

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

I. Steiner

Institut für Lebensmittelchemie und -technologie, Technische Universität Wien

Zusammenfassung: Es wurde die Wirkung von Terephthalsäure, die als Monomeres aus Polyterephthalsäureestern in Lebensmittel migriert, auf die fettlöslichen Vitamine A, D₃ und α -Tocopherol in Modellversuchen unter Zusatz von Terephthalsäure und unter Verwendung einer Folie aus Polyterephthalsäureestern untersucht. Bei den Vitaminen A und D₃ kommt es je nach Erhitzungstemperatur und -zeit zu einer Stabilisierung durch Terephthalsäure (bis zu 25 % höhere Rest-Vitaminmengen nach dem Erhitzen unter Zusatz von Terephthalsäure); bei α -Tocopherol hingegen wird der Abbau durch Terephthalsäure etwas beschleunigt. Bei den Tests in der Folie verläuft der Vitaminabbau langsamer als bei den Modellversuchen unter Zusatz von Terephthalsäure.

Summary: The effect of terephthalic acid, which is found in foodstuffs as a monomer of fat-soluble vitamins such as vitamin A, D₃ and α -tocopherol was examined in model tests of terephthalic acids, and of foils composed of polyterephthalic acid esters. Vitamin A and D₃ were stabilized by terephthalic acid (the vitamin content was up to 25 % after adding terephthalic acid, depending on temperature and duration of heating); α -tocopherol was reduced a little faster with terephthalic acid. Heated in the foil the vitamin content was not reduced as much as in the model tests with terephthalic acid.

Schlüsselwörter: Terephthalsäure, Polyterephthalsäureester, fettlösliche Vitamine

Key words: terephthalic acid; polyterephthalic acid ester; fat-soluble vitamin

Einleitung

Folien und Beutel aus Polyterephthalsäureestern werden immer häufiger bei der Zubereitung von Nahrungsmitteln verwendet. Trotz der großen Hitzetoleranz dieses Materials migrieren geringe Mengen an monomeren Ausgangssubstanzen wie z. B. Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure) und Isophthalsäure (Benzol-1,3-dicarbonsäure) in die Lebensmittel (4, 6, 7). Gesundheitliche Auswirkungen für den Konsumenten sind aufgrund der nachgewiesenen Mengen nicht zu erwarten, doch kann es zu einer Beeinflussung von Lebensmittelinhaltsstoffen kommen. Die Wirkung von Terephthalsäure bzw. Folien aus Polyterephthalsäureestern auf wasserlösliche Vitamine wurde bereits früher diskutiert (5), wobei teil-

weise sogar eine Stabilisierung der Vitamine zu beobachten war. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Wirkung von Terephthalsäure bzw. Polyterephthalsäureestern auf die fettlöslichen Vitamine A, E und D₃ untersucht werden.

Material und Methodik

1 Zusatzversuche mit Terephthalsäure

In dreifachen Ansätzen wurden vorerst bestimmte Mengen an Terephthalsäure mit den einzelnen Vitaminen in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt. Als Medium diente das Prüffett HB 307 (NATEC), eine synthetische Triglyceridmischung. 15 g der homogenen Lösung aus Fett, Vitamin und Terephthalsäure wurden 30, 60 und 120 min bei jeweils 150 und 220 °C in dicht verschlossenen Gefäßen im bereits vorgeheizten Trockenschrank inkubiert. Nach dem Erhitzungsvorgang wurden die Proben entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

2 Tests in der Folie

Definierte Mengen der Vitamine in 100 g Prüffett HB 307 wurden jeweils einzeln in eine wurstartig zusammengebundene Schlauchfolie aus Polyterephthalsäureester (Kalle® 2000, ca. 2 dm² innere Fläche) eingefüllt, zur Verhinderung des Platzens der Folie beim Erhitzen kurz nach dem Aufblähen Löcher gestochen und 30, 60 und 120 min im bereits vorgeheizten Trockenschrank auf 150 bzw. 220 °C erhitzt. Nach dem Erhitzungsvorgang wurden wie vorher die Proben entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Folgende Vitaminkonzentrationen wurden eingesetzt: 54,1 mg Vitamin A-Acetat/100 g Fett, 43,7 mg α -Tocopherol/100 g Fett und 50,0 mg Vitamin D₃ (entspricht 2.10⁶ I.E.)/100 g Fett.

