

Hat die Hydrierung von Pflanzenölen noch eine Zukunft?**

An Philippaerts,* Pierre A. Jacobs und Bert F. Sels

Katalyse · Hydrierungen · Ernährung · Fettsäuren ·
Pflanzenöle

1. Einleitung

Die katalytische Hydrierung von Pflanzenöl, besonders dem Sojaöl, ist ein etabliertes Verfahren in der Lebensmittelindustrie.^[1] Sie betrifft vor allem die Hydrierung am mehrfach ungesättigten Fettsäureschwanz, um das Pflanzenöl gegen Autoxidation zu stabilisieren. Flash-hydrierte Pflanzenöle werden als Speiseöl in der kalten und warmen Küche verwendet. Durch Teilhydrierung entstehen (halb)feste Fette mit verschiedenen organoleptischen und Schmelzeigenschaften, die als Backfette und Margarinen Verwendung finden.

Die Geschichte der katalytischen Hydrierung von Pflanzenöl reicht mehr als hundert Jahre zurück. Wie umfangreich die katalytische Hydrierung jeweils eingesetzt wurde, wurde von den wirtschaftlichen Rahmenbedingungen, aber auch von ernährungsphysiologischen Erkenntnissen beeinflusst. So gelten seit mehr als einem Jahrzehnt die *trans*-Fettsäureisomere als problematisch. Die Bildung der geometrischen Isomere resultiert aus dem Horiuti-Polanyi-Hydrierungsmechanismus, nach dem auf einer Katalysatoroberfläche adsorbierte Wasserstoffatome stufenweise und reversibel an eine gleichfalls adsorbierte Doppelbindung addieren.^[2] Zunächst bildet sich ein zur Hälfte hydriertes Zwischenprodukt, das entweder mit einem zweiten Wasserstoffatom zur gesättigten Bindung weiterreagiert oder das Wasserstoffatom vor der Desorption wieder verliert. Im zweiten Fall können geometrische (*trans*-) sowie Positions isomere der ursprünglichen ungesättigten Fettsäure entstehen.

Triglyceride, die *trans*-Fettsäuren enthalten, haben ideale Schmelzeigenschaften, aber auch negative Auswirkungen auf die Gesundheit.^[3] Daher versucht man, die katalytische Hydrierung durch andere Techniken wie Fraktionierung und katalytische Veresterung zu ersetzen und so Produkte herzustellen, die frei von *trans*-Fetten sind.

Die Hydrierungstechnik ist deshalb industriell interessant, weil sie in einem einzigen Schritt die Modifizierung so-

wohl der Fettsäuren als auch der Zusammensetzung der Triglyceride ermöglicht.^[4] Durch geeignetes Katalysatordesign können die organoleptischen und Schmelzeigenschaften sowie die Zusammensetzungen der produzierten (halbfesten) Fette eingestellt werden; Bedingung ist allerdings, dass bei der Katalyse keine *trans*-Fette entstehen. Von solchen Entwicklungen bei der katalytischen Hydrierung von Pflanzenölen können auch andere Anwendungsbereiche von Fetten/Ölen profitieren. Ein Beispiel ist die Herstellung von nahezu *trans*-freien Bioschmierölen und erneuerbaren Chemikalien.^[5]

Nach einem kurzen geschichtlichen Abriss illustriert dieser Essay, wie neue Forschungstrends in der Lebensmittelchemie mit aktuellen ernährungsphysiologischen Erkenntnissen kombiniert werden. Hierfür werden vielversprechende aktuelle Neuentwicklungen vorgestellt, wie die chemokatalytische, formselektive, *trans*-freie Hydrierung und die *trans*-selektive enzymatische Hydrolyse. Solche Pionierarbeiten können Alternativkonzepte bieten, um die derzeit verbreiteten Backfette und Margarinen auf Palmfettbasis zu ersetzen. Auch noch hundert Jahre nach der ersten industriellen Produktion von hydrierten Speisefetten bleibt die Erforschung der selektiven Hydrierung von Pflanzenöl hochinteressant und von größter Bedeutung nicht nur für die Lebensmittelindustrie (Schema 1).

2. Historischer Abriss

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts stellte der deutsche Chemiker Wilhelm Normann (1870–1939) erstmals ein Verfahren vor, um Oleoverbindungen in flüssiger Phase chemisch zu hydrieren. Noch etwas früher hatte Paul Sabatier gezeigt, dass sich ungesättigte organische Verbindungen in der Gasphase hydrieren lassen. Das erste Patent zur Hydrierung von Fettölen stammte dann von Normann 1903.^[6] In England entwickelten 1906 Joseph Crossfields and Sons ein Verfahren zur Hydrierung von Fetten, um Walöl aufzubereiten. Obwohl ursprünglich zur Produktion von Seifen vorgesehen, wurde das Hydrierungsverfahren dann ebenfalls zur Produktion von Ölen und Fetten im Lebensmittelbereich genutzt. Auf diese Weise war es möglich, die instabilen Fisch- und Pflanzenöle in stabile und schmackhafte Margarinen und Backfette umzuwandeln.

[*] Dr. A. Philippaerts, Prof. P. A. Jacobs, Prof. B. F. Sels
Dept. M2S, KU Leuven
Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Heverlee (Belgien)
E-Mail: an.philippaerts@biw.kuleuven.be

[**] A.P. dankt der F.W.O.-Vlaanderen (Research Foundation-Flanders) für ein Postdoc-Stipendium. Wir danken der Flämischen Regierung für die langfristige finanzielle Unterstützung (Methusalem, CASAS). BELSPO danken wir für ein IAP-PAI network.

