfügung des Eidgenössischen Departementes des Innern, die Zusatz und Anpreisungen bei Lebensmitteln genau reglementiert.

Das Eidgenössische Gesundheitsamt hat der Bedeutung der essentiellen Fettsäuren insofern auch Rechnung getragen, als es unter gewissen Voraussetzungen, die im Laufe der letzten Jahre allerdings verschiedene Änderungen erfuhren, Hinweise auf essentielle Fettsäuren zuläßt. So gelten heute bei Margarinen und Speisefetten die folgenden Regelungen, die allerdings in keiner Veröffentlichung festgehalten sind, der Gesetzeskraft zukommt:

Mindestens 8% essentielle Fettsäuren im Fettanteil:

Hinweis auf «essentielle Fettsäuren» gestattet;

Mindestens 20% essentielle Fettsäuren im Fettanteil:

«Reich an essentiellen Fettsäuren» oder sinngemäße Hinweise gestattet.

Diese Kriterien entsprechen nun aus verschiedenen Gründen nicht mehr den neuesten ernährungsphysiologischen Erkenntnissen. Wir haben eine Reihe von Margarinen und Speisefetten des Handels untersucht, die analytischen Werte den Anpreisungen gegenübergestellt und sie anschließend nach folgenden Bewertungskriterien, die den Erfahrungen der jüngsten Zeit Rechnung tragen, beurteilt:

1. Gehalt der cis, cis-Linolsäure im Produkt
2. Δ Chol.-Wert des Produktes

Experimenteller Teil

Untersuchungsmaterial

In die Untersuchungen wurden 14 verschiedene Margarinesorten sowie 11 Speisefette (Pflanzenfette) einbezogen, die wir dem Detailhandel entnahmen.

Bei zwei Produkten handelte es sich um kalorienarme Margarinen, die in der Schweiz die Sachbezeichnung «Kalorienarmer Brotaufstrich» tragen müssen. Auf

den Packungen stellten wir eine Vielzahl von Anpreisungen der mehrfach ungesättigten Fettsäuren, deren Bedeutung und Wirkung fest.

Die verschiedenartigen Anpreisungen wurden in 6 Gruppen eingeteilt. Im Probenverzeichnis (Tabelle 1) ist bei jeder Probe die entsprechende Gruppe angegeben.

Tabelle 1. Probenverzeichnis und Anpreisungen

Probe-Nr.	Fettsorte	Anpreisung	Probe-Nr.	Fettsorte	Anpreisung
1	Margarine	C, D	15	Pflanzenfett	C, D
2	Margarine	C	16	Pflanzenfett	C
3	Margarine	C, D	17	Pflanzenfett	A, D
4	Margarine	C	18	Pflanzenfett	G
5	Margarine	F	19	Pflanzenfett	B, F, D
6	Margarine	F	20	Pflanzenfett	B
7	Margarine	G	21	Pflanzenfett	G
8	Margarine	C, D	22	Pflanzenfett	C, D, E
9	Margarine	B, D	23	Pflanzenfett	C, D, E
10	Margarine	B, D	24	Pflanzenfett	B
11	Margarine	C, D, E	25	Pflanzenfett	A, E
12	Margarine	E	26	Sonnenblumenöl	
13	Kalorienarmer Brotaufstrich	C	27	Erdnußöl	
14	Kalorienarmer Brotaufstrich	A	28	Distelöl	

- A = Hinweis auf die Anwesenheit von essentiellen Fettsäuren
- B = Hinweis auf einen hohen Gehalt von mehrfach ungesättigten (essentiellen) Fettsäuren
- C = Hinweis auf einen hohen Gehalt von mehrfach ungesättigten (essentiellen) Fettsäuren mit quantitativer Angabe
- D = Hinweis auf eine cholesterinsenkende oder stabilisierende Wirkung
- E = Ungehärtet
- F = Anpreisung des Gesundheitswertes
- G = ohne Angaben

Bestimmung der Fettsäurenverteilung

Zur Bestimmung der Fettsäurenverteilung in den Proben wurde die Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuches (9) angewendet. Nach der Umesterung der Fette mit Natriummethylat wurde die Verteilung der Fettsäurenmethylester gaschromatographisch bestimmt.

Gaschromatographische Bedingungen:

- Säule 2 m × 2 mm i. D., Glas
- Trennfüllung 5% DEGS auf Gas-Chrom Q 100/120 mesh (Applied Science Labs.)

Trägergas	N ₂ , 30 ml/min
Detektor	FID
Temperatur	Säule: Programm 80°—185°, Gradient 8°/min
Temperatur	Detektor und Injektor 250°C
Einspritzmenge	0,25 µl
Auswertung	Normalisierung der Peakflächen mit dem Daten-System (SP-4000, Spectra-Physics)

Bestimmung der cis- und trans-Formen

Für die Bestimmung der geometrischen Isomere von ungesättigten Fettsäuren existieren zahlreiche Methoden, u. a. IR-Spektrometrie, UV-Absorption nach der Isomerisierung zu konjugiert ungesättigten Fettsäuren, Adsorptionschromatographie an Kieselgel mit Silbernitrat (als Säulen- oder Dünnschichtchromatographie), Säulenchromatographie an Umkehrphasen, Adsorptionschromatographie der Quecksilberaddukte, Kapillar-Gaschromatographie, enzymatische Methode usw. Aus einer großen Anzahl der Literaturstellen seien hier nur einige Uebersichtsarbeiten erwähnt (10, 11, 12, 13). Die meisten Methoden sind jedoch entweder mit einem großen Aufwand verbunden oder lassen nur eine beschränkte Aussage zu.