3 Vitaminanalysen

Die quantitativen Vitaminbestimmungen wurden sowohl mittels Hochleistungsflüssigchromatographie als auch mit Hilfe einer zweiten Methode zur Überprüfung der Ergebnisse durchgeführt.

3.1 Vitamin A

Die Bestimmung von Vitamin A erfolgte in Anlehnung an die „Methods of Analysis“ der A.O.A.C. (2), wurde in einigen Punkten jedoch grundlegend geändert. Deshalb soll hier die Durchführung eingehender beschrieben werden.

Verseifung und Extraktion

2 g Fett wurden mit 15 ml 95%igem Ethanol und 5 ml 50%iger Kalilauge unter Stickstoffatmosphäre 20 min unter Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde 3mal mit 20 ml Diethylether ausgeschüttelt; die vereinigten Etherphasen wurden durch 3maliges Ausschütteln mit je 20 ml Wasser gereinigt. Nach dem Trocknen der Etherphase über Natriumsulfat wurde am Vakuumrotationsverdampfer auf 5 bis 1 ml eingengt und diese Lösung analysiert.

HPLC-Bestimmung

Gerät: mikroprozessorgesteuerter HPLC der Fa. LDC, Florida. Säule: LiChrosorb RP18 250 mm × 4,6 mm (10 µm) der Fa. Merck, Darmstadt. Laufmittel: Methanol/Acetonitril/H₂O = 12/12/1 (v:v:v). Flußrate: 1,00 ml/min. Probenmenge: 20 µl. Detek-

tion: UV-Detektor der Fa. LDC, Florida, Messung bei 280 nm. Nachweisgrenze: 20 ng Vitamin A absolut ($R_t = 4,46$; $k' = 2,48$).

Die dünnschichtchromatographische Bestimmung

erfolgte auf Kieselgel-F₂₅₄-Fertigplatten (Schichtdicke 0,25 mm) der Fa. Merck, Darmstadt, im Laufmittel Chloroform (Auftragemenge 20–100 μ l je nach Konzentration), die Auswertung anhand einer Eichreihe (der Standard wurde ebenfalls in HB 307 gelöst und wie oben aufgearbeitet) am DC-Scanner (Fa. CAMAG, Muttenz) bei 254 nm (4). Nachweisgrenze: 10 ng absolut.

3.2 α -Tocopherol

Die Bestimmung von α -Tocopherol erfolgte in Abänderung der Methode nach Feldmann (2).

Verseifung und Extraktion

1 g wurde mit 40 ml 2N methanolischer Kalilauge versetzt und unter Stickstoffatmosphäre 60 min verseift. Nach dem Abkühlen wurden 15 ml Methanol und 40 ml Wasser zugegeben und mit je 50 ml Diethylether 3mal ausgeschüttelt. Nach 3maligem Waschen der vereinigten Etherphasen mit Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet, die Lösung unter Stickstoffatmosphäre am Vakuumrotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand in 5 bis 1 ml Benzol aufgenommen.

HPLC-Bestimmung

Diese erfolgte wie unter 3.1 angegeben. Nachweisgrenze: 20 ng α -Tocopherol absolut ($R_t = 16,60$ min; $k' = 11,97$).

Die dünnschichtchromatographische Bestimmung

erfolgte wie bei Vitamin A angegeben, allerdings wurde α -Tocopherol durch Sprühen mit α, α' -Dipyridyl/Eisen(III)-chlorid sichtbar gemacht (rote Flecken) (6), um Verwechslungen mit anderen Substanzen auszuschließen. Die quantitative Auswertung erfolgte jedoch vor dem Sprühen im UV-Licht bei 254 nm mittels DC-Scanner. Zur Herstellung des Standards wurde α -Tocopherol in HB 307 gelöst und wie für die Proben angegeben verseift und extrahiert. Nachweisgrenze: 10 ng absolut.