1909 sicherte sich Procter & Gamble die Rechte für das Normann-Patent für die USA und produzierte dort 1911 erstmals ein hydriertes Fett allein aus Pflanzenöl unter dem Namen Crisco^[7] (für „crystallized cottonseed oil“, kristallisiertes Baumwollsamenöl). Dieses Produkt besaß ähnliche physikalische Eigenschaften wie (Schweine-)Schmalz, das damals überwiegend verwendet wurde. Crisco, auch „Shortening“ genannt, wurde als die „gesündere“ Alternative zu tierischen Fetten wie Schmalz angepriesen, was eine massive Umkehr im Verbraucherverhalten zur Folge hatte: von tierischen Fetten hin zu Öl- und Fettprodukten aus pflanzlichen Quellen. Als in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts die Nachfrage nach diesem preiswerten Ersatzstoff für tierische Fette immer weiter anstieg, wuchs auch die industriell produzierte Menge an hydrierten Speisefetten rasant. Dies führte sogar zu einem Patentstreit.^[8] Der US Supreme Court entschied 1920, dass die Paragraphen 1 und 2 des Burchenal-Patents ungültig wären, sodass ab dieser Zeit auch andere Lebensmittelproduzenten das Hydrierungsverfahren nutzen konnten.^[9]

Bereits 1922 beschrieb Normann verschiedene Ölsäureisomere, die bei der Hydrierung gebildet werden.^[10] Später wurde gezeigt, dass diese Isomere im Wesentlichen C18:1-*trans*-Positionsisomere der Ölsäure sind und dass am häu-



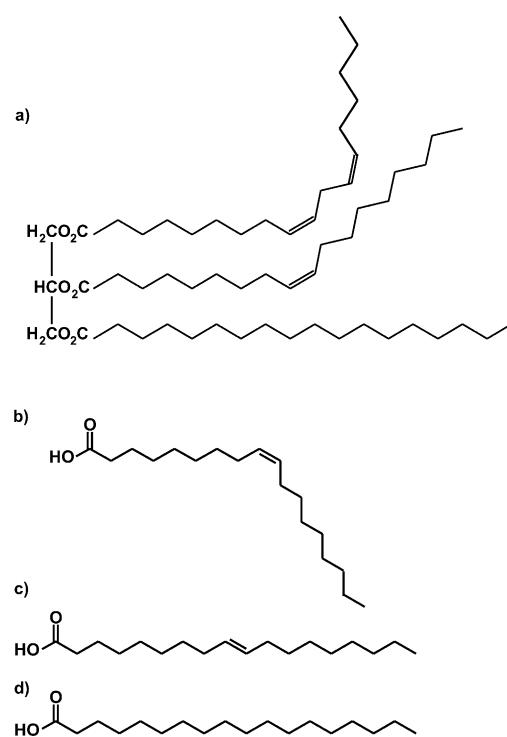
An Philippaerts ist seit 2011 Postdoktorandin am Centre of Surface Chemistry and Catalysis an der KU Leuven (Belgien). Dort promovierte sie 2011 im Fachbereich Bioengineering bei Prof. B. Sels und Prof. P. Jacobs über die selektive Umwandlung von Oleochemikalien durch heterogene Katalyse. Derzeit interessiert sie sich für das Design von Zeolithkatalysatoren für die heterogene Katalyse zur selektiven Umwandlung von Biomasse.



Pierre A. Jacobs war in seiner aktiven Laufbahn Professor für physikalische Chemie und Katalyse an der KU Leuven und ist Autor von über 600 Zuschriften und Artikeln. Den großen Einfluss seiner Forschung auf die Industrie machen seine zahlreichen Patente deutlich. Seit 2008 ist er Professor emeritus an der KU Leuven. Unter anderem zeichnet er derzeit verantwortlich für die Implementierung von verbesserten Sicherheitsbestimmungen im chemischen Labor.



Bert F. Sels promovierte 1996 an der KU Leuven bei P. A. Jacobs. Nach einer Assistentenprofessur seit 2005 hat er seit 2008 eine ordentliche Professur inne. Er leitet eine Forschungsgruppe am Centre of Surface Chemistry and Catalysis. Sein Forschungsinteresse gilt der Synthese, der Charakterisierung und den Anwendungsmöglichkeiten der heterogenen Katalyse mit dem Schwerpunkt auf der Umwandlung erneuerbarer Ressourcen in chemische Substanzen.



Schema 1. Pflanzenöle sind Mischungen von verschiedenen Triglyceridmolekülen, die aus drei an ein Glycerinrückgrat gebundenen, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäureketten bestehen (a). Die natürlichen ungesättigten Fettsäuren haben *cis*-konfigurierte Doppelbindungen, wie die Ölsäure (C18:1-*cis*-9 (b)). Während der katalytischen Hydrierung führt die *cis/trans*-Isomerisierung zu *trans*-Fettsäuren wie der Elaidinsäure (C18:1-*trans*-9 (c)). Diese Fettsäuren haben eine lineare Struktur ähnlich der von gesättigten Fettsäuren wie der Stearinäure (C18:0 (d)).

figsten die Elaidinsäure (C18:1-*trans*-9) sowie C18:1-*trans*-10 vorkommen.^[11]

Schon zu Beginn der 1960er Jahre deutete sich an, dass es einen Zusammenhang zwischen der Aufnahme von gesättigten Fettsäuren und einem hohen Gesamtcholesteringehalt im Blut gibt. Ein hoher Cholesteringehalt erhöht das Risiko koronarer Herzerkrankungen.^[12] Da gesättigte Fette zum großen Teil aus hydrierten Fetten produziert werden, war die Speiseöllindustrie zur Umformulierung ihrer Margarine- und Backfettprodukte gezwungen. Um das Verhältnis von mehrfach ungesättigten zu gesättigten Ölen zu erhöhen, nahm sie Abstand von einem einzigen teilhydrierten Ausgangsmaterial und wechselte zu einer Mischung von zwei oder mehreren Ausgangsmaterialen unter Bildung vorformulierter Produkte.^[13] Dieses Mischen eines „weicheren“ Ausgangsmaterials mit einem „härteren“ ermöglicht Produkte, die die gleiche Funktionalität wie der einzelne Grundstoff haben, aber einen weit höheren Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren aufweisen.^[1] Die Vorstellung vom „gesünderen“ ungesättigten Fett ließ viele Verbraucher von der Butter zur Margarine umschwenken.