Die neuen hochpolaren temperaturstabilen Phasen Silar 10 C, SP 2340 und OV-275 ermöglichen dagegen eine gaschromatographische Trennung mehrerer cis- und trans-Formen wichtiger Fettsäuremethylester an gepackten Säulen (14, 15, 16, 17, 18, 19, 20). Deshalb haben wir für unsere Versuche dieses Verfahren gewählt. Parallel zu den gaschromatographischen Untersuchungen wurde zur Erhärtung der Befunde noch zusätzlich der Gehalt von cis, cis-Linolsäure enzymatisch bestimmt.

Gaschromatographische Methode

Für die gaschromatographische Bestimmung der cis- und trans-Formen wurden die mit Natriummethylat umgeesterten Proben eingespritzt.

Gaschromatographische Bedingungen:

Säule	4 m × 2 mm i. D., Glas
Trennfüllung	15% OV-275 auf Chromosorb P AW-DMCS 100/120 mesh (Supelco Inc.)
Trägergas	N ₂ , 6 ml/min*
Detektor	FID
Temperatur	Säule: 220°C
Temperatur	Detektor und Injektor: 250°C
Einspritzmenge	0,25 µl

* Bei diesem Durchfluß wurde die maximale Trennstufenzahl der Säule (ca. 7000 für Stearinsäure-methylester) erreicht.

Auswertung

Die Identifizierung der Fettsäurenmethylester in den Proben erfolgte durch Vergleich der relativen Retentionszeiten (bezogen auf Stearinsäure-methylester) mit den methylierten Fettsäurenstandards (Supelco). Die Methylierung wurde mit der ätherischen Diazomethanlösung durchgeführt. Da die cis, trans-C 18=2 und trans, cis-C 18=2 Standards kommerziell nicht erhältlich sind, wurden zur Identifizierung die veröffentlichten Retentionsdaten (20) verwendet.

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme der OV-275 Säule war mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Die Trennung der cis- Δ^9 -Octadecensäure-methylester (cis-C 18=1) und trans, trans- $\Delta^9,12$ -Octadecadiensäure-methylester (trans, trans-C 18=2) ist verhältnismäßig gut, wenn die einzelnen Substanzen in ähnlichen Mengen vorliegen (Abb. 1). In den Margarinen und Pflanzenfetten sind jedoch größere Mengen von cis-C 18=1 nebst nur kleinen Mengen von trans, trans-C 18=2 vorhanden. Der trans, trans-C 18=2 Peak bildet dann nur einen schlecht getrennten Aufsetzer auf dem großen cis-C 18=1 Peak. Eine genaue Auswertung seiner Fläche ist auch mit einem modernen Integrationsystem kaum möglich. Die cis, trans- und trans, cis-Formen von C 18=2 sind ebenfalls nur in kleinen Mengen vorhanden und schlecht voneinander getrennt (Abb. 2).

Deshalb haben wir eine direkte Auswertung des cis, cis-C 18=2 Peaks durchgeführt. Der berechnete prozentuelle Anteil dieses Peaks mußte noch um den

