

Entfernung von Antibiotika-Rückständen aus Honig durch Ultrafiltration

Klaus Beckmann¹, Angela Gamradt¹, Gudrun Beckh¹, Cord Lüllmann¹
Karl Speer²



¹ Institut für Innovationen im Lebensmittel- und Umweltbereich e.V.
Flughafendamm 9a, D-28199 Bremen
² Institut für Lebensmittelchemie, Technische Universität Dresden
Bergstrasse 66, D-01062 Dresden

Illu e.V.

In der EU bestand in den letzten Jahren ein Importverbot für chinesische Honige, da diese häufig mit dem Antibiotikum Chloramphenicol (CAP) belastet waren [1]. Daraufhin wurden Technologien zur Entfernung solcher Rückstände aus dem Produkt entwickelt. Eingesetzt wird das Verfahren der Ultrafiltration, bei der der Honig mittels aktiver Filterhilfsstoffe von diesen Substanzen befreit wird. Es resultiert ein optisch und organoleptisch neutrales Erzeugnis, welchem neben Kontaminanten auch wertvolle Inhaltsstoffe entzogen wurden [2].

Durch die auffallend helle Farbe sind ultrafiltrierte Honige leicht als solche zu identifizieren. Es besteht jedoch die Gefahr, dass derart bearbeitete Produkte illegal naturreinen Honigen zugesetzt werden, wobei es dabei keine Möglichkeit des Nachweises gibt. Das amerikanische National Honey Board berichtet, dass solche Mischungen auf dem US-Markt immer häufiger angeboten werden [3].

Zu den technischen Verfahren der Ultrafiltration, wie sie in China verwendet werden, gibt es in der Literatur Hinweise. Die Methoden sind gekennzeichnet durch eine Verdünnung des Honigs mit Wasser und eine anschließende Filtration durch ein System aus Filterhilfsstoffen und Membranen. Nach dem Filtrationsvorgang wird der ursprüngliche Wassergehalt wieder eingestellt [4, 5].

Um eine genauere Charakterisierung von ultrafiltrierten Honigen vornehmen zu können, wurde das Verhalten von Antibiotika-Rückständen in Honigen unter dem Einfluss von adsorptiven Filterhilfsstoffen studiert, die üblicherweise in derartigen Prozessen Verwendung finden.

Im Labormaßstab wurden Ultrafiltrationen mit verschiedenen Honigen durchgeführt, die sich in reiner Form als rückstandsfrei erwiesen und die mit diversen Antibiotika dotiert wurden, die auch als Bienenbehandlungsmittel Verwendung finden. Dabei wurden neben CAP (Dotierungen zwischen 1 und 2,5 µg/kg) Tylosin B (6 bis 8 µg/kg) und verschiedene Fluorchinolone (Enrofloxacin, Ciprofloxacin, Norfloxacin und Flumequin, je 7 µg/kg) ausgewählt [Abb. 3].

Technisch wurde so vorgegangen, dass der Honig zunächst mit Wasser 1:1 verdünnt wurde, es wurde der jeweilige Filterhilfsstoff zugegeben (1 % in Bezug auf die Honigmenge bei Aktivkohle und Kieselgur und 5 % bei Kieselgel). Anschließend wurde über eine Celluloseacetat-Membran (Porengröße 0,45 µm) mittels Druckluft (4 bar) filtriert. Die vergleichende Analytik vor und nach Behandlung auf die jeweiligen Verbindungen erfolgte mittels LC/MS [Abb. 1, 2].

Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit Aktivkohle sämtliche geprüfte Kontaminanten praktisch vollständig aus dem Honig entfernen lassen, nach einer Ultrafiltration liegen alle Werte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Auch bei Kieselgur und Kieselgel lassen sich Abnahmen in den Gehalten beobachten, diese fallen jedoch deutlich geringer aus. Die Substanzen werden dabei unterschiedlich beeinflusst: Während der Gehalt an CAP nach einer Ultrafiltration mit Kieselgel nur leicht abnimmt, ist der Verlust an Tylosin B wesentlich höher. Eine Ultrafiltration ohne Filterhilfsmittel hat hingegen keine Auswirkungen auf den Gehalt dieser Kontaminanten im Honig [Abb. 4 - 6].

