

9 Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Lebensmittelkonserven werden mit Kunststoff beschichtete Metallverpackungen eingesetzt. Im Rahmen der Herstellung und Lagerung können Bestandteile des Kunststoffes in das verpackte Lebensmittel übergehen. Bisphenol A-Diglycidylether (BADGE) ist ein solcher Bestandteil.

Im Füllgut kann BADGE mit Komponenten des Lebensmittels reagieren. BADGE selbst sowie seine Reaktionsprodukte mit Kochsalz und Wasser unterliegen einem Grenzwert für die höchste zulässige Summenkonzentration im Lebensmittel. Zu dessen Überwachung wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem erstmals alle BADGE-Derivate unter Verwendung selbst synthetisierter Standardsubstanzen bestimmt wurden. Durch den Einsatz eines Internen Standards konnten durch die Probenvorbereitung bedingte Analytverluste kompensiert und Meßungenauigkeiten eliminiert werden. Das Verfahren wurde für fettreiche Lebensmittel validiert und ist für akkreditierte Laboratorien geeignet.

Im weiteren Verlauf wurde die bestehende Methode erweitert, um strukturanaloge Ersatzstoffe für BADGE simultan zu erfassen. Dies gelang für Bisphenol F-Diglycidylether (BFDGE) und seine wichtigsten Derivate.

Anhand der isolierten BFDGE-Isomere wurden umfangreiche Untersuchungen zu ihren Detektionseigenschaften durchgeführt, welche die Notwendigkeit zeigten, die Bedingungen für die Fluoreszenzdetektion strikt einzuhalten, um eine valide Bestimmung von BFDGE und seinen Derivaten zu erreichen. Die Validierung für das kombinierte Verfahren wurde auf kohlenhydratreiche sowie proteinreiche Lebensmittel ausgedehnt und ist damit für alle Arten von Lebensmitteln gleichermaßen geeignet.

Wegen der Komplexität des Stoffgemisches von Novolak-Glycidylether (NOGE) war die Einbeziehung dieser Substanzklasse in die Analytik nicht möglich. Es wurde aber ein Verfahren entwickelt, welches die Identifizierung von NOGE in Extrakten aus Lebensmittelverpackungen erlaubt. Das Verfahren ist für die Überwachung des zukünftigen Einsatzverbots für NOGE geeignet.

Bei der Validierung der Methode für BADGE und BFDGE in kohlenhydratreichen und proteinreichen Lebensmitteln fiel für die epoxidhaltigen Standards eine vergleichsweise niedrige Wiederfindungsrate auf, die auf eine bislang unbekannte Reaktion in diesen Lebensmittelgruppen deutete. Dieses Phänomen wurde zeitgleich von RICHARD et al. (1999) beobachtet und als Reaktion mit einer bislang nicht identifizierten Major Komponente von Lebensmitteln beschrieben.

In umfangreichen Untersuchungen an Modellelementen und Modellösungen von Major Komponenten konnten die Lebensmittelproteine als Reaktionspartner ermittelt werden. Die höchste Neigung, BADGE zu binden, zeigten hierbei die Serumproteine, deren physiologische Aufgabe der körpereigene Stofftransport ist. Hier scheinen die reaktionsfähigen nukleophilen funktionellen Gruppen besonders gut zugänglich zu sein.

In vitro zeigte Cystein eine überragende Reaktionsbereitschaft zur Bildung eines Thioether-Addukts mit BADGE. Die Adduktbildung mit proteinogenen Aminosäuren erfolgte jedoch bevorzugt unter alkalischen Bedingungen; bei physiologischen Bedingungen war eine Reaktion nur mit Cystein, Histidin und Methionin nachweisbar.

Die Reaktion mit Methionin fiel aus dem Muster der übrigen Aminosäuren heraus. Hier wurde in einer pH-unabhängigen Reaktion zunächst ein zwitterionisches Additionsprodukt gebildet, das unter Abspaltung eines BADGE-Methylthioethers zerfiel. Die Reaktion zu Methylthioderivaten erfolgt mit allen BADGE-Derivaten, welche noch einen intakten Oxiranring besitzen.

Die Entstehung von Methylthioderivaten wurde zunächst in Lebensmitteln beobachtet, die mit hohen Mengen an BADGE·H₂O dotiert wurden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen erfolgte der Nachweis auch in Lebensmitteln des Einsatzvorrats Verpflegung, die unter Verwendung BADGE-haltiger Verpackungen produziert worden waren. Damit konnte die Bildung dieser Substanzen auch unter realistischen Bedingungen bewiesen werden.

Wegen ihrer spontanen Freisetzung aus dem Proteinverband ohne aufwendige Probenaufbereitungsverfahren sind die Methylthioderivate geeignet, als Markersubstanzen für den Nachweis der Reaktion von BADGE mit Lebensmittelproteinen zu fungieren. Darüber hinaus ist es möglich, durch die Dotierung von Lebensmitteln die Bildungskinetik der Methylthioderivate zu ermitteln und hieraus Rückschlüsse auf die ursprünglich migrierte BADGE-Menge zu ziehen.

Ein Großteil des migrierten BADGE entzieht sich auch nach Abschluß der Arbeiten der Bestimmung durch die entwickelten Verfahren. Obwohl Cystein der bevorzugte Reaktionspartner zu sein scheint, steht eine Bestätigung und die vollständige Bilanzierung der BADGE-Migration noch aus.