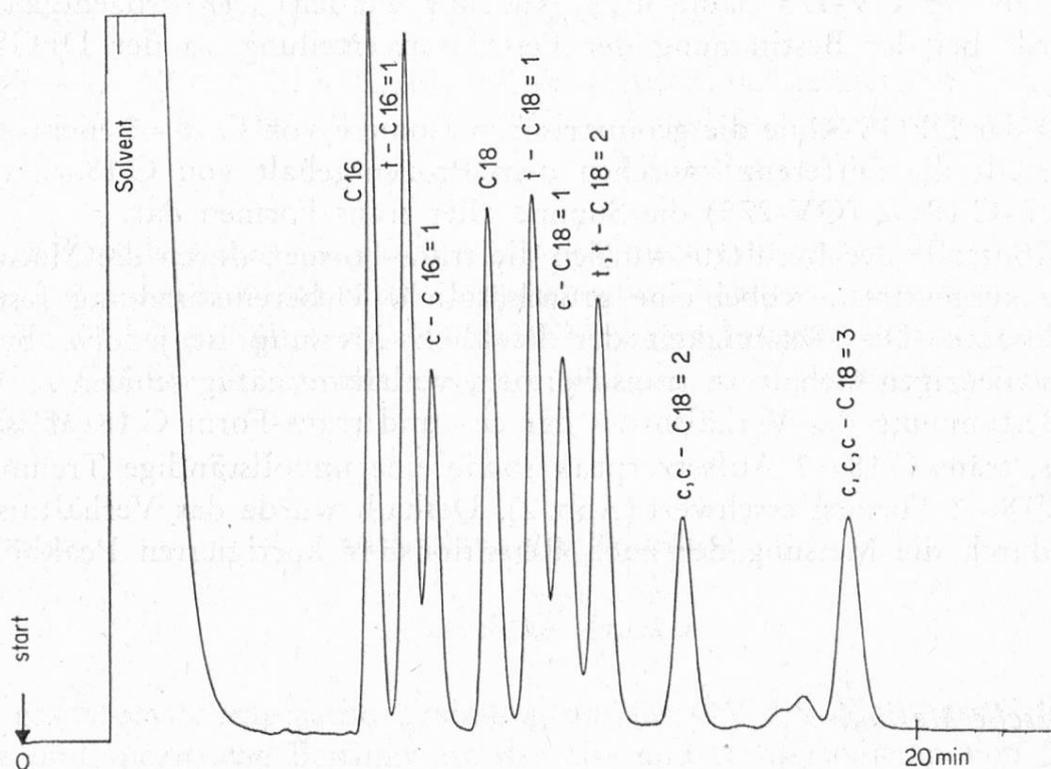


Abb. 1. Gaschromatographische Trennung der methylierten Fettsäurenstandards

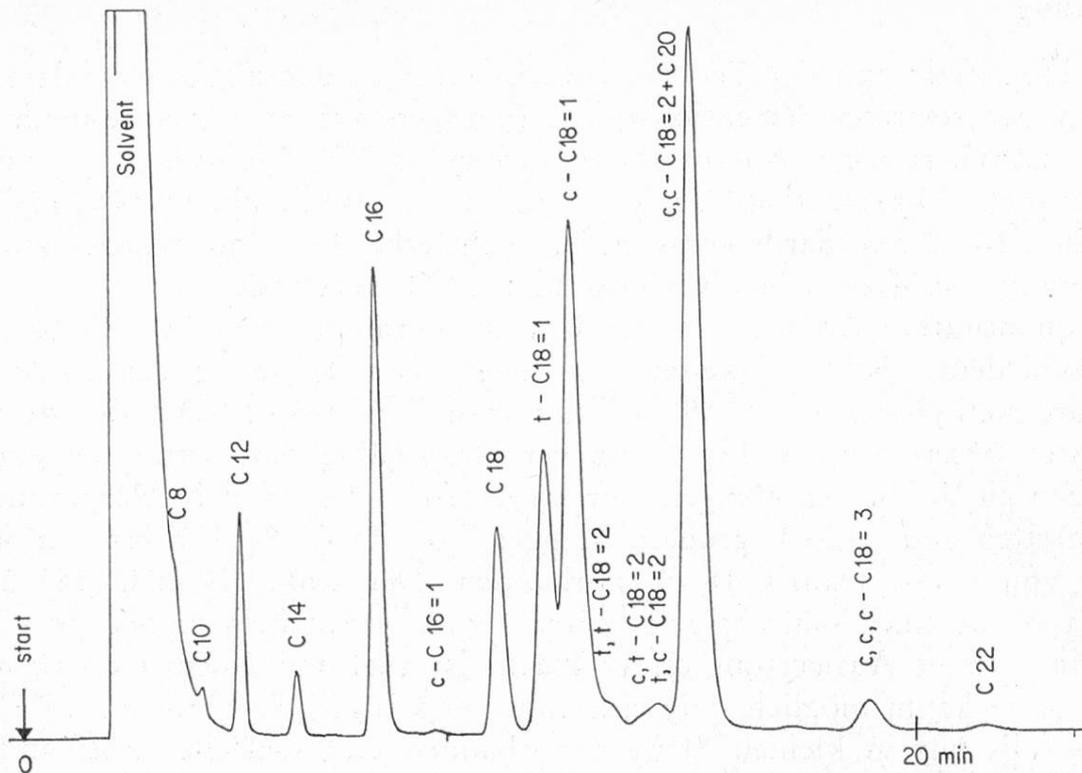


Abb. 2. Gaschromatographische Trennung der Fettsäuremethylester in Margarine

Prozentgehalt von Arachinsäure (C 20) reduziert werden, da die beiden Komponenten an der OV-275 Säule nicht getrennt werden. Der Prozentgehalt von C 20 wurde bei der Bestimmung der Fettsäureverteilung an der DEGS Säule ermittelt.

Da an der DEGS Säule die geometrischen Isomere von C 18=2 nicht getrennt werden, stellt die Differenz zwischen dem Prozentgehalt von C 18=2 (DEGS) und cis, cis-C 18=2 (OV-275) die Summe aller trans-Formen dar.

Zur Kontrolle der Resultate wurden die trans-Formen durch die Messung der Peakhöhe ausgewertet, wobei eine grundsätzliche Übereinstimmung festgestellt werden konnte. Die Genauigkeit der Peakhöhe-Messung ist jedoch, besonders bei einem niedrigen Gehalt an trans-Formen, verhältnismäßig schlecht.

Die Bestimmung des Verhältnisses der cis- und trans-Form C 18=1 ist durch den trans, trans-C 18=2 Aufsetzerpeak sowie eine unvollständige Trennung der beiden C 18=1 Formen erschwert (Abb. 2). Deshalb wurde das Verhältnis beider Formen durch die Messung der nach Retentionszeit korrigierten Peakhöhen ermittelt.

Enzymatische Methode

Zur Bestätigung der gaschromatographischen Resultate wurde der Gehalt von cis, cis-Linolsäure enzymatisch bestimmt. Das Enzym Lipoxygenase katalysiert

die Oxidation der cis-Formen von mehrfach ungesättigten Fettsäuren (Linol-, Linolen- und Arachidonsäure) durch Sauerstoff. Die entstandenen konjugierten Dien-Hydroperoxide werden durch die Messung der UV-Absorption bei 234 nm bestimmt.