Seit 1990 gab es immer wieder Berichte über den schädlichen Effekt, den *trans*-Fettsäuren aus industriell hydrierten Fetten auf die Blutfettwerte haben.^[3] Daher übt die Politik auf die Industrie Druck aus, den Anteil der *trans*-Fette in

Lebensmitteln zu reduzieren. Als erstes Land führte Dänemark 2003 ein Gesetz ein, das den Maximalgehalt von *trans*-Isomeren in Speisefetten auf 2 Gew.-% festlegt.^[14] Seit 2006 gilt in den USA die Regulierung, dass der Gehalt an *trans*-Fettsäuren in Lebensmittel-fett gekennzeichnet sein muss, ohne sie aber ganz zu verbieten. Einige US-Bundesstaaten streben hingegen vollkommen *trans*-freie Verbrauchsgüter an.^[15] Auch die Europäische Kommission hat erst kürzlich eine Debatte über die gesundheitlichen Auswirkungen von *trans*-Isomeren und ihr Vorkommen in Lebensmitteln ange-strengt.^[16] Bis Dezember 2014 will die Kommission einen Bericht über *trans*-Fette in Lebensmitteln erstellen und sie, falls nötig, mit einem rechtlichen Rahmen versehen.

3. Aufstieg der Tropenöle

Wegen der gesundheitlichen Risiken von mit *trans*-Fettsäuren angereicherten hydrierten Fetten und des politischen Drucks, den *trans*-Fettsäuregehalt zu reduzieren, geht die Lebensmittelindustrie mehr und mehr dazu über, modifi-zierte Tropenöle anstelle der hydrierten Fette einzusetzen. Tropenöle wie Palm- und Kokosöl enthalten keine größeren Mengen an mehrfach ungesättigten Fettsäuren und müssen daher auch nicht durch Hydrierung stabilisiert werden. Zu-dem können die Tropenöle durch Techniken wie Fraktionie-rung und Umesterung in *trans*-freie Fettprodukte umgewan-delt werden, die die gewünschten Funktionalitäten aufweisen. Je nach Anwendung können somit die physikalischen Ei-genschaften von natürlich (oxidations)stabilen Ölen ange-passt werden. Die Techniken hierfür sind Fraktionierung auf Basis des Kristallisierungsverhaltens und eine statistische Verteilung der Fettsäuren am Glycerinrückgrat. Solche mo-difizierten Tropenöle, hauptsächlich auf Palmölbasis, werden heute für die Herstellung von Backfetten verwendet (Tabel-le 1).

Auch wenn sie nahezu *trans*-frei sind, enthalten Backfette auf Palmölbasis noch große Mengen von gesättigten Fettsäuren (Tabelle 1), darunter im Wesentlichen die Palmitinsäure (C16:0). Inzwischen hat die gesamte Backindustrie die ungesunden *trans*-Fette durch solche hochgesättigten Fette ausgetauscht.^[18] Allerdings wird ein hoher Gehalt an gesät-tigten Fettsäuren in der Nahrung auch mit hohen Choleste-rinwerten und dem damit einhergehenden, erhöhten Risiko für koronare Herz-erkrankungen (CHDs) in Verbindung ge-bracht.^[12] Diese direkte Verbindung stellen jüngere Studien allerdings inzwischen wieder infrage.^[19] Sicher ist, dass der Zusammenhang von Fettaufnahme und erhöhtem CHD-Ri-siko komplexer ist als zuvor gedacht. Der stetige Fortschritt in den Ernährungswissenschaften bringt es mit sich, dass unser

Wissen über den gesundheitlichen Einfluss der Lebensmit-telfette immer wieder Veränderungen erfahren wird.

4. Hydrierte Fette mit niedrigem *trans*-Anteil

Die Verfügbarkeit von Fetten und Ölen ist ein wichtiger Faktor für deren Verwendung in der Lebensmittelindustrie, lässt sich aber nur schwer vorherbestimmen, da sie nicht gänzlich von der Nachfrage gesteuert wird. Soja wird z.B. hauptsächlich zu Nahrungszecken angepflanzt, und der Anbau von einigen Ölsaaten wie Sonnenblume und Raps wird durch die Politik subventioniert. Geographisch gesehen kommt Palmöl fast ausschließlich aus Südostasien, während Sojaöl vorwiegend in den USA und Südamerika produziert wird; in Europa sind die wichtigsten Ölsaaten Sonnenblume und Raps.^[20] All diese Variablen beeinflussen die Verfügbar-keit, die Nachfrage und den Preis.

Anders als die Tropenöle enthalten die meisten anderen Pflanzenöle viele ungesättigte Fettsäuren und müssen daher gegen Autoxidation stabilisiert werden. Eine weitere, elegante Möglichkeit ist die Nutzung von Ölen, die in einer be-stimmten Eigenschaft verbessert sind (trait-enhanced), wie das Ölsäure-angereicherte Sonnenblumenöl.^[21] Solche Öle haben einen viel niedrigeren Linolen- und dafür höheren Ölsäuregehalt; dies macht sie unempfindlicher gegen Oxi-dation, weshalb eine Stabilisierung erforderlich ist.