3.3 Vitamin D₃

Die Bestimmung von Vitamin D₃ erfolgte in Abänderung der Methode nach Stross und Brealey (2).

Verseifung und Extraktion

1,5 g Fett wurden mit 0,1 g Hydrochinon und 25 ml 0,5N ethanolischer KOH 20 min unter Stickstoffatmosphäre am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 50 ml Wasser zugesetzt und die Lösung in einem Schütteltrichter mit 30 ml Diethylether 3mal ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden 3mal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, unter Stickstoffatmosphäre am Vakuumrotationsverdampfer eingedampft und in 5 bis 1 ml Diethylether wieder aufgenommen.

HPLC-Bestimmung

Diese erfolgte wie unter 3.1 angegeben. Nachweisgrenze: 20 ng Vitamin D₃ absolut = 0,8 I.E. ($R_t = 14,68$; $k' = 10,47$).

Die dünnschichtchromatographische Bestimmung

erfolgte wieder auf Kieselgel-F₂₅₄-Fertigplatten im Laufmittel Chloroform, die Auswertung nach Sprühen mit Aluminiumtrichlorid-Reagens (5) am DC-Scanner fluorometrisch bei 365 nm anhand einer Eichreihe (Herstellung der Standardlösung analog zur Probenlösung). Nachweisgrenze: 25 ng absolut = 1 I.E.

4 Bestimmung von Terephthalsäure

Die quantitative Bestimmung von Terephthalsäure erfolgte als Na-Terephthalat mittels HPLC nach Steiner (4). Neben Terephthalsäure migrieren auch Oligomere aus der Folie (1), die jedoch mit dieser Methode nicht erfaßt werden.

Vitamin-A-Acetat

Tab. 1. Abnahme von Vitamin-A-Acetat unter Zusatz von Terephthalsäure bei 150 und 220 °C.

µg Vitamin-A-Acetat/15 g	8122			4061			406		
µg Terephthalsäure	0,0	42,8	85,5	0,0	42,8	85,5	0,0	42,8	85,5
150 °C ½ h	4435	5125	6246	2262	1738	3198	200	246	305
± s	± 15	± 15	± 13	± 10	± 11	± 12	± 3	± 3	± 4
150 °C 1 h	3955	4345	4540	1913	2205	2290	186	214	223
± s	± 11	± 10	± 11	± 10	± 11	± 10	± 3	± 4	± 4
150 °C 2 h	1519	1633	1860	727	800	950	73	83	89
± s	± 9	± 10	± 10	± 6	± 5	± 5	± 3	± 2	± 3
220 °C ½ h	2315	2851	3013	1190	1462	1551	108	142	163
± s	± 9	± 10	± 10	± 6	± 5	± 5	± 3	± 2	± 3
220 °C 1 h	1048	1015	1121	471	479	500	40	42	45
± s	± 4	± 4	± 4	± 3	± 3	± 3	± 1	± 1	± 1

Nach 2 h bei 220 °C war Vitamin A in keiner der Proben mehr nachweisbar (Nachweisgrenze 1 µg Vitamin-A-Acetat/15 g Ansatz).

α-Tocopherol

Tab. 2. Abnahme von α-Tocopherol unter Zusatz von Terephthalsäure bei 150 und 220 °C.

µg α-Tocopherol/15 g	6550			3275			328		
µg Terephthalsäure	0,0	42,8	85,5	0,0	42,8	85,5	0,0	42,8	85,5
150 °C ½ h	5063	3812	3570	2587	1811	1772	245	172	165
± s	± 20	± 20	± 18	± 12	± 11	± 10	± 5	± 4	± 4
150 °C 1 h	2083	1028	714	1100	580	301	93	54	36
± s	± 12	± 9	± 6	± 8	± 6	± 4	± 4	± 4	± 3
220 °C ½ h	570	426	334	259	229	206	22	19	17
± s	± 5	± 6	± 5	± 4	± 4	± 4	± 3	± 3	± 3

Nach 2 h bei 150 °C und nach 1 bzw. 2 h bei 220 °C war in keiner der Proben α-Tocopherol mehr nachweisbar (Nachweisgrenze 1,5 µg α-Tocopherol/15 g Ansatz).