Unsere Untersuchungen wurden nach der Vorschrift von *Wharton* (21) durchgeführt. Um die Genauigkeit der Einwaage zu erhöhen, wurde von den Fettproben zuerst eine Stammlösung (100—200 mg/ml) in Chloroform zubereitet. Zur Analyse wurde ein Aliquot von 1 ml genommen, wobei das Lösungsmittel zuerst mit Stickstoff vorsichtig ausgeblasen wurde.

Untersuchungsergebnisse

Die prozentuelle Fettsäurenverteilung und der Anteil des cis-Formen (in rel. %) von Margarineproben sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Werte für die cis-Formen wurden gaschromatographisch ermittelt. Die gleichen Daten für Pflanzfette sind in der Tabelle 3 angeführt.

Beide Tabellen enthalten auch die P/S-Quotienten und die Δ -Chol.-Werte, berechnet nach folgenden Formeln:

$$P/S = \frac{\text{cis, cis} - C 18=2}{C 12 + C 14 + C 16}$$

$$\Delta \text{ Cholesterin (mg/100 ml)} = 1,3 \cdot 0,25 (2 \Delta S - \Delta P) \quad (4)$$

$$\Delta S = 43 - (C 12 + C 14 + C 16) \quad 43\% \text{ — Anteil der gesättigten FS in Butter}$$

$$\Delta P = 1 - (\text{cis, cis-C } 18=2) \quad 1\% \text{ — Anteil der mehrfach ungesättigten FS in Butter}$$

In der Tabelle 4 sind die gaschromatographisch ermittelten Werte für cis, cis-Linolsäure mit den Resultaten der enzymatischen Analysen verglichen.

Die Tabelle 5 enthält die auf Fettbasis umgerechneten gaschromatographisch ermittelten Gehalte an Gesamtlinsäure und cis, cis-Linolsäure (Umrechnungsfaktor 0,956).

Diskussion der Resultate

Analytische Aspekte

Die gaschromatographische Trennung an der OV-275 Säule ermöglicht eine einfache und spezifische Bestimmung der cis- und trans-Isomeren von Δ^9 -Octadecensäure, da die beiden Formen in Produkten aus partiell hydrierten Fetten in größeren Mengen vorhanden sind.

Tabelle 2. Margarine: Prozentuelle Fettsäurenverteilung und Anteil der cis-Formen (Werte in Klammern in % rel.)

Probe Nr.	6	8	10	12	14	16	16:1	18	18:1 (c)	18:2 (c,c)	20	18:3 (c,c,c)	22	22:1	24	Σ übr.	Σ %	P/S	Δ Chol
1	—	—	—	0,2	0,2	8,1	0,1	6,9	46,4 (50)	33,8 (93)	0,8	1,3	0,9	1,3	—	—	100,0	3,7	32,3
2	—	—	—	0,1	0,2	10,2	0,4	7,5	45,5 (50)	29,4 (87)	0,6	4,0 (73)	0,7	1,4	—	—	100,0	2,5	29,2
3	0,2	0,8	0,8	4,8	2,8	10,4	0,6	7,6	42,4 (50)	26,6 (83)	0,7	1,1	0,6	0,3	—	0,3	100,0	1,2	23,1
4	0,1	1,3	1,0	9,0	3,1	9,6	0,2	7,7	23,7 (70)	41,3 (92)	0,5	1,9 (68)	0,5	0,2	—	—	100,1	1,7	25,8
5	0,1	1,2	1,0	8,0	3,3	9,8	0,7	7,9	39,0 (55)	18,2 (76)	0,9	3,0 (50)	0,7	5,7	0,3	0,2	100,0	0,7	18,5
6	0,2	1,3	1,3	8,8	3,9	10,3	0,7	8,9	43,3 (55)	15,2 (62)	1,0	2,3 (35)	0,7	1,7	0,3	0,2	100,1	0,4	15,7
7	0,1	1,6	1,2	11,1	3,8	17,3	0,1	5,5	33,1 (56)	22,5 (92)	0,5	1,6 (55)	0,2	0,7	0,3	0,5	100,1	0,6	13,4
8	0,1	1,5	1,2	8,9	3,6	13,2	0,5	6,0	38,6 (56)	21,7 (92)	0,4	2,4 (63)	0,5	1,2	0,2	0,1	100,1	0,8	17,5
9	0,1	1,6	1,3	10,3	3,9	13,6	0,4	6,0	35,3 (64)	22,5 (92)	0,5	2,4 (63)	0,5	1,5	—	0,1	100,0	0,7	16,3
10	0,1	1,5	1,3	9,3	3,6	14,1	0,1	6,2	43,0 (56)	17,6 (65)	0,5	1,0	0,5	0,8	0,3	0,1	100,0	0,4	13,9
11	—	0,8	0,5	3,8	1,6	14,5	0,1	4,4	20,3 (95)	51,3 (100)	0,3	0,3	0,6	1,4	—	—	99,9	2,6	31,4
12	—	1,0	0,9	11,7	4,2	12,9	0,3	3,3	17,8 (98)	45,9 (92)	0,4	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	99,9	1,5	22,6
13	—	—	—	0,4	0,3	8,1	0,1	5,5	46,4 (52)	35,4 (90)	0,7	1,2	0,9	1,0	—	—	100,0	3,6	32,3
14	—	0,5	0,5	4,5	1,5	13,1	0,1	6,4	33,6 (66)	36,1 (93)	0,5	2,7 (59)	0,4	—	—	0,1	100,0	1,8	26,1

Tabelle 3. Pflanzenfette: Prozentuelle Fettsäurenverteilung und Anteil der cis-Formen (Werte in Klammern in % rel.)