Da die meisten Pflanzenöle bei Raumtemperatur flüssig sind, müssen sie gehärtet werden, um aus ihnen Fette mit einem für Lebensmittel geeigneten Schmelzprofil zu machen. Daher kommt das neuerliche Interesse der Lebensmittelindustrie an Produktionstechnologien für hydrierte Fettpro-dukte nicht unerwartet. Bedingungen für den Härtungspro-zess sind ein niedriger Gehalt an *trans*-Isomeren, eine gute Stabilität gegen Oxidation sowie geeignete oder auch spezi-fisch einstellbare physikalische Eigenschaften.^[2b]

4.1. Hydrierung bei niedriger Bildung von *trans*-Produkten

Es wurde bereits viel getan, um die Bildung von *trans*-Fettsäuren während der Teihydrierung zu unterdrücken.^[22] Eine Möglichkeit ist ein Niedertemperatur-Hydrierverfahren unter hohem Wasserstoffdruck (Abbildung 1). Alternativ können auch anstelle der klassischen Nickelkatalysatoren modifizierte Nickel-^[22a] oder sogar Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden.^[22d,23]

Edelmetallkatalysatoren zeigen eine wesentlich schwä-cher Neigung zur Isomerisierung und produzieren daher hydrierte Fette mit wesentlich geringerem *trans*-Anteil als

Tabelle 1: Gehalt an *trans*- und gesättigten Fettsäuren (SFAs) in verschiedenen kommerziellen Allzweck-Backfetten.^[17]

Backfett ^[a]	<i>trans</i> [%]	SFA [%]	<i>trans</i> + SFA [%]
88% H-SBO (IV 88) + 12% 56-T-Palmöl	18.6	25.9	44.5
90% H-CSO (IV 80) + 10% 60-T-CSO	9.5	34.4	43.9
35% H-SBO (IV 96) + 55% RB-Palmöl + 10% 56-T-Palmöl	5.4	43.0	48.4
91% RB-Palmöl + 9% 56-T-Palmöl	0.0	54.5	54.5

[a] IV = Iodwerte, H = hydriert, SBO = Sojaöl, CSO = Baumwollsamenöl, RB = raffiniert und gebleicht, T = Titer.

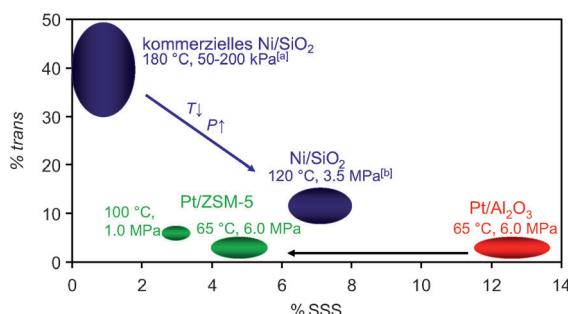


Abbildung 1. *trans-*-gegen SSS-Selektivität von hydriertem Sojaöl mit einem Iodwert (IV) von 65. Ziel ist es, sowohl einen geringen *trans*- als auch einen niedrigen SSS-Gehalt bei den hydrierten Fetten einzustellen. Dies erfordert für den Katalysator und/oder die Reaktionsbedingungen eine Verschiebung in Richtung Koordinatenursprung. Das kommerzielle Verfahren (Ni/Siliciumdioxid, 180°C, 50–200 kPa) ergibt einen sehr niedrigen SSS-, aber einen sehr hohen *trans*-Gehalt. Verringert man die Temperatur auf 120°C und hebt den Druck auf 3.5 MPa, erhält man einen niedrigeren *trans*-, aber höheren SSS-Gehalt. Während ein Pt/Al₂O₃-Katalysator bei niedriger Temperatur (65°C) und hohem Wasserstoffdruck (6.0 MPa) zu einem sehr niedrigen *trans*-Gehalt führt, ist der SSS-Gehalt des Produkts hoch. Wird unter den gleichen Bedingungen ein Katalysatorsystem aus Pt und dem Zeolithen ZSM-5 verwendet, verringert sich der SSS-Gehalt drastisch, ohne dass der *trans*-Gehalt zunimmt. Pt/ZSM-5 bei 100°C und 1.0 MPa führt zu einem Fettprodukt mit niedrigem *trans*- und niedrigem SSS-Produktgehalt. [a] Nach Lit. [23, 24]; [b] nach Lit. [23]

Nickelkatalysatoren, wobei die Produkte aber auch einen hohen Gehalt an hochschmelzenden Triglyceriden aufweisen (Abbildung 1). Grund ist die geringe Selektivität dieser Katalysatoren bei der Hydrierung, d.h., die mehrfach ungesättigten Fettsäuren werden sofort zu vollständig gesättigten (statt einfach gesättigten) Fettsäuren weiterhydriert. Vor allem der hohe Gehalt an dreifach gesättigten Fettsäuren (SSS) ist jedoch problematisch für die Verwendung des Fetts im Lebensmittelbereich, da unerwünschte physikalische Eigenschaften wie etwa ein sandiges Mundgefühl auftreten. In Abbildung 1 ist zu erkennen, dass in einem einzigen Hydrierungsverfahren nur sehr schwer gleichzeitig ein niedriger *cis/trans*-Isomerisierungsgrad und eine hervorragende Selektivität für die Doppelbindung (d.h. schwache SSS-Selektivität) einzustellen sind. Zudem bestimmen auch andere Eigenschaften, wie die Porosität des Katalysators, die Verteilung des für die Hydrierung zuständigen Metalls auf dem Katalysatorträger und die Zugänglichkeit des aktiven Metallzentrums für die raumfüllenden Triglyceride, über die Hydrierungsaktivität und *cis/trans*-Isomerisierungsselektivität des Katalysators. Die Herstellung eines solchen Katalysators ist also keineswegs einfach.

In neuen Arbeiten wurden *trans*-freie Hydrierungsprodukte mit hervorragenden physikalischen Eigenschaften in Gegenwart eines Pt/ZSM-5-Katalysators erreicht, bei dem die Pt-Cluster in den Poren des ZSM-5-Zeoliths eingeschlossen waren.^[25] Der Austausch von Nickel gegen Platin ist wichtig, um eine nur minimale Bildung von *trans*-Isomeren zu erzielen; das Zeolithgerüst wiederum fördert die selektive Hydrierung von *trans*- gegenüber der von *cis*-Isomeren.

