



LGL

Verfügbarkeit von Bisphenol-A (BPA) in Lebensmittel- verpackungen

Band 10 der Schriftenreihe
Lebensmittelsicherheit in Bayern

Wir danken dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz für die finanzielle Förderung der Projekte 11-35 und 13-14.

Ein besonderer Dank gilt Monika Mittl und Daniel Haibl für die sorgfältige Laborarbeit und die Durchführung der LC-MS/MS-Messungen.

Für eine bessere Lesbarkeit haben wir bei manchen Personenbezeichnungen auf ein Ausschreiben der weiblichen Form verzichtet. Selbstverständlich sind in diesen Fällen Frauen und Männer gleichermaßen gemeint.

Herausgeber: Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)
Eggenreuther Weg 43, 91058 Erlangen

Telefon: 09131 6808-0
Telefax: 09131 6808-2102
E-Mail: poststelle@lgl.bayern.de
Internet: www.lgl.bayern.de

Online-Ausgabe: Kaiser Medien GmbH, Nürnberg
Bildnachweis: Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Fotolia.com - © robert6666

Stand: Januar 2018
Autoren: Dr. Richard Klinger, Martin Heimrich, Dr. Henning Hintzsche

Bei fachlichen Fragen wenden Sie sich bitte an:

Martin Heimrich

Telefon: 09131 6808-2430

E-Mail: martin.heimrich@lgl.bayern.de

© Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
alle Rechte vorbehalten

ISSN 1865-2093 Internetausgabe
ISBN 978-3-96151-016-0 Internetausgabe

Diese Druckschrift wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Druckschrift nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Druckschrift zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Telefon 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	4
1 Einleitung	6
2 Projektdurchführung und Methoden	7
2.1 Grundlegende Untersuchungen	7
2.1.1 Freisetzbare Menge an BPA	7
2.1.2 Einfluss der Lagertemperatur	8
2.2 Untersuchung von Lebensmitteln und Kosmetika	9
2.2.1 Vorgehen und Methodik	9
2.2.2 Marktübersicht der BPA-Gehalte in Lebensmittelkonserven	12
2.3 Trinkwasser und Kosmetika	17
2.3.1 Laborvergleichsuntersuchungen zu BPA-Gehalten inLebensmittel- konserven	18
2.4 Untersuchungen zur Konservierung von Lebensmitteln	19
2.4.1 Einfluss der Temperatur bei der Konservierung auf den BPA-Gehalt	19
2.4.2 Einfluss der Zeit bei der Konservierung auf den BPA-Gehalt.....	20
2.4.3 Verhalten von gelöstem BPA nach der Konservierung und Wasch- versuche	20
3 Ergebnisse	22
4 Literatur	25
5 Anhang.....	28

Zusammenfassung

Ziel des Projekts war es, die Verfügbarkeit von Bisphenol-A (BPA) in Lebensmittelverpackungen genauer zu erforschen. Dazu wurde ein Untersuchungsverfahren zur Bestimmung von Bisphenol-A (BPA) mittels LC-MS/MS (Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit tandemmassenspektrometrischer Detektion) in Lebensmitteln, Kosmetika, Trink- und Mineralwässern erarbeitet und evaluiert. Durch die standardisierte und wesentlich vereinfachte Probenvorbereitung ist diese Methode der klassischen Bestimmung mit GC-MS (Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion) überlegen. Laborvergleichsuntersuchungen und Ringversuche bestätigten die Zuverlässigkeit dieser LC-MS/MS Methode.

