

Über die Wirkung von Terephthalsäure und Folien aus Polyterephthalsäureestern auf wasserlösliche Vitamine

I. Steiner

Institut für Lebensmittelchemie und -technologie, Technische Universität Wien, Österreich

Zusammenfassung: Terephthalsäure wird zur Herstellung von Folien aus Polyterephthalsäureestern verwendet und kann als Monomeres in Lebensmittel migrieren. Es wurde die Wirkung von Na-Terephthalat auf die Vitamine des B-Komplexes (Thiamin, Riboflavin, Pyridoxin) und Ascorbinsäure unter verschiedenen Bedingungen (Variieren von Zeit und Temperatur) und unter Verwendung einer Brat- und Backfolie aus Polyterephthalsäureester untersucht. Bei Thiamin und Riboflavin kommt es durch Na-Terephthalat zu einer deutlichen Stabilisierung, während bei Pyridoxin ein schnellerer Abbau vor allem bei höherer Temperatur auftritt. Ähnliche Ergebnisse zeigte der Test in der Folie bei Thiamin und Riboflavin; bei Pyridoxin waren die Verluste nicht so hoch wie beim Zusatzversuch mit Na-Terephthalat. Auch bei Ascorbinsäure kommt es durch Na-Terephthalat zu einer Schutzwirkung; ausgenommen sind lange Erhitzungszeiten bei 220 °C.

Summary: Terephthalic acid is used for the production of polyterephthalic acid esters for foils that are applied for cooking, roasting, and baking; it is able to migrate as a monomer into foodstuffs. The effect of sodium terephthalate on vitamins such as thiamin, riboflavin, pyridoxine, and ascorbic acid at different conditions (variation of time and temperature); effects of a foil made of polyterephthalic acid esters was also tested. Thiamin and riboflavin are stabilized by sodium terephthalate while pyridoxine is decomposed faster, especially at higher temperatures. The tests of thiamin and riboflavin in the foils show similar results, whereas the losses of pyridoxine were not so high compared with the tests where sodium terephthalate had been added. Ascorbic acid is protected, too, by sodium terephthalate, except with long heating periods at a temperature of 220 °C.

Schlüsselwörter: Terephthalsäure, Polyterephthalsäureester, wasserlösliche Vitamine

Key words: terephthalic acid, polyterephthalic acid esters, water-soluble vitamins

Einleitung

In den letzten Jahren haben Kunststoffe aus Polyterephthalsäureestern (PET) als Lebensmittelverpackung bzw. als Koch-, Brat- und Backfolie zunehmend an Bedeutung gewonnen. PET-Verpackungen und -Folien haben einige Vorteile gegenüber anderen Kunststoffen: sie sind weitgehend hitzestabil, die Gasdurchlässigkeit ist weitaus geringer als bei vielen anderen Polymeren, und die Beseitigung der verwendeten Materialien

bereitet vom Gesichtspunkt des Umweltschutzes weitaus weniger Probleme als z.B. bei PVC (bei der Verbrennung von PET werden nur Wasserdampf und Kohlendioxid freigesetzt).

Wie in früheren Untersuchungen festgestellt worden war (1, 3, 6, 7), migrierten je nach Versuchsbedingungen verschiedene Mengen an Terephthalsäure in das Prüflebensmittel bzw. Lebensmittelsimulans. Nach bisherigen Untersuchungen dürfte es sich bei Terephthalsäure um eine Verbindung geringer Toxizität handeln, vor allem dann, wenn nur geringste Mengen oral aufgenommen werden (5, 8). Dabei tritt nun die Frage auf, ob durch dieses Monomere Lebensmittelinhaltstoffe – wie etwa Vitamine – quantitativ beeinflußt werden. Beim Kochen, Braten und Backen sind naturgemäß sowohl die Vitamine des B-Komplexes wie B₁, B₂ und B₆ von Bedeutung, die in Fleisch- und Backerzeugnissen in größeren Mengen vorhanden sind, als auch Vitamin C aus Gemüse, Kartoffeln etc.

Material und Methodik

1 Versuche mit zugesetztem Terephthalat

In dreifachen Ansätzen wurden vorerst bestimmte Mengen an Na-Terephthalat mit den einzelnen Vitaminen in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt, der pH-Wert auf 6,0 eingestellt (Gesamtvolumen: 15 ml einer wäßrigen Lösung), eine Stunde bzw. zwei Stunden bei jeweils 150 und 220 °C in dicht verschlossenen Gefäßen im bereits vorgeheizten Trockenschrank inkubiert und nach Ablauf der Erhitzungszeit bei Raumtemperatur abgekühlt.