Von Platin ist bekannt, dass es normalerweise nur eine sehr schwache Hydrierungsselektivität aufweist und daher

teilhydrierte Öle mit großen Anteilen an hochschmelzenden, dreifach gesättigten Triglyceriden generiert; diese schwache Selektivität wurde hier interessanterweise durch eine bevorzugte Sorption der Triglyceridmoleküle in einer Stimmgabelartigen Konfiguration an die ZSM-5-Oberfläche wieder ausgeglichen. Diese bis dato unbekannte Formselektivität durch eine Katalyse am Poreneingang („pore mouth catalysis“)^[25a] bedeutet die bevorzugte Hydrierung des Triacylglycerids an der mittleren, *sn*-2-positionierten Fettsäurekette. Endprodukt sind hydrierte Fette mit einem sehr niedrigen Gehalt an vollständig gesättigten Triglyceriden (Abbildung 1). Obwohl die Bedeutung dieser „Positionsselektivität“ bereits zuvor angesprochen worden war, galt sie doch vor dem Hintergrund früherer Veröffentlichungen als vernachlässigbar.^[26] Sie hat aber wichtige Auswirkungen auf bestimmte physikalische Eigenschaften des hydrierten Fetts, wie etwa die Plastizität.^[25b] So werden bei der formselektiven Hydrierung von Sojaöl Fettprodukte gebildet, die einen sehr niedrigen *trans*-Anteil haben, dabei aber die gewünschten Schmelz- und Kristallisationseigenschaften aufweisen.

Die enorme Bedeutung des Katalysatordesigns für eine ausgezeichnete Hydrierungsselektivität bei gleichzeitig niedrigem *trans*-Anteil wurde unlängst anhand eines nanostrukturierten Katalysators mit immobilisiertem Palladium gezeigt.^[27] In THF/MeOH verdünntes Pflanzenöl wurde unter einem Wasserstoffballon bei Raumtemperatur selektiv hydriert, wobei eine hohe Hydrierungsselektivität ohne gleichzeitige *cis/trans*-Isomerisierung erhalten wurde. Diese Kombination ist ungewöhnlich für Hydrierungen mit Palladium. Ihren bemerkenswerten Befund erklärten die Autoren durch die bessere Zugänglichkeit der Pd-Nanocluster für die hydrophoben Triglyceridschwänze bei einem Einschluss in Organosilica-Sol-Gel-Käfigen. Zukünftig wird es wichtig sein, unverdünnte Pflanzenöle einzusetzen und die Triglyceride (auch stereospezifisch) zu analysieren, um die konzeptionellen Details in Einklang mit dem Horiuti-Polanyi-Hydrierungsmechanismus genauer aufzuklären.

4.2. Strategien zur selektiven Abtrennung von *trans*-Isomeren

Eine elegante neue Strategie ist die selektive Abtrennung von *trans*-Isomeren aus dem teilhydrierten Fett durch Enzymkatalyse.^[28] Mithilfe von Protein-Engineering wurde eine Lipase hergestellt, die lineare (*trans*- und gesättigte) Fett säureester mit äußerst hoher Selektivität hydrolysiert.

Schon in früheren Veröffentlichungen waren solche Versuche durchgeführt worden.^[29] So beschrieb eine Patentanwendung bereits 1998 die selektive Entfernung von *trans*-Fettsäuren aus teilhydrierten Fetten durch Chemokatalyse.^[30] In diesem Fall katalysierten Pt-beladene Zeolithe die selektive Hydrierung von *trans*-Fettsäureketten im Triglyceridmolekül. Mit solchen Pt/Zeolith-Katalysatoren wurden 15% der *trans*-Isomere aus einer verdünnten, teilhydrierten Rapsölprobe mit fast 50 Gew.-% *trans*-Fettsäureanteil gesättigt; die vorhandenen *cis*-Isomere wurden dabei kaum (0.5 % Umsatz) angegriffen. Diese *trans*-selektive Hydrierung wurde durch eine bevorzugte Adsorption der weniger sperrigen linearen *trans*-Fettsäureketten gegenüber den gebogenen *cis*-

Fettsäureketten in die Mikroporen der Zeolithstruktur erklärt. Tatsächlich wird eine solche eingeschränkte Adsorption in Zeolithen in der Petrochemie schon lange zur Produktion von *para*-Xylol genutzt.^[31]

Eine solche formselektive Sorption wurde eindeutig für bestimmte oleochemische Produkte wie Methyleoleat (MO) und Methyleaidinat (ME) nachgewiesen.^[29a] Verschiedene Zeolithtopologien und -zusammensetzungen wurden auf ihr Sorptionsverhalten bezüglich MO und ME hin untersucht. Am besten vermochte Zeolith ZSM-5 mit einer Porengröße von etwa 0.55 nm und einem Si/Al-Verhältnis von 140 die beiden Moleküle zu diskriminieren. Die deutlich unterschiedliche Porendiffusion von ME und MO wurde auch bei der *trans*-selektiven Hydrierung von Isomerenmischungen von Methylestern genutzt; Katalysator war hier Platin auf einem ZSM-5-Träger. Das Konzept der formselektiven Hydrierung von Fettsäremethylestern (FAMEs) ist in Abbildung 2 dargestellt. Dabei werden die *trans*-FAMEs viel schneller als die gebogenen *cis*-FAMEs hydriert. Später wurde beschrieben, wie mit der gleichen Strategie selektiv *trans*-Fettsäuren aus Modelltriglyceriden entfernt werden können.^[25a] Offenbar ist eine *trans*-selektive Hydrierung nur möglich, wenn sich die Pt-Cluster innerhalb der Porenstruktur des Zeolithen befinden. Daraus folgt auch, dass die Synthese des Katalysators selbst eine entscheidende Rolle spielt.^[29a]

Auch im Fall der *trans*-selektiven Hydrolyse durch eine veränderte Lipase^[28] kann man ein ähnliches sterisches Konzept annehmen, da das Enzym selektiv die Fettsäuren mit linearer Geometrie auswählt und zwischen gesättigten und *trans*-Fettsäuren und solchen mit gebogener Geometrie unterscheiden kann. Verantwortlich für den erschweren Zugang der *cis*-Fettsäuren ist vermutlich ein schmaler, Acyl-bindender Tunnel, durch den die *trans*- und die gesättigten Fettsäuren rascher an das aktive Zentrum der *trans*-selektiven Lipasevarianten gelangen. Im Prinzip geschieht das Gleiche in den Poren der ZSM-5-Zeolithtopologie.