Mit ihr wurden mehr als 200 Lebensmittelkonserven auf BPA untersucht. Diese Daten sind der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) für die Neubewertung des Risikopotentials von BPA zur Verfügung gestellt worden. Die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (TDI-Wert) wurde 2015 durch die EFSA von bisher 50 µg/kg auf 4 µg/kg Körpergewicht pro Tag herabgesetzt. Auf der Grundlage einer breiten Datenbasis der BPA-Mengen z. B. in Lebensmitteln kam die EFSA in ihrer Risikobewertung zu dem Hauptergebnis: „...BPA stellt kein Gesundheitsrisiko für Verbraucher dar, da die derzeitige Exposition gegenüber dem chemischen Stoff zu niedrig ist, um Schaden zu verursachen...“. Nach einer am LGL durchgeführten toxikologischen Bewertung führen die im Rahmen des Projekts ermittelten BPA-Gehalte beim Verzehr der untersuchten Lebensmittel nachzeitigem Kenntnisstand mit hoher Sicherheit nicht zu einer Gesundheitsschädigung. Die Verpackungen der untersuchten Lebensmittel stehen hinsichtlich des Übergangs von BPA aus Lebensmittelkontaktmaterialien zudem im Einklang mit der aktuellen Rechtslage.

Die am LGL gewonnenen Daten lassen vermuten, dass die Migration des BPA weitgehend unabhängig vom Inhalt der Dosen ist. Es sind vielmehr die Konservierungsbedingungen, die einen entscheidenden Einfluss auf die Belastung der Lebensmittel mit BPA haben. Es konnte anhand von Erbsen als Modelllebensmittel eine Abhängigkeit der BPA-Konzentration von der Konservierungstemperatur und -dauer nachgewiesen werden.

Bei den Konserven war meist kein BPA im Aufguss nachweisbar. Die Versuche mit Erbsen zeigten, dass anfangs gelöstes BPA innerhalb kürzester Zeit an einen feinen Niederschlag gebunden und ausgefällt wird.

Ein rechnerischer Zusammenhang zwischen der BPA-Menge im Lebensmittel und dem aus der Beschichtung insgesamt freisetzbaren BPA ließ sich auf den ersten Blick nicht erkennen.

Bisphenol-S, das in der Literatur als Ersatzstoff für BPA diskutiert wird, konnte in keiner Konserve nachgewiesen werden.

1 Einleitung

Bereits 2011 wurde in Deutschland ein Verwendungsverbot von Bisphenol-A (BPA) in Flaschen für Babynahrung erlassen. Ende Dezember 2012 hat Frankreich ein Gesetz zur Aussetzung der Produktion, Handel und Vertrieb von Lebensmittelbehältern, die BPA enthalten, verabschiedet. Entsprechende Behälter sind dort ab 01.01.2013 bei Lebensmitteln für Säuglinge und ab 01.01.2015 bei allen anderen Produkten verboten (Französisches Gesetz 2010-729 vom 30.06.2010 mit der Änderung 2012-1442 vom 24.12.2012).

Die European Food Safety Authority (EFSA) plante 2012 eine umfassende Neubewertung der Risiken von BPA. Kurz zuvor wurde am LGL das Forschungsvorhaben „Verfügbarkeit von BPA in Lebensmittelverpackungen“ initiiert, um die aus Lebensmittelkonserven stammende BPA-Exposition abschätzen zu können.

Über die BPA-Exposition gab es zu Beginn des Projekts nur sehr wenige umfassende Untersuchungen. Interessant war eine Studie der „Federation Of State Public Interest Research Groups“ (U.S. PIRG), die sich 2010 speziell mit Lebensmittelkonserven aus den USA und Kanada beschäftigte. Hier wurde in 46 der 50 untersuchten Dosen BPA im Lebensmittel gefunden (Mittelwert 77 µg/kg, Maximum 1140 µg/kg). Es ist davon auszugehen, dass das bei Lebensmittelkonserven gefundene BPA vorrangig aus der Doseninnenbeschichtung stammt. Die verwendeten Epoxidlacke enthalten als Monomer BPA. Reagiert dieses bei der Polymerisation nicht vollständig ab, kann es aus dem Lack in das Lebensmittel migrieren.

Schon 2004 zeigte eine Studie der Food Standard Agency (FSA) in England, dass zwischen der Lagerdauer der Dosen und der BPA-Menge im Lebensmittel kein Zusammenhang besteht. Alles deutet darauf hin, dass bereits beim Verpacken bzw. Sterilisieren das BPA aus der Dosenbeschichtung freigesetzt wird.