Probe Nr.	6	8	10	12	14	16	16:1	18	18:1 (c)	18:2 (c,c)	20	18:3 (c,c,c)	22	22:1	24	Σ übr.	Σ %	P/S	Δ Chol
15	—	—	0,1	0,5	0,3	8,8	0,2	7,2	50,9 (57)	28,3 (81)	0,8	0,8	1,0	0,7	0,4	0,1	100,1	2,4	28,8
16	0,2	0,5	0,5	2,5	2,0	10,8	0,5	9,1	50,3 (41)	20,7 (72)	0,6	0,8	0,6	0,6	0,1	0,3	100,1	1,0	22,5
17	—	0,5	0,4	4,3	1,9	20,3	0,1	5,6	28,4 (64)	36,8 (92)	0,5	0,6	0,5	—	0,1	0,1	100,1	1,3	21,4
18	0,2	0,7	0,8	4,0	2,8	21,4	0,7	7,2	50,3 (53)	8,0 (55)	0,6	1,2	0,4	1,2	0,1	0,3	99,9	0,2	10,7
19	—	0,5	0,4	4,0	1,8	19,1	0,1	5,5	31,1 (65)	34,7 (95)	0,5	0,7	0,6	0,7	0,1	0,1	99,9	1,3	22,2
20	—	0,5	0,4	3,8	1,7	19,2	0,2	6,6	40,0 (57)	23,3 (92)	0,8	1,1	0,6	1,7	0,1	—	100,0	0,9	18,5
21	0,2	0,4	0,6	2,9	2,4	20,5	0,7	7,4	51,3 (55)	9,3 (48)	0,6	1,6 (38)	0,5	1,3	0,1	0,3	100,1	0,2	12,3
22	—	0,7	0,6	4,6	2,5	33,0	0,4	4,2	31,2 (98)	21,1 (93)	0,4	0,5	0,2	0,5	—	0,1	100,0	0,5	7,9
23	0,2	0,7	0,7	4,3	3,2	32,0	0,7	4,7	32,3 (98)	18,7 (97)	0,5	0,9	0,4	0,5	0,1	0,2	100,1	0,5	7,8
24	0,1	1,1	0,9	7,4	2,9	7,4	0,3	5,2	46,1 (40)	22,5 (84)	0,7	3,2 (53)	0,5	1,6	0,1	0,1	100,1	1,1	22,3
25	—	1,8	1,5	11,5	5,3	23,8	1,3	6,9	27,9 (95)	16,6 (96)	0,4	1,9 (68)	0,2	0,5	0,1	0,2	99,9	0,4	6,4

Tabelle 4

Vergleich der gaschromatographischen und enzymatischen Bestimmungen der cis, cis-Linolsäure

Probe Nr.	Fettsorte	% cis, cis-Linolsäure auf Fettsäurenbasis	
		GC-Methode	Enzym. Methode
1	Margarine	31,4	29,5
2	Margarine	25,7	24,3
3	Margarine	22,0	21,6
4	Margarine	37,9	39,0
5	Margarine	13,9	12,6
6	Margarine	9,4	8,4
7	Margarine	20,6	21,0
8	Margarine	20,0	20,4
9	Margarine	20,6	20,4
10	Margarine	11,5	11,2
11	Margarine	51,3	49,7
12	Margarine	42,0	42,6
13	Kalorienarmer Brotaufstrich	31,9	29,9
14	Kalorienarmer Brotaufstrich	33,7	31,0
15	Pflanzenfett	23,0	22,7
16	Pflanzenfett	14,9	15,0
17	Pflanzenfett	33,8	33,9
18	Pflanzenfett	4,4	4,0
19	Pflanzenfett	32,9	30,9
20	Pflanzenfett	21,5	20,8
21	Pflanzenfett	4,5	3,6
22	Pflanzenfett	19,7	19,4
23	Pflanzenfett	18,1	18,2
24	Pflanzenfett	18,9	17,9
25	Pflanzenfett	15,9	15,7
26	Sonnenblumenöl	64,5	62,4
27	Erdnußöl	25,1	22,1
28	Distelöl	73,3	71,0

Die Resultate der gaschromatographischen Bestimmung von cis, cis- $\Delta^9,12$ -Octadecadiensäure liegen im Vergleich mit den Werten der enzymatischen Analysen vorwiegend ein wenig höher. Die Uebereinstimmung kann jedoch, besonders für die ernährungsphysiologische Beurteilung, als gut bezeichnet werden.

Da bei der enzymatischen Analyse auch die cis, cis, cis-Linolensäure erfaßt wird, wurde ihr Gehalt (bestimmt an der OV-275 Säule, s. Tabelle 2 und 3) vom Resultat abgezogen. Bei den Proben mit einem kleinen Gehalt von Gesamtlinolensäure ($< 1,5\%$) konnte der Gehalt der cis, cis, cis-Form an der OV-275 Säule nicht zuverlässig ermittelt werden, deshalb wurde kein Abzug durchgeführt.