Trotz der Ähnlichkeiten der Konzepte auf Basis sterischer Hinderung unterscheiden sich das enzymatische und das chemokatalytische Verfahren in zwei wichtigen Punkten: Zum einen hydrolysieren die veränderten Lipasen selektiv nicht nur die *trans*-, sondern auch die gesättigten Fettsäuren des Triglycerids, während der formselektive Pt/ZSM-5-Katalysator ausschließlich die *trans*-Doppelbindungen im Triglycerid erfasst. Und zum anderen entstehen vollkommen un-

terschiedliche Produktmischungen; so produziert die *trans*-selektive Lipase abgesehen von den *cis*-angereicherten Mono-, Di- und Triglyceriden freie Fettsäuren aus hauptsächlich *trans*- und gesättigten Isomeren. Die Mischung muss in einem zusätzlichen Schritt fraktioniert oder gereinigt werden, um verwendet werden zu können. Anwendungen für die freien Fettsäuren finden sich bei Umesterungsprozessen, während die praktisch *trans*-freien Mono- und Diglyceride interessante Lebensmittelzusatzstoffe sind.^[32] Dagegen führt die *trans*-selektive Hydrierung von Triglyceriden durch den Pt/ZSM-5-Zeolithkatalysator zu praktisch *trans*-freien, leicht mit gesättigten Fettsäureketten angereicherten Triglyceriden. Diese lassen sich ohne weitere Verarbeitung im Lebensmittelbereich einsetzen.

Ein Vergleich beider Verfahren zur selektiven Abtrennung der *trans*-Isomere aus verdünnten teilhydrierten Pflanzenöl(PHVO)-Proben entweder mit dem formselektiven Pt/ZSM-5-Katalysator oder mit den besten Lipase-Varianten ist in Tabelle 2 dargestellt. Interessant ist, dass beide Verfahren selektiv die *trans*-Isomere von den übrigen Triglyceriden abtrennen können. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, durch Kombination der formselektiven Entfernung mit den neuen, weiterentwickelten katalytischen Hydrierungstechniken hydrierte Fette mit nahezu null *trans*-Anteil zu produzieren. Folgearbeiten sollten sich daher darauf konzentrieren, die *trans*-Isomere auch aus lösungsmittelfreien PHVO-Proben zu entfernen. Ebenfalls problematisch ist noch die Abtrennung aus Speiseölen und -Fetten, die einen sehr niedrigen Gehalt an *trans*-Isomeren aufweisen (2–10 Gew.-%).

Tabelle 2: Vergleich von Lipasemutanten und dem Pt/ZSM-5-Katalysator für die Abtrennung von *trans*-Isomeren aus einer PHVO-Probe.

Kat.	Umsatz [%]	$A_{cis}^{[a]}$	$A_{tr}^{[a]}$	$A_{tr}/(A_{cis}+A_{tr})$ [%]	Lit.
CAL-A WT	22	883	1203	58	[28]
F149D	11	3	78	96	[28]
T221H	5	0	48	> 100	[28]
I301H	12	0	107	> 100	[28]
Pt/ZSM-5 ^[b]	3	−4.1 ^[c]	35	> 100	[30]
Pt/ZSM-5 ^[b]	8	0.2	16	98	[30]

[a] Aktivität der Abspaltung von *cis*- und *trans*-Isomeren in $\mu\text{mol min}^{-1}$. Angenommen wird ein durchschnittliches Molekulargewicht des PHVO von Triolein (885 g mol^{-1}). [b] Reaktionsbedingungen: 5.5 g Octanlösung mit 2 Gew.-% PHVO, 0.1 g 1 Gew.-% Pt/ZSM-5, 65 °C, 6 MPa H_2 ; berechnet nach 15 und 60 min Reaktionszeit. [c] Bildung des *cis*-Isomers zu Beginn der Reaktion. WT = Wildtyp.

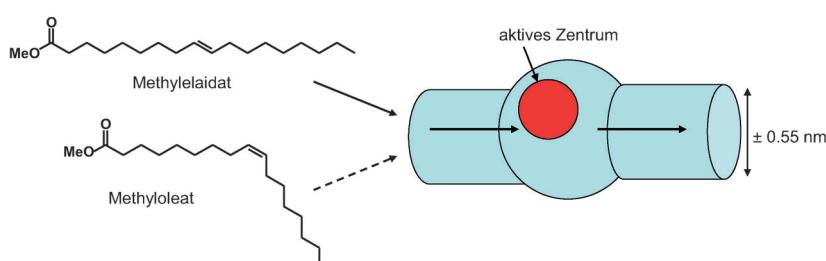


Abbildung 2: Entfernung von *trans*-Fettsäureisomeren in der Gegenwart von *cis*-Isomeren durch formselektive Hydrierung über einem Pt-beladenen ZSM-5-Träger. Die *trans*-selektive Hydrolyse mit Lipasen verläuft unter ähnlichen sterischen Einschränkungen über einen engen Acyl-bindenden Tunnel.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Um aus pflanzlichem Speiseöl halbfeste Fette mit guter Stabilität und ausreichender Funktionalität zu machen, müssen die Produkte Triglyceride mit hochschmelzenden Fettsäuren enthalten. Strukturgebend für festes Fett sind hauptsächlich zwei Bestandteile: *trans*- und gesättigte Fettsäuren. Um daher Fette mit guter Struktur, aber niedrigem *trans*-Gehalt zu erhalten, müssen die *trans*-Fette (teilweise) durch gesättigte Fette ersetzt werden. Der Gesamtgehalt an ungesättigten Fettsäuren darf aber aus ernährungsphysiologischen Gründen nur so wenig wie möglich verändert werden. Verschiedene gesättigte Fettsäuren von unterschiedlicher Kettenlänge sind verfügbar, und bevorzugt sollten natürlich diejenigen verwendet werden, die sich nicht schädlich auf das Herz-Kreislauf-System auswirken. Dieser Punkt wird kontrovers diskutiert, aber bis heute steht noch ein eindeutiger Beweis für ein erhöhtes CHD-Risiko durch Aufnahme von bestimmten gesättigten Fettsäuren aus.^[19a,b]