Mit den hier durchgeführten Untersuchungen werden die Exposition der Bevölkerung und spezielle Migrationseigenschaften von BPA näher erforscht.

Grundlage für die Untersuchungen ist eine neue, leistungsfähige Analysenmethode mittels LC-MS/MS (Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit tandemmassenspektrometrischer Detektion). Durch die standardisierte und stark vereinfachte Probenvorbereitung ist diese den klassischen Analysenverfahren mittels GC-MS (Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion) überlegen.

2 Projektdurchführung und Methoden

2.1 Grundlegende Untersuchungen

Zu Beginn des Projekts wurden Leerdosen mit Prüflebensmitteln gefüllt, konserviert und anschließend untersucht. Ohne den Matrixeinfluss von Lebensmitteln konnten erste Informationen über die Leistungsfähigkeit der Analytik und das Migrationsverhalten von BPA erhalten werden.

2.1.1 Freisetzbare Menge an BPA

Fabrikneue Dosen wurden mehrmals mit Acetonitril (MeCN) befüllt und ausgekocht (75 °C für 2 h), um die freisetzbare Menge an BPA aus der Dosenbeschichtung zu bestimmen. Die Abnahme der Konzentration in der Extraktionslösung bei wiederholter Extraktion ist in

Abbildung 1 dargestellt. Die beiden fast parallelen Kurven zeigen die gute Reproduzierbarkeit des Experiments. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, spielt die verwendete Lösemittelmenge (50 mL, 100 mL, 200 mL) eine eher unwesentliche Rolle bei der Migration. Bei der Extraktion des BPA mit Dimethylsulfoxid (DMSO) als höhersiedendem, polarerem Lösemittel, ergab einen ähnlichen Kurvenverlauf wie Acetonitril.

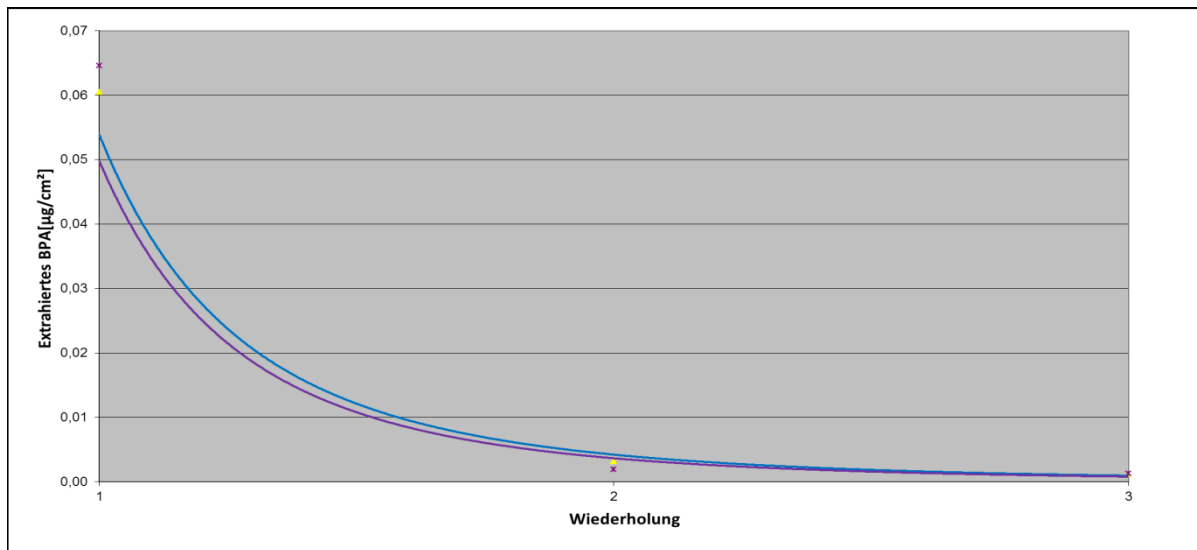


Abbildung 1: Verlauf der Extraktion mit 100 mL MeCN (Daten siehe Anhang Tabelle 10)