Tabelle 5

Gehalt der Gesamtlinsäure und der cis, cis-Form in Proben auf Fettbasis berechnet

Probe Nr.	Prozentueller Gehalt auf Fettbasis	
	Gesamtlinsäure	cis, cis-Linsäure
1	32,3	30,0
2	28,1	24,6
3	25,4	21,0
4	39,5	36,2
5	17,4	13,3
6	14,5	9,0
7	21,5	19,7
8	20,7	19,1
9	21,5	19,7
10	16,8	11,0
11	49,0	49,0
12	43,9	40,2
13	33,8	30,5
14	34,5	32,2
15	27,0	22,0
16	19,8	14,2
17	35,2	32,3
18	7,6	4,2
19	33,2	31,4
20	22,3	20,6
21	8,9	4,3
22	20,2	18,8
23	17,9	17,3
24	21,5	18,1
25	15,9	15,2
26	61,7	61,7
27	24,0	24,0
28	70,1	70,1

Bewertung der Proben

Gehalt an cis, cis-Linsäure

Alle untersuchten Margarinen und Pflanzenfette mit Ausnahme der Probe Nr. 18 weisen mehr als 8% Linsäure im Fettanteil auf (Tabelle 5). Wenn nur die cis, cis-Form bewertet wird, liegt ihr Gehalt auch in der Probe Nr. 21 unter 8%. Die beiden Produkte tragen richtigerweise keine Anpreisung. Bei den übrigen Produkten wäre nach den geltenden Richtlinien ein entsprechender Hinweis zulässig. Bei den Margarinen Nr. 5, 6, 7 und 12 wird jedoch auf eine Anpreisung des Gehaltes der essentiellen Fettsäuren verzichtet.

Von 16 Margarinen und Pflanzenfetten mit dem Hinweis auf den hohen Gehalt von essentiellen Fettsäuren entsprechen Margarine Nr. 10 und Pflanzenfett Nr. 23 nicht den Anforderungen, da sie weniger als die geforderten 20% Linolsäure enthalten.

Wenn nur die cis, cis-Form bewertet wird, liegen auch die Produkte Nr. 8, 9, 16, 22 und 24 mehr oder weniger unterhalb der 20%-Grenze. Die Bewertung der Produkte nach dem Gehalt an cis, cis-Linolsäure ergibt an der Spitze folgendes Bild: 11, 12, 4, 17 und 14.

P/S-Quotient

Wie bereits dargelegt, gilt der P/S-Quotient zur Beurteilung des ernährungsphysiologischen Wertes eines Fettes als überholt. Dennoch lohnt es sich, die erhaltenen Quotienten kurz anzusehen. Hier zeigen sich große Unterschiede, von den verschiedenen Rohmaterialien herrührend.

Produkte mit P/S-Quotient < 1 :

5, 6, 7, 8, 9, 10, 18, 20, 21, 22, 23, 25

Produkte mit P/S-Quotient zwischen 1 und 2:

3, 4, 12, 14, 16, 17, 19, 24

Produkte mit P/S-Quotient > 2 :

1, 2, 11, 13, 15

Die Reihenfolge der 5 Produkte mit den höchsten P/S-Quotienten:

1, 13, 11, 2 und 15.

Δ Cholesterin-Wert

Folgende Produkte haben Δ Chol.-Wert > 25 :

1, 2, 4, 11, 13, 14, 15

Die Reihenfolge der 5 Produkte mit dem höchsten Δ Chol.-Wert:

1, 13, 11, 2 und 15.

Alle Produkte dieser Reihe tragen eine Anpreisung des hohen Gehalts an essentiellen Fettsäuren, die Produkte 1, 11 und 15 auch einen Hinweis auf die cholesterinsenkende Wirkung.

Von den 5 Produkten mit den niedrigsten Δ Chol.-Werten (25, 23, 22, 18 und 21) tragen dennoch 2 auch einen Hinweis auf den hohen Gehalt von essentiellen Fettsäuren und auf cholesterinsenkende Wirkung. Dies zeigt deutlich die Problematik der heutigen Anpreisungspraxis.

Bei den von uns untersuchten Proben deckt sich die Reihenfolge der 5 Produkte mit den höchsten Δ Chol.-Werten mit jener der höchsten P/S-Quotienten. Trotzdem ist für die Bewertung der Fette Δ Chol. vorzuziehen, da dieser Wert die Wechselwirkung zwischen Fettzusammensetzung und Serumcholesterin genauer wiedergibt. Unter den 5 Produkten mit dem höchsten Δ Chol. ist nur ein Produkt (Nr. 11) aus der Gruppe der Produkte mit dem höchsten Gehalt der cis, cis-Linolsäure zu finden.

Gehalt der trans-Formen

Die Margarinen und Pflanzenfette aus ungehärteten Rohstoffen enthalten praktisch keine oder nur geringe Mengen der trans-Fettsäuren.

Produkt Nr.	% trans-Formen von C ₁₈ = 1 und C ₁₈ = 2 (auf Fettsäurenbasis)
11	1,0
12	4,0
22	2,1
23	1,2
25	2,1

Alle 5 Produkte sind als ungehärtet deklariert.

Bei den übrigen Produkten, die mit partiell hydrierten Fetten hergestellt worden sind, liegen die trans-Formen im Bereich 10—36%.

Die Margarine Nr. 11 aus ungehärteten Rohstoffen befindet sich in der Spitzengruppe der Produkte mit den höchsten Δ Chol.-Werten.