Außer dem gesundheitlichen Aspekt müssen auch die Stabilität und die physikalischen Eigenschaften von halbfesten Speisefetten bedacht werden. Gängige Verfahren zur Produktion von Fetten mit niedrigem oder keinem Anteil an *trans*-Fettsäuren, die aber die gewünschten physikalischen Eigenschaften aufweisen, sind Fraktionierung und/oder Umesterung. Besonders geeignet für diese Verfahren sind Tropenöle. Sojaöl, das in der Futtermittelindustrie in großen Mengen anfällt, muss zusätzlich hydriert werden, um den Gehalt an instabilen, mehrfach ungesättigten Fettsäuren zu verkleinern. Auch konventionelles Sonnenblumen- und Rapsöl muss noch stabilisiert werden, aber diese Öle werden mehr und mehr durch oxidativ stabilere (allerdings auch teurere) Varianten mit hohem Ölsäureanteil ersetzt.^[21]

Derzeit werden noch vorwiegend fraktionierte und umgeesterte Öle oder aus tropischen oder veränderten Pflanzen verwendet, um die teilhydrierten Pflanzenöle zu ersetzen. Dank jüngerer Fortschritte bleibt die katalytische Hydrierung jedoch im Rennen als wichtige Technik zur Fettmodifizierung.^[4] So ist die katalytische Hydrierung das einzige Verfahren, um instabile, mehrfach ungesättigte Fettsäuren selektiv in stabilere umzuwandeln. Kandidaten für eine solche Stabilisierung sind die meisten pflanzlichen Speiseöle, darunter das Sojaöl; Ausnahmen sind Palmöl und einige ölsäurereiche Varietäten. Aus gesundheitlichen Gründen nicht erwünscht ist ganz klar die Bildung von *trans*-Isomeren wie der Elaidinsäure. Wie hier dargelegt, können diese jedoch durch stereoselektive Hydrierung^[29a,30] oder Hydrolyse^[28] selektiv abgetrennt werden. Das wirkliche Ziel dürfte aber bleiben, die Bildung von *trans*-Isomeren während des Härtungsverfahrens gänzlich zu vermeiden. Durch rationales Katalysatordesign ist es möglich, pflanzliche Öle selektiv in (halb)feste Fette umzuwandeln, die praktisch keine *trans*-Fettsäuren und möglichst wenig unerwünschte, dreifach gesättigte Fettsäuren (SSS) enthalten. Die gesundheitsschädigende Wirkung lässt sich so minimieren, ohne Abstriche bei den notwendigen organoleptischen Eigenschaften des Lebensmittels machen zu müssen. Solche Katalysatoren können die Moleküle nach der Form oder nach dem Prinzip der Katalyse am Poreneingang selektieren. Ergebnis ist eine bevorzugte Hydrierung der

Fettsäurekette je nach ihrer *sn*-Position am Glycerintrückgrat.^[25a]

Da sie praktisch *trans*-freie Produkte liefert, ist die regioselektive katalytische Hydrierung eine interessante Möglichkeit, um Produkte von bestimmter Triglyceridzusammensetzung zu erhalten oder sogar ganz bestimmte Fettsäuren zu synthetisieren. So ist es bereits möglich, mehrfach ungesättigte Fettsäuren wie die Linol(en)säure an ihrer natürlichen, zentralen Position im Triglycerid selektiv teilweise zu hydrieren, ohne gleichzeitig größere Mengen an *trans*-Produkten zu erhalten. Ein weiteres Beispiel sind halbfeste Fette mit einem hohen Gehalt an symmetrischem OSO-Glyceriden ($O = \text{Ölsäure}$; $S = \text{gesättigte Fettsäure}$), die aus Palmolein und ölsäurereichen Varietäten hergestellt werden. Denkbar ist auch die gezielte Synthese von einfach ungesättigten ω -3-Fettsäuren wie C18:1-*cis*-15 an der bevorzugten *sn*-2-Position,^[33] um einen wärmestabilen Ersatzstoff für die instabilen ω -3-Fettsäuren wie die Linolensäure zu erhalten.

Dieser Essay liefert eine kritische Bewertung der Geschichte, des derzeitigen Stands und der möglichen künftigen Entwicklung der Hydrierung von Speiseölen. Er zeigt außerdem neuen Entwicklungen im Design von Katalysatoren für die Teilhydrierung von Pflanzenölen ohne Bildung von *trans*-Isomeren. Er soll auch eine Hilfe bieten für Entscheidungsträger bei der Versorgung der Bevölkerung mit ernährungsphysiologisch ausgewogenen und schmackhaften Fetten sowie für die Industrie bei der Entwicklung nachhaltiger Technologien. Regierungen sollten ein vollständiges Verbot von *trans*-Fettsäuren in Lebensmitteln erwägen, sich aber auch der Tatsache bewusst sein, dass angesichts der aktuellen Fortschritte bei der Katalysatorentwicklung eine teilweise Hydrierung von Pflanzenöl nicht mehr gleichbedeutend mit der Bildung von *trans*-Isomeren ist.