2 Versuche mit PET-Folie

Definierte Mengen der Vitamine in 100 ml destilliertem Wasser (pH = 6,0) wurden in eine wurstartig zusammengebundene Schlauchfolie aus Polyterephthalsäure-ester (Kalle ® 2000) eingefüllt, zur Verhinderung des Platzens der Folie beim Erhitzen kurz nach dem Aufblähen Löcher gestochen und eine Stunde bzw. zwei Stunden auf 150 und 220 °C im bereits vorgeheizten Trockenschrank erhitzt. Nach dem Erhitzungsvorgang wurde die wäßrige Lösung entnommen, die Folie innen mit destilliertem Wasser abgespült, Spülwasser und Folieninhalt vereinigt und auf genau 100 ml aufgefüllt. Folgende Vitaminkonzentrationen wurden eingesetzt: 87 µg Thiaminiumdichlorid/100 ml H₂O, 100 µg Riboflavin/100 ml H₂O, 105 µg Pyridoxolhydrochlorid/100 ml H₂O und 2,52 mg Ascorbinsäure/100 ml H₂O.

3 Vitaminanalysen

Die quantitativen Vitaminbestimmungen wurden sowohl mittels Hochleistungsflüssigchromatographie als auch mit Hilfe jeweils einer zweiten Methode zur Überprüfung der HPLC-Ergebnisse bzw. zur Erfassung geringer Mengen der Vitamine durchgeführt, wofür die Empfindlichkeit der HPLC-Methode oft nicht ausreichte.

3.1 Thiamin

HPLC-Methode

Gerät: mikroprozessorgesteuerter HPLC der Fa. LDC

Säule: LiChrosorb RP18 der Fa. Merck

Laufmittelgradient: A = 0,02 M NaH₂PO₄ in H₂O (pH = 2,5)

B = 0,02 M NaH₂PO₄ in H₂O (pH = 2,5):Methanol 2:8

8–15 % B in 5 min, 15–85 % B in 10 min

Flußrate: 1,00 ml/min

Detektion: UV-Detektor mit variabler Wellenlänge der Fa. LDC, Messung bei 270 nm

Nachweisgrenze: 8 µg Thiamindichlorid/100 ml ($R_t = 2,77$ min, $k' = 3,95$)

Thiochrommethode

Es wurde die Bestimmung nach (4) durchgeführt. Die Messung der Fluoreszenz erfolgte bei 435 nm nach Anregung bei 365 nm mit dem Spektralfluorometer SFM 23 der Fa. Kontron; die Auswertung wurde anhand einer Eichreihe von Thiamindichlorid vorgenommen.

3.2 Riboflavin

HPLC-Methode (siehe Pkt. 3.1.)

Laufmittel (in Abänderung zu Pkt. 3.1.): A:B = 50:50 (ohne Gradient)

Nachweisgrenze: 20 µg Riboflavin/100 ml bei 270 nm ($R_t = 5,60$ min, $k' = 9,00$)

Fluorometrische Methode (4)

Die Messung der neutralen Lösung erfolgte bei 530 nm (Anregungswellenlänge 365 nm), die Auswertung anhand einer Eichreihe von Riboflavin.

3.3 Pyridoxin

HPLC-Methode (siehe Pkt. 3.1.)

Laufmittel (in Abänderung zu Pkt. 3.): A:B = 50:50 (ohne Gradient)

Nachweisgrenze: 50 µg Pyridoxolhydrochlorid/100 ml bei 290 nm ($R_t = 3,79$ min, $k' = 6,09$)

Fluorometrische Methode (4)

Nach Anregung bei einer Wellenlänge von 365 nm erfolgte die Messung bei 400 nm und die quantitative Auswertung anhand einer Eichreihe von Pyridoxinhydrochlorid.

3.4 Ascorbinsäure

HPLC-Methode

Säule: Biosil Amino-5S der Fa. Bio-Rad

Laufmittel: 0,009 N H₂SO₄

Flußrate: 0,5 ml/min

Nachweisgrenze: 2 µg Ascorbinsäure/100 ml bei 245 nm und unter Zusatz von EDTA ($R_t = 3,20$, $k' = 2,20$)

Photometrischer Farbtest

Der photometrische Farbtest zur Ascorbinsäurebestimmung wurde mit Hilfe einer Test-Combination der Fa. Boehringer Mannheim durchgeführt.

4 Terephthalsäure

Die quantitative Bestimmung von Na-Terephthalat bzw. Terephthalsäure erfolgte mittels HPLC nach Steiner (5).