*Vitamin D₃*Tab. 3. Abnahme von Vitamin D₃ unter Zusatz von Terephthalsäure bei 150 und 220 °C

µg Vitamin D ₃ /15 g	500			250			25		
µg Terephthalsäure	0,0	42,8	85,5	0,0	42,8	85,5	0,0	42,8	85,5
150 °C ½ h	172,5	227,5	252,5	90,0	117,5	130,0	8,5	11,3	14,0
± s	± 0,8	± 0,6	± 0,8	± 0,5	± 0,5	± 0,6	± 0,1	± 0,2	± 0,1
150 °C 1 h	105,0	110,0	110,0	50,0	55,0	62,5	4,5	5,8	5,8
± s	± 0,8	± 0,6	± 0,6	± 0,5	± 0,4	± 0,5	± 0,1	± 0,1	± 0,1
150 °C 2 h	37,5	52,5	55,0	20,0	22,5	2,5	1,8	2,8	3,5
± s	± 0,5	± 0,6	± 0,5	± 0,4	± 0,4	± 0,3	± 0,2	± 0,2	± 0,1
220 °C ½ h	27,5	37,5	45,0	12,5	20,0	22,5	1,1	1,8	2,0
± s	± 0,4	± 0,3	± 0,3	± 0,3	± 0,3	± 0,3	± 0,1	± 0,1	± 0,1

Nach 1 bzw. 2 h bei 220 °C war in keiner der Proben Vitamin D₃ mehr nachweisbar (Nachweisgrenze 1,1 µg/15 g Ansatz).

Ergebnisse*1 Vitaminabnahme in Modellversuchen mit Terephthalsäure*

Sämtliche angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Ansätzen und jeweils drei Bestimmungen.

2 Vitaminabnahme beim Test in der Folie

Sämtliche angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Ansätzen und jeweils drei Bestimmungen.

Die Vitamine wurden nicht gemeinsam zugesetzt, sondern in getrennten Ansätzen untersucht.

Jeweiliger Folieninhalt: 54,1 mg Vitamin-A-Acetat/100 g HB 307, 43,7 mg α-Tocopherol/100 g HB 307, 50,0 mg Vitamin D₃/100 g HB 307.

Tab. 4. Abnahme von Vitamin-A-Acetat, α-Tocopherol und Vitamin D₃ unter verschiedenen Bedingungen beim Test in der Folie.

Behandlung (Zeit, Temperatur)	Na-Terephth. (µg/100 g)	Vit.-A-Ac. (mg/100 g)	α-Tocoph. (mg/100 g)	Vit. D ₃ (mg/100 g)
½ h, 150 °C	15,3–16,3	43,7 ± 0,3	38,7 ± 0,2	36,4 ± 0,3
1 h, 150 °C	19,6–22,3	42,5 ± 0,2	29,6 ± 0,2	22,6 ± 0,3
2 h, 150 °C	27,8–30,2	32,1 ± 0,4	21,9 ± 0,3	16,1 ± 0,3
½ h, 220 °C	29,8–33,5	17,7 ± 0,2	18,5 ± 0,1	18,4 ± 0,3
1 h, 220 °C	41,5–45,2	16,1 ± 0,3	15,6 ± 0,3	7,6 ± 0,3
2 h, 220 °C	49,8–52,9	8,2 ± 0,2	9,6 ± 0,2	3,6 ± 0,3

Diskussion

Terephthalsäure ist als Monomeres der Polyterephthalsäureester in verschiedenen Lebensmittelsimulantien wie Wasser, 15%igem Ethanol, 3%iger Essigsäure, 1,6%iger Natriumchloridlösung und Prüffetten (Kokosfett, HB 307) in unterschiedlichen Mengen nachweisbar (4, 7). Der Einfluß von Terephthalsäure bzw. Na-Terephthalat auf die wasserlöslichen Vitamine im Modellversuch unter Zusatz von Terephthalsäure und beim Test in der Folie wurde bereits in einer vorhergehenden Arbeit behandelt (5). In der vorliegenden Studie wurde die Wirkung auf die fettlöslichen Vitamine A, D₃ und E untersucht.