Eingegangen am 5. Dezember 2012,
veränderte Fassung am 4. Januar 2013
Online veröffentlicht am 3. April 2013

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] R. C. Hastert in *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, 5. Aufl. (Hrsg.: Y. H. Hui), Wiley, New York, **1996**, S. 213–300.
- [2] a) J. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164–1172; b) A. J. Dijkstra, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2006**, *108*, 249–264.
- [3] D. Mozaffarian, M. B. Katan, A. Ascherio, M. J. Stampfer, W. C. Willett, *New Engl. J. Med.* **2006**, *354*, 1601–1613.
- [4] G. R. List, *Inform* **2012**, *23*, 451–453.
- [5] a) N. Ravasio, F. Zuccheria, M. Cargano, S. Recchia, A. Fusi, N. Poli, R. Psaro, *Appl. Catal. A* **2002**, *233*, 1–6; b) U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3938–3956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3854–3871.
- [6] W. Normann, GB 190301515/DE 141029, **1903**.
- [7] J. J. Burchenal, US 1135351, **1915**.
- [8] G. R. List, M. A. Jackson, *Inform* **2007**, *18*, 403–405.
- [9] G. R. List, M. A. Jackson, *Inform* **2009**, *20*, 395–397.
- [10] W. Normann, *Angew. Chem.* **1922**, *35*, 437–440.
- [11] A. Aro, T. Kosmeijer-Schuil, P. van de Bovenkamp, P. Hulshof, P. Zock, M. B. Katan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 977–985.
- [12] a) E. H. Ahrens, W. Insul, R. Blomstrand, J. Hirsch, T. T. Tsaltas, M. L. Peterson, *Lancet* **1957**, *1*, 943–953; b) A. Keys, J. T. An-

- derson, F. Grande, *Metabolism* **1965**, *14*, 776–787; c) D. M. Hegsted, R. B. McGandy, M. L. Myers, F. J. Stare, *Am. J. Clin. Nutr.* **1965**, *17*, 281.
- [13] E. G. Latondress, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1981**, *58*, 185–187.
- [14] S. Stender, J. Dyerberg, A. Bysted, T. Leth, A. Astrup, *Atheroscler. Suppl.* **2006**, *7*, 47–52.
- [15] US Department of Health and Human Services, 21 CFR Part 101 [Docket No. 94P-0036], Washington, **2003**, S. 254.
- [16] Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. Oktober 2011, *Amtsblatt der Europäischen Union*, **304**, 18–63.
- [17] R. D. O'Brien in *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton – London – New York, **2009**, S. 361–396.
- [18] S. Stender, A. Astrup, J. Dyerberg, *New Engl. J. Med.* **2009**, *361*, 314–317.
- [19] a) R. Micha, D. Mozaffarian, *Lipids* **2010**, *45*, 893–905; b) S. J. Baum, P. M. Kris-Etherton, W. C. Willett, A. H. Lichtenstein, L. L. Rudel, K. C. Maki, J. Whelan, C. E. Ramsden, R. C. Block, *J. Clin. Lipidol.* **2012**, *6*, 216–234; c) G. Taubes, *Science* **2001**, *291*, 2536–2545; d) D. J. McNamara, *J. Am. Coll. Nutr.* **2010**, *29*, 240S–244S.
- [20] R. D. O'Brien in *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton – London – New York, **2009**, S. 2–4.
- [21] R. D. O'Brien in *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton – London – New York, **2009**, S. 13–40.
- [22] a) H. Van Toor, G. J. Van Rossum, M. B. Kruidenberg, US 7 498 453 B2, **2009**; b) R. Sleeter, US 2006/0241313 A1, **2006**; c) A. E. W. Beers, P. H. Berben, WO 2006/121320 A1, **2006**; d) K. Belkacemi, A. Boulmerka, J. Arul, S. Hamoudi, *Top. Catal.* **2006**, *37*, 113–120; e) J. W. King, R. L. Holliday, G. R. List, J. M. Snyder, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 107–113; f) A. Smidovnik, J. Kobe, S. Leskovsek, T. Koloini, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 507–511; g) P. Pintauro, US, WO 98/21298 A1, **1998**.
- [23] G. R. List, W. E. Neff, R. L. Holliday, J. W. King, R. Holser, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 311–314.
- [24] K. Warner, W. E. Neff, G. R. List, P. Pintauro, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 1113–1117.
- [25] a) A. Philippaerts, S. Paulussen, A. Beersch, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Sels, P. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 4033–4035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3947–3949; b) A. Philippaerts, A. Breesch, G. De Cremer, P. Kayaert, J. Hofkens, G. Van den Mooter, P. Jacobs, B. Sels, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2011**, *88*, 2023–2034.
- [26] A. J. Dijkstra, *Inform* **1997**, *8*, 1150–1158.
- [27] V. Pandarus, G. Gingras, F. Béland, R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1307–1311.
- [28] H. B. Brundiek, A. S. Evitt, R. Kourist, U. T. Bornscheuer, *Angew. Chem.* **2011**, *124*, 425–428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *51*, 412–414.
- [29] a) A. Philippaerts, S. Paulussen, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H. Poelman, M. Bulut, F. De Clippel, P. Smeets, B. Sels, P. Jacobs, *J. Catal.* **2010**, *270*, 172–184; b) I. N. Lykakis, C. Ferreri, S. A. Grabovskiy, C. Chatgilialoglu, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2203–2209.
- [30] P. Jacobs, P. J. A. Maes, S. Paulussen, M. Tielen, D. Van Steenkiste, L. K. Van Looveren, WO 98/54275, **1998**.
- [31] a) C. Marcilly, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 357–366; b) W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1131–1161.
- [32] a) L. Sagalowicz, M. E. Leser, H. J. Watzke, M. Michel, *Trends Food Sci. Technol.* **2006**, *17*, 204–214; b) Y. Katsuragi, T. Yasukawa, N. Matsuo, B. D. Flickinger, I. Tokimitsu, M. G. Matlock, AOCS Press, Champaign (USA), **2004**.
- [33] K. M. Linderborg (née Yli-Jokipii), H. P. T. Kallio, *Food Rev. Int.* **2005**, *21*, 331–355.