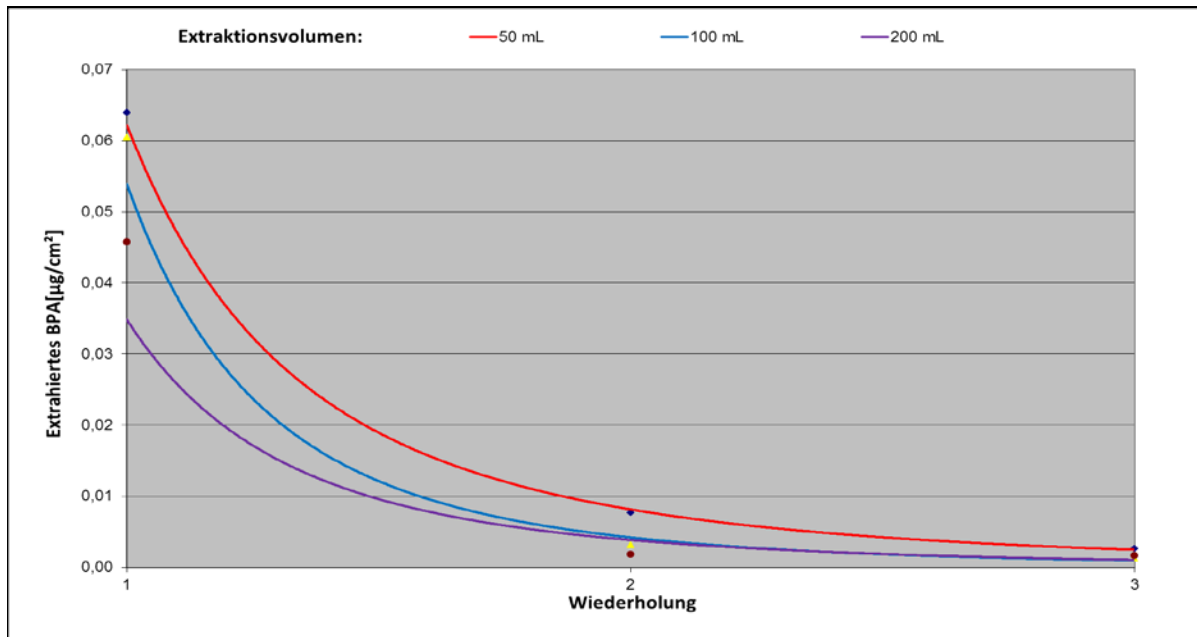


Abbildung 2: Extraktion mit verschiedenen Volumina MeCN (Daten siehe Anhang Tabelle 11)

Die einzelnen Gehalte aus den wiederholten Extraktionsschritten einer Dose wurde aufsummiert. Auf die Doseninnenfläche bezogen beträgt die im Mittel unter diesen Bedingungen freigesetzte Menge ca. 0,067 µg/cm² BPA.

2.1.2 Einfluss der Lagertemperatur

Zur Abschätzung des Einflusses der Lagertemperatur auf die BPA-Migration, wurden verschiedene Prüflebensmittel in Dosen abgefüllt und 10 Tage bei 40 °C oder bei Raumtemperatur (RT) gelagert. Exemplarisch ist in Tabelle 1 die Migration von BPA in mit Wasser gefüllten Dosen dargestellt. Bei anderen Prüflebensmitteln wie 10 % v/v Ethanol (EtOH) oder 3 % v/v Essigsäure (AcOH) sind vergleichbare Migrationsraten zu beobachten. Unter den gegebenen Konservierungsbedingungen (30 min Autoklavieren bei 120 °C, anschließende Lagerung für 10 Tage bei 40 °C) gehen hier ca. 94 µg/kg BPA in das Prüflebensmittel über, was einer Freisetzung von etwa 0,08 µg/cm² entspricht. Die Extraktion des nach der Lagerung noch in der Doseninnenbeschichtung verbliebenen BPA mit MeCN ergab ca. 0,023 µg/cm² BPA. Damit migrieren unter den gegebenen Bedingungen insgesamt etwa 77 % des verfügbaren BPA aus der Doseninnenbeschichtung während der Konservierung (und Lagerung) in das Prüflebensmittel. Durch die höhere Temperatur beim Konservieren migrierte

eine höhere Gesamtmenge an BPA als beim reinen Auskochen der Dosen mit MeCN. Eine erhöhte Lagertemperatur hat keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis.