Auf Vitamin A übt Terephthalsäure eine – wenn auch geringe – Schutzwirkung aus. Die Differenzen in den Restmengen von Vitamin A beim Erhitzen auf 150 und 220 °C zwischen Ansätzen mit und ohne Terephthalsäure betragen bis zu 25 %, wobei diese Stabilisierung von Vitamin A bei längeren Erhitzungszeiten und höheren Temperaturen abzunehmen scheint. Es ist jedoch möglich, daß die native Form des Vitamins A, das Retinol, unter den getesteten Bedingungen weniger stabil ist als das eingesetzte Vitamin-A-Acetat.

Interessanterweise kommt es bei α -Tocopherol unter Zusatz von Terephthalsäure bei sämtlichen angewendeten Temperaturen und Erhitzungszeiten zu einem verstärkten Abbau des Vitamins, während bei Vitamin D₃ ein ähnlicher Effekt wie bei Vitamin A auftritt. Eine Beeinflussung durch den pH-Wert aufgrund der Zusätze von Terephthalsäure ist jedoch bei den geringen eingesetzten Mengen auszuschließen (wie frühere Messungen in wäßrigen Lösungen zeigten).

Nachdem es sich beim Abbau der fettlöslichen Vitamine in erster Linie um Radikalreaktionen unter Einfluß von Sauerstoff, Licht und Wärme handelt, könnte Terephthalsäure als Radikalfänger auftreten. Im Gemisch α -Tocopherol/Terephthalsäure würde jedoch α -Tocopherol bevorzugt Radikale abfangen (α -Tocopherol ist aufgrund seiner phenolartigen Grundstruktur ein ausgezeichnetes Antioxidans für Fette und Öle).

Etwas anders stellen sich die Ergebnisse beim Test in der Folie dar. Wie schon bei den wasserlöslichen Vitaminen festgestellt werden konnte (5), ist der Vitaminabbau in den Folien geringer, während die Werte für Terephthalsäure im Bereich der im Modellversuch zugesetzten Mengen liegen. Der Grund für dieses Verhalten bei α -Tocopherol könnte darin liegen, daß Terephthalsäure beim Test in der Folie erst aus dieser im Verlauf des Erhitzungsprozesses in das Lebensmittelsimulans migriert, während bei den Zusatzversuchen Terephthalsäure von Anfang an vorhanden ist. Möglicherweise spielen bei der Zersetzung der Vitamine in der Folie auch noch andere Faktoren eine wichtige Rolle (z. B. Temperaturverteilung, weitere in das Fett migrierende Substanzen).

Literatur

1. Begley TH, Hollifield HC (1990) High-performance liquid chromatographic determination of migrating poly(ethylene terephthalate) oligomers in corn oil. *J Agric Food Chem* 38:145–148
2. Gstirner F (Hrsg) (1965) Chemisch-physikalische Vitaminbestimmungsmethoden. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, S 49–52

3. Stahl E (Hrsg) (1967) Dünnschicht-Chromatographie. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, S 266–268
4. Steiner I (1990a) Untersuchungen über das Migrationsverhalten von Monomeren aus Polyterephthalsäureestern. Dtsch Lebensm-Rundsch 86:182–185
5. Steiner I (1990b) Über die Wirkung von Terephthalsäure und Folien aus Polyterephthalsäureestern auf wasserlösliche Vitamine. Z Ernährungswiss. Im Druck
6. Tice PA (1988) Pira project on migration of monomers and overall migration. Food Additives and Contaminants 5 (Supplm No 1):373–380
7. Tsaka T, Steiner I, Washüttl J, Kroyer G (1989) Über die Wirkung von Mikrowellen auf Koch- und Bratfolien aus Polyterephthalsäureestern. Dtsch Lebensm-Rundsch 85:213–216

Eingegangen 30. August 1990

Anschrift des Verfassers:

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