Tab. 1. Abnahme von Thiamin unter Zusatz von Na-Terephthalat bei 150 °C und 220 °C.

ug Thiamin · 2 HCl	880			440			44		
ug Na-Terephthalat	0,0	41,6	83,2	0,0	41,6	83,2	0,0	41,6	83,2
150 °C 1 h	861	863	871	386	394	437	38	38	41
± s	± 4	± 4	± 4	± 4	± 4	± 4	± 1	± 1	± 1
150 °C 2 h	725	803	820	386	321	422	34	27	30
± s	± 4	± 4	± 4	± 5	± 4	± 4	± 1	± 1	± 1
220 °C 1 h	650	772	773	385	319	325	28	24	28
± s	± 5	± 4	± 4	± 4	± 4	± 4	± 1	± 1	± 1
220 °C 2 h	671	538	630	384	313	212	8,3	17	21
± s	± 4	± 4	± 4	± 4	± 4	± 1,4	± 1,4	± 1	± 1

Tab. 2. Abnahme von Riboflavin unter Zusatz von Na-Terephthalat bei 150 °C und 220 °C.

ug Riboflavin	100			2			1		
ug Na-Terephthalat	0,0	52,4	104,8	0,0	52,4	104,8	0,0	52,4	104,8
150 °C 1 h	92	97	90	1,8	1,8	1,9	0,89	0,86	0,93
± s	± 2	± 2	± 2	± 0,2	± 0,2	± 0,2	± 0,15	± 0,18	± 0,15
150 °C 2 h	61	50	64	1,1	1,1	1,3	0,61	0,52	0,58
± s	± 2	± 2	± 2	± 0,2	± 0,1	± 0,2	± 0,17	± 0,20	± 0,15
220 °C 1 h	56	35	62	1,1	0,77	0,94	0,22	0,25	0,38
± s	± 2	± 2	± 2	± 0,2	± 0,17	± 0,17	± 0,10	± 0,12	± 0,10
220 °C 2 h	34	20	36	0,38	0,36	0,51	0,24	0,21	0,29
± s	± 2	± 2	± 2	± 0,15	± 0,18	± 0,18	± 0,10	± 0,08	± 0,09

Tab. 3. Abnahme von Pyridoxin unter Zusatz von Na-Terephthalat bei 150 °C und 220 °C.

ug Pyridoxin · HCl	105			2			1		
ug Na-Terephthalat	0,0	41,6	83,2	0,0	41,6	83,2	0,0	41,6	83,2
150 °C 1 h	101	94	85	1,8	1,5	1,4	0,86	0,71	0,64
± s	± 4	± 3	± 4	± 0,3	± 0,2	± 0,2	± 0,20	± 0,18	± 0,15
150 °C 2 h	92	69	69	1,7	1,2	1,2	0,82	0,63	0,58
± s	± 3	± 3	± 3	± 0,3	± 0,2	± 0,2	± 0,15	± 0,20	± 0,17
220 °C 1 h	82	11	5,0	1,5	0,25	0,11	0,77	0,12	0,04
± s	± 3	± 2	± 0,5	± 0,3	± 0,10	± 0,05	± 0,25	± 0,07	± 0,05
220 °C 2 h	46	8,7	4,3	0,82	0,18	0,11	0,41	0,10	0,05
± s	± 3	± 0,9	± 0,4	± 0,25	± 0,05	± 0,06	± 0,08	± 0,06	± 0,04

Tab. 4. Abnahme von Ascorbinsäure unter Zusatz von Na-Terephthalat bei 150 °C und 220 °C.

µg Ascorbinsäure	473			237			24		
µg Na-Terephthalat	0,0	41,6	83,2	0,0	41,6	83,2	0,0	41,6	83,2
150 °C 1 h	81	113	142	26	30	64	n.n.	< 0,50	< 0,50
± s	± 3	± 3	± 3	± 1	± 1	± 1			
150 °C 2 h	4,7	13	13	n.n.	< 0,50	< 0,50	n.n.	n.n.	n.n.
± s	± 0,3	± 1	± 1						
220 °C 1 h	188	185	361	26	30	65	1,1	2,6	4,6
± s	± 4	± 4	± 4	± 1	± 2	± 2	± 0,2	± 0,2	± 0,3
220 °C 2 h	79	26	n.n.	14	< 0,50	< 0,50	n.n.	n.n.	n.n.
± s	± 2	± 2		± 1					

Ergebnisse

1 Vitaminabbau unter Zusatz von Terephthalat

Sämtliche angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen.

Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 1–4, und zwar für *Thiamin* (Bestimmung mittels HPLC, stichprobenartige Überprüfung mit der Thiochrommethode), *Riboflavin* (Bestimmung mittels HPLC, spektralfluorometrisch bei Mengen unter 3 µg), *Pyridoxin* (Bestimmung mittels HPLC, spektralfluorometrisch bei Mengen unter 10 µg) und *Ascorbinsäure* (Bestimmung mittels HPLC mit Ausnahme der Ausgangswerte).

2 Vitaminabnahme beim Test in der Folie

Sämtliche angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Ansätzen. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 5–8, und zwar für *Thiamin* (Folieninhalt: 87 µg Thiaminiumdichlorid/100 ml dest. H₂O), *Riboflavin* (Folieninhalt: 100 µg Riboflavin/100 ml dest. H₂O), *Pyridoxin* (Folieninhalt: 105 µg Pyridoxinhydrochlorid/100 ml dest. H₂O) und *Ascorbinsäure* (Folieninhalt: 2,52 mg Ascorbinsäure/100 ml dest. H₂O).

Bei diesen Versuchen wurden Polyterephthalsäureesterfolien aus einer neuen Charge verwendet. Darauf sind die gegenüber den vorhergehenden Ansätzen erhöhten Werte für Na-Terephthalat zurückzuführen.

Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob und in welcher Weise Terephthalsäure bzw. Na-Terephthalat bei Zusatzversuchen und Tests in der Folie unter verschiedenen Bedingungen die wasserlöslichen Vitamine *Thiamin*, *Riboflavin*, *Pyridoxin* und *Ascorbinsäure* beeinflussen. Diese Vitamine kommen in Lebensmitteln, die vorhersehbar beim Braten und Backen mit Folien aus Polyterephthalsäureestern in Kontakt treten, in nicht unbeträchtlichen Mengen vor. Es wurde geprüft, ob es durch den

Tab. 5. Abnahme von Thiamin unter verschiedenen Bedingungen beim Test in der Folie.

Behandlung (Zeit, Temperatur)	Thiamingehalt ($\mu\text{g}/100 \text{ ml}$)	Na-Terephthalat ($\mu\text{g}/100 \text{ ml}$)
1 h, 150 °C	68 \pm 3	4,2
2 h, 150 °C	67 \pm 3	5,0
1 h, 220 °C	66 \pm 3	6,8
2 h, 220 °C	59 \pm 3	7,6

Tab. 6. Abnahme von Riboflavin unter verschiedenen Bedingungen beim Test in der Folie.

Behandlung (Zeit, Temperatur)	Riboflavingehalt ($\mu\text{g}/100 \text{ ml}$)	Na-Terephthalat ($\mu\text{g}/100 \text{ ml}$)
1 h, 150 °C	89 \pm 3	2,0
2 h, 150 °C	80 \pm 3	3,4
1 h, 220 °C	91 \pm 3	19,6
2 h, 220 °C	84 \pm 3	24,4

Tab. 7. Abnahme von Pyridoxin unter verschiedenen Bedingungen beim Test in der Folie.

Behandlung (Zeit, Temperatur)	Pyridoxingehalt ($\mu\text{g}/100 \text{ ml}$)	Na-Terephthalat ($\mu\text{g}/100 \text{ ml}$)
1 h, 150 °C	104 \pm 4	2,6
2 h, 150 °C	86 \pm 3	7,0
1 h, 220 °C	86 \pm 3	3,8
2 h, 220 °C	76 \pm 3	7,0

Tab. 8. Abnahme von Ascorbinsäure unter verschiedenen Bedingungen beim Test in der Folie.

Behandlung (Zeit, Temperatur)	Ascorbinsäuregehalt ($\mu\text{g}/100 \text{ ml}$)	Na-Terephthalat ($\mu\text{g}/100 \text{ ml}$)
1 h, 150 °C	0,53 \pm 0,18	26,0
2 h, 150 °C	0,86 \pm 0,16	36,6
1 h, 220 °C	1,3 \pm 0,2	52,6
2 h, 220 °C	1,1 \pm 0,2	59,4

Einfluß der Folie – im besonderen durch Terephthalsäure – nicht zu negativen Auswirkungen auf die Vitamine des B-Komplexes und auf Vitamin C kommt.