Tabelle 1: BPA-Gehalte nach Lagerung von mit Reinwasser gefüllten Dosen

Serie	Lagerung	MeCN Extrakt [ng/mL]	Prüf-LM Aq.dem. [ng/mL]	MeCN Extrakt [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	Prüf-LM Aq.dem. [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	MeCN + Prüf-LM [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	Migration [%]
1	10d bei RT	925	97,2	0,024	0,083	0,106	78
2	10d bei 40°C	749	93,2	0,019	0,079	0,099	81
3	10d bei 40°C	763	92,6	0,019	0,079	0,098	80
4	10d bei 40°C	1108	95,9	0,028	0,082	0,110	74
5	10d bei 40°C	1082	88,7	0,028	0,076	0,103	73
6	10d bei 40°C	857	96,5	0,022	0,082	0,104	79
Mittel		914	94,0	0,023	0,080	0,103	77
RSD [%]		17	3	17	3	4	4

Prüf-LM = Prüf-Lebensmittel, Aq. dem. = demineralisiertes Wasser, RT = Raumtemperatur

2.2 Untersuchung von Lebensmitteln und Kosmetika

2.2.1 Vorgehen und Methodik

Für die weiteren Untersuchungen wurde ein weitgehend standardisiertes Analysenverfahren erarbeitet. Bei Probenvorbereitung von pastösen oder festen Lebensmitteln erwies sich die Gefriertrocknung als die beste Methode. Das BPA aus den getrockneten Lebensmitteln kann anschließend mit MeCN extrahiert und der Extrakt aufgereinigt werden. Getränke, einige Kosmetika und dünnflüssige Proben werden ohne Gefriertrocknung direkt aufgereinigt. Trink- und Mineralwässer werden nach Zugabe des internen Standards ohne weitere Probenvorbehandlung untersucht.

Bei den Konservendosen wurde zusätzlich zu den BPA-Gehalten in den Produkten auch das aus der Doseninnenbeschichtung noch freisetzbare BPA bestimmt. Dazu wurden die entleerten Lebensmittelkonserven mit MeCN „ausgekocht“.

Soweit abtrennbar, wurde neben den Lebensmitteln in der verzehrfähigen Form auch der in der Dose befindliche Aufguss untersucht.

In der Praxis hat sich folgendes Vorgehen zur Probenvorbereitung bewährt:

Untersuchung von Lebensmitteln:

- Die Gesamtprobe bzw. der verzehrbare Anteil wird homogenisiert,
- ein Aliquot von ca. 25 g wird gefriergetrocknet (ca. 20 % Trockensubstanz (TS) nach 24 h),
- ca. 1 g der gefriergetrockneten Probe wird mit 10 mL aus einem Gemisch von 0,3 g NH₄OAc + 30 mL H₂O + 70 mL MeCN versetzt,
- anschließend werden 170 µL BPA-d16-Lösung (10 µg/mL) als interner Standard und bei jeder Doppelbestimmung zu einer Probe als Dotierung 170 µL BPA-Lösung (10 µg/mL) zugegeben.
- Zum Schluss wird die Suspension eine Minute geschüttelt, 10 min stehen gelassen und 10 min bei 3000 rpm zentrifugiert. Der klare Überstand wird durch einen Membranfilter 0,45 µm (hydrophiles Polypropylen) filtriert und anschließend gemessen.

Extraktion des BPA aus den entleerten Dosen:

- Nach dem Entleeren der Dose erfolgt die Extraktion des aus der Doseninnenbeschichtung freisetzbaren BPA durch Erhitzen mit 100 mL MeCN für 2 h bei ca. 75 °C.
- Ein aliquoter Teil dieses Extraktes wird mittels einer Vollpipette (25 mL) entnommen, mit 30 µL internem Standard BPA-d16 (