Schlußfolgerungen

Die normale mitteleuropäische Kost enthält in den versteckten Fetten einen höheren Anteil gesättigter Fettsäuren als mehrfach ungesättigter. Will man daher der Empfehlung der Ernährungswissenschaft nachkommen, wonach in der Gesamtnahrung das Verhältnis zwischen mehrfach ungesättigten, einfach ungesättigten und gesättigten Fettsäuren 1 : 1 : 1 betragen soll, so muß der Anteil der ersteren in Speiseölen, Speisefetten und Margarinen stark überwiegen. Es genügt daher nicht, wenn man die ernährungsphysiologische Wertigkeit eines Produktes dokumentieren will, nur mit Worten auf dessen ungefähren Gehalt an essentiellen Fettsäuren hinzuweisen. Eine klare zahlenmäßige Angabe deren Mindestgehaltes muß zusätzlich verlangt werden und entsprechend den heutigen Erkenntnissen ist nur die cis, cis- Δ 9.12-Octadecadiensäure (cis, cis-Linolsäure) zu berücksichtigen. Nachdem unsere Untersuchungen ferner gezeigt haben, daß vielfach die bewilligten Hinweise mit der Qualität des Produktes nicht im Einklang sind, sollten in Zukunft nur bei Margarinen und Speisefetten, die in ernährungsphysiologischer Hinsicht höchsten Ansprüchen genügen, Gesundheitsanpreisungen gestattet sein. Der Wortlaut dieser Anpreisungen wäre vom Eidgenössischen Gesundheitsamt exemplifizierend festzulegen.

Als Anforderungen schlagen wir folgende Kriterien vor:

1. Mindestgehalt an cis, cis-Linolsäure im Fettanteil: 20%
2. Δ Chol.-Wert: mindestens 25

Im weiteren vertreten wir die Ansicht, daß Produkte mit deutlichen Mengen von trans-Fettsäuren ($> 5\%$), herrührend von partiell hydrierten Fetten, als sol-

che deklariert werden sollten. Empfehlenswert wäre die Angabe des prozentuellen Anteils der trans-Formen. Diese Information würde der Diätberatung und dem interessierten Konsumenten eine zusätzliche Orientierung ermöglichen. Für die Produzenten könnte dies eine Anregung zur Produktion von Margarinen und Pflanzenfetten ohne die ernährungsphysiologisch problematischen trans-Fettsäuren sein.

Dank

Für die sorgfältige Durchführung der enzymatischen Analysen sei Herrn *J. Helbling* auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Handelsübliche Margarinen und Speisefette wurden auf ihre Fettsäurenverteilung gaschromatographisch untersucht. Zusätzlich wurde an einer gepackten gaschromatographischen Säule mit OV-275 als stationäre Phase der Anteil der cis- Δ^9 -Octadecensäure und cis, cis- $\Delta^9.12$ -Octadecadiensäure ermittelt. Der Anteil der letzteren wurde auch enzymatisch bestimmt, wobei eine gute Übereinstimmung beider Methoden festgestellt wurde.

Die ernährungsphysiologische Bewertung der Proben erfolgte nach mehreren Kriterien: Gehalt an cis, cis- $\Delta^9.12$ -Octadecadiensäure, P/S-Quotient, Δ Chol.-Wert und Gehalt der trans-Fettsäuren. Die Ergebnisse wurden den auf den Packungen vorhandenen Anpreisungen gegenübergestellt. Es zeigte sich, daß die Anforderungen für die heute in der Schweiz gestatteten Anpreisungen den neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen nicht entsprechen. Deswegen werden Vorschläge gemacht, die diesen Rechnung tragen. Sie basieren auf dem Gehalt an cis, cis-Linolsäure und dem Δ Chol.-Wert. Nur Margarinen und Speisefette, die diesen Anforderungen entsprechen und deshalb von hohem ernährungsphysiologischen Wert sind, sollten in Zukunft Gesundheitsanpreisungen tragen dürfen.

Um die Herstellung von Margarinen und Speisefetten ohne partiell hydrierte Fette zu fördern, wird eine Deklaration des Gehaltes der trans-Fettsäuren vorgeschlagen.

Résumé

Des margarines et graisses comestibles du commerce ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse en ce qui concerne leur composition en acides gras. De plus, sur colonne chromatographique remplie avec la phase stationnaire OV-275, on a déterminé la teneur en acide cis- Δ^9 -octadécénoïque et cis, cis- $\Delta^9.12$ -octadecadiénoïque. La teneur de ces derniers a également été déterminée par la méthode enzymatique; on a constaté une bonne concordance dans les résultats de ces deux méthodes.

Pour l'appréciation nutritionnelle des échantillons plusieurs critères sont pris en considération: teneur en acide cis, cis- $\Delta^9.12$ -octadecadiénoïque, quotient P/S, valeur Δ chol. et teneur en acides gras trans. Les résultats ont été confrontés avec les mentions portées sur les emballages. On a constaté que les critères servant actuellement de base à l'autorisation des mentions en Suisse ne répondent pas aux nouvelles connaissances scientifiques. C'est pourquoi des propositions sont faites, prenant celles-ci en considération. Ces propositions sont basées sur la teneur en acide cis, cis-linoléique et sur la valeur Δ chol.