Beim Versuch mit Thiamin zeigte sich, daß offenbar durch Zusatz von Na-Terephthalat ein Abbau in der Hitze verzögert wird. Besonders bei

geringen Thiamingehalten dürfte Terephthalsäure eine gewisse Schutzfunktion ausüben. Möglicherweise kommt es zu einer Komplexbildung mit Terephthalsäure, was den Thiaminabbau zu Thiazol- und Pyrimidinderivaten (2) verhindert. Im Test unter Verwendung der Folie dürfte es ebenfalls zu einer Stabilisierung des Thiamins kommen, wobei der relativ hohe Restgehalt nach zwei Stunden bei 220 °C bemerkenswert ist. Im Vergleich dazu waren die Thiaminverluste beim Versuch mit Na-Terephthalat besonders bei den geringen Vitamin-B₁-Ausgangsmengen wesentlich höher. Nachdem der Terephthalsäuregehalt der Lösungen größtenteils gleich bleibt, dürfte dieser Unterschied zum Test in der Folie darauf zurückzuführen sein, daß weitere stabilisierend wirkende Inhaltsstoffe wie z. B. Isophthalsäure aus der Folie herausgelöst werden.

Etwas differenzierter sind die Ergebnisse bei Riboflavin zu betrachten, wo es bei den Versuchen mit Na-Terephthalat bei einstündigem Erhitzen auf 150 °C durchwegs zu einer Verringerung des Riboflavinabbaus kommt, jedoch bei längeren Erhitzungszeiten und höheren Temperaturen erst beim Zusatz der größeren Menge an Na-Terephthalat (105 µg) eine deutliche Stabilisierung von Riboflavin zu beobachten ist. Ähnlich können die Ergebnisse aus dem Test in der Folie interpretiert werden, wo höhere Gehalte an Na-Terephthalat bei 220 °C einen geringeren Abbau von Riboflavin zur Folge haben. Im Gegensatz zu Thiamin und Riboflavin hat Na-Terephthalat auf Pyridoxin keine stabilisierende Wirkung. Im Gegenteil: größere Mengen an Na-Terephthalat haben eine schnellere Abbaurate zur Folge. Beim Versuch in der Folie sind offenbar die Terephthalsäurekonzentrationen zu gering, um eine deutliche Verminderung von Pyridoxin zu bewirken.

Bei Ascorbinsäure bewirkt Na-Terephthalat einen Schutz vor Oxidation bei ein- und zweistündigem Erhitzen auf 150 °C und bei einstündigem Erhitzen auf 220 °C; diese Stabilisierungswirkung dürfte bei längeren Erhitzungszeiten auf 220 °C unwirksam werden, wie auch die Tests in der Folie zeigen. Die durchschnittlich höheren Wiederfindungswerte bei 220 °C dürften darauf zurückzuführen sein, daß bei dieser Temperatur der Sauerstoff, der in erster Linie für die Oxidation der Ascorbinsäure verantwortlich ist, schneller aus der Lösung ausgetrieben wird und dadurch Oxidationsreaktionen an Ascorbinsäure nicht in dem Maß möglich sind wie bei 150 °C. Die Wiederfindungswerte beim Test in der Folie sind wie bei allen anderen untersuchten Vitaminen höher als beim Zusatzversuch mit Na-Terephthalat.

Literatur

1. Ashby R (1988) Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use. *Food Additives and Contaminants* 5 (Suppl No 1):485-492
2. Belitz HD, Grosch W (Hrsg) (1987) Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, S 330-331
3. Gilbert J, Castle L, Jickells MS, Mercer AJ, Sharmann M (1988) Migration from plastics into foodstuffs under realistic conditions of use. *Food Additives and Contaminants* 5 (Suppl No 1): 513-523
4. Gstirner F (Hrsg) (1965) Chemisch-physikalische Vitaminbestimmungsmethoden. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
5. Lisitsyn VM (1980) Hygienic evaluation of the industrial process poly(ethylene terephthalate) production. *Gig Tr Prof Zabol* 9:52-54

6. Steiner I (1990) Untersuchungen über das Migrationsverhalten von Monomeren aus Polyterephthalsäureestern. Dtsch Lebensm Rundsch 86:182–185
7. Tice PA (1988) Pira project on migration of monomers and overall migration. Food Additives and Contaminants 5 (Suppl No 1): 373–380
8. Zhigunov, NF (1976) Effect of industrial factors on certain indexes of cellular immunity in workers manufacturing synthetic fibers. Aktual Vopr Okhr Tr Klim Prom-sti, 57–59

Eingegangen 29. Mai 1990

Anschrift des Verfassers:

Ingrid Steiner, Institut für Lebensmittelchemie und -technologie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, 1060 Wien, Österreich