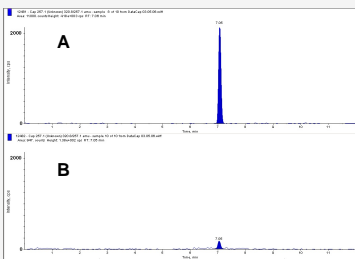


Abb. 1: MRM 321/257 eines mit 20 µg/kg CAP dotierten (A) und mit Aktivkohle ultrafiltrierten Kleehonigs (B) (API 4000, ESI, neg. Modus)

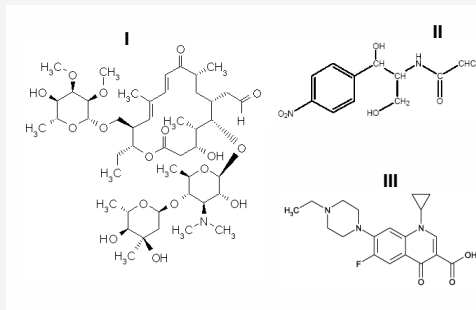


Abb. 3: Strukturformeln von Tylosin (I), CAP (II) und Enrofloxacin (III)

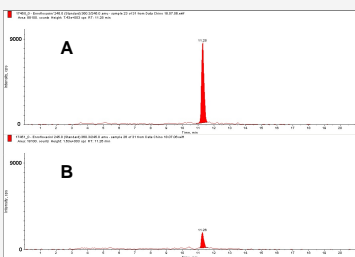


Abb. 2: MRM 300/245 eines mit 8 µg/kg Enrofloxacin dotierten (A) und mit Kieselgel ultrafiltrierten Blütenhonigs (B) (API 4000, ESI, neg. Modus)

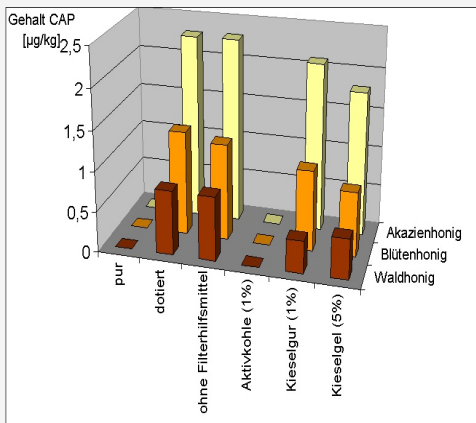


Abb. 4: Einfluss der Filterhilfsmittel auf CAP in Honigen

Schlussfolgerungen

1. Antibiotika-Rückstände werden durch Filterhilfsstoffe bei einer Ultrafiltration signifikant beeinflusst
2. Die Reduzierung ist abhängig von der Art der Substanz und des eingesetzten Filterhilfsstoffes

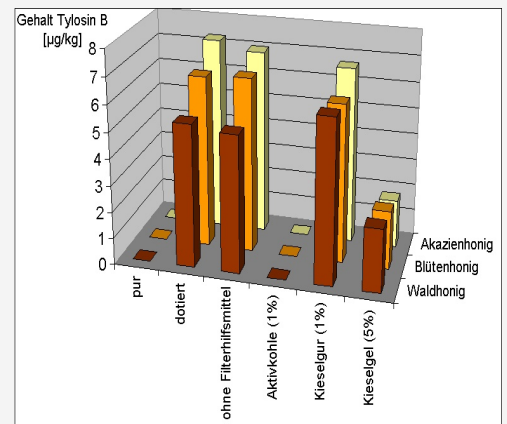


Abb. 5: Einfluss der Filterhilfsmittel auf Tylosin B in Honigen

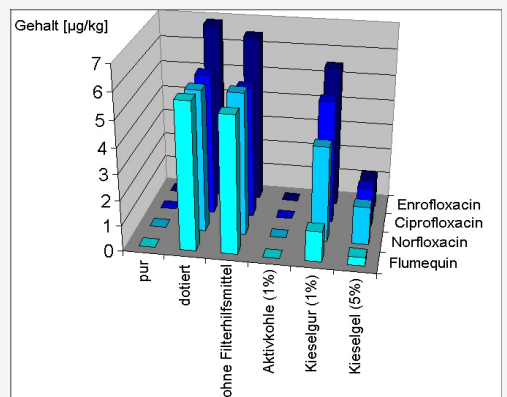


Abb. 6: Einfluss der Filterhilfsmittel auf verschiedene Fluorchinolone in Blütenhonig

Danksagung

Dieses Forschungsprojekt wurde unterstützt vom FEI, der AiF und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi). AiF-Projekt-Nr.: 14450 BG

References

- [1] Entscheidung der Kommission vom 30. Januar 2002 über Schutzmaßnahmen betreffend aus China eingeführte Erzeugnisse tierischen Ursprungs (2002/69/EG)
- [2] Marshall, A., *The Middlesex Bee*, 2004, 15 (2)
- [3] Informationen von Nick Sargeantson, President der *National Honey Packers & Dealers Association*, Longmont, CO (USA)
- [4] Mussen, E., *Apiculture Newsletter*, Mar./Apr. 2004, University of California Davis
- [5] Informationen von Bruce Boynton, Chief Executive Officer des *National Honey Board (NHB)*, Longmont, CO (USA)