Seules, les margarines et graisses comestibles répondant à ces critères et de ce fait de haute valeur nutritionnelle devraient à l'avenir être autorisées à porter des mentions ou indications relatives à la santé.

Afin d'encourager la fabrication de margarines et graisses comestibles sans graisses partiellement hydrogénées, on propose de déclarer la teneur en acides gras trans.

Summary

The fatty acid compositions of commercial margarines and shortenings were analysed by gas-liquid chromatography. In addition a packed GLC column with OV-275 as stationary phase was used to determine contents of cis- Δ^9 -octadecenoid acid and cis, cis- $\Delta^{9,12}$ -octadecadienoic acid. The latter were also determined by an enzymatic method; good agreement of both methods was observed.

The nutritional values of the samples were estimated according to following criteria: cis, cis- $\Delta^{9,12}$ -octadecadienoic acid contents, P/S ratio, Δ chol. value and trans-fatty acids contents. The results were compared with information, stated on the labels. It became evident that the present Swiss labeling regulations are not in accordance with current scientific knowledge. Taking this into account, new proposals are made. These should be based on the cis, cis-linoleic acid content and the Δ chol. value. In the future only margarines and shortenings meeting these requirements and therefore having a high nutritional quality should be allowed to carry statements concerning nutritional value.

In order to encourage the production of margarines and shortenings free of partially hydrogenated fats, a declaration of the trans-fatty acids content is suggested.

Literatur

1. Högl, O. und Lauber, E.: Nährwert der Lebensmittel. In: Schweizerisches Lebensmittelbuch, 1. Band, S. 724. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964.
2. Zöllner, N.: Präventivmedizinische Qualitätsansprüche an Nahrungsfetten. In: Qualitätskriterien der Nahrung, Beiheft 14, Internationale Zeitschrift für Vitamin- und Ernährungsforschung. Verlag Hans Huber, Bern 1974.
3. Kinsella, J. E.: Lipid and fatty acids in foods: Quantitative data needed. Food Technol. **29** (2), 22—26 (1975).
4. Heckers, H., Bruchhäuser, U., Schmahl, F. W. und Huth, K.: Gaschromatographische Analysen der Fettsäuren von 90 verschiedenen Margarinemarken. Med. Welt. **26**, 2115—2124 (1975).
5. Kieffer, F.: Fett-Technologie, Ernährung und Gesundheit. Chimia **28**, 617—628 (1974).
6. Keys, A., Anderson, J. T. and Grande, F.: Am. J. Clin. Nutr. **27**, 188—212 (1974). Bias and Misinterpretation Revisited: «Perspective» on Saturated Fat.
7. Vles, R. O., Gottenbos, J. J. and van Pijpen, P. L.: Aspects nutritionnels des huiles de soja hydrogénées et de leurs acides gras insaturés isomériques. In: Nutritional aspects of fats, Vol. 25, Somogyi, J. C. and François, A., (ed.) S. 186—196. Karger, Basel 1977.
8. Truswell, A. S.: Dietary fat and cholesterol metabolism. In Nutritional aspects of fats, Vol. 25, Somogyi, J. C. and François, A. (ed.), S. 53—63. Karger, Basel 1977.
9. Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Kapitel 7 B, S. 71—74. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1973.

10. *Pardun, H.*: Analyse der Fette und Fettbegleitstoffe. In: Schormüller, J.: Handbuch der Lebensmittelchemie, Band IV, Fette und Lipoide, S. 751—759. Springer Verlag, Berlin 1969.
11. *Pardun, H.*: Analyse der Nahrungsfette, S. 69—71 und 148—149. Verlag P. Parey, Berlin und Hamburg 1976.
12. *Beare-Rogers, J. L.*: Review assay and metabolism of altered fatty acids in partially hydrogenated oils. *J. Inst. Can. Technol. Aliment.* **3** (1), 19—24 (1970).
13. *Conacher, H. B. S.*: Chromatographic determination of cis-trans monoethylenic unsaturation in fats and oils, A Review. *J. Chromatog. Sci.* **14**, 405—411 (1976).
14. *Gas-Chrom Newsletter (Applied Science Labs.)* **14** (5), 1 (1973).
15. *Gas-Chrom Newsletter (Applied Science Labs.)* **15** (1), 2—3 (1974).
16. *Gas-Chrom Newsletter (Applied Science Labs.)* **15** (6), 2—3 (1974).
17. *Gas-Chrom Newsletter (Applied Science Labs.)* **17** (4), 2—5 (1976).
18. *Chromatography/Lipids (Supelco Inc.)* **8** (5), 4 (1974).
19. *Supelco Bulletin* 752 (1975).
20. *Heckers, H., Dittmar, K., Melcher, F. W. and Kalinowski, H. O.*: Silar 10 C, Silar 9 CP, SP 2340 and OV-275 in the gas-liquid chromatography of fatty acid methyl esters on packed columns; chromatographic characteristics and molecular structures. *J. Chromatog.* **135**, 93—107 (1977).
21. *Wharton, H. W.*: Polyungesättigte Fettsäuren. In: Bergmeyer, H. U.: Methoden der enzymatischen Analyse, 3. Auflage, Bd. II, S. 1854—1859. Verlag Chemie, Weinheim 1974.

Dr. A. Blumenthal
 M. Cerny
 E. Taube
 Zentral-Laboratorium des
 Migros-Genossenschafts-Bundes (MGB)
 Limmatstraße 152
 CH-8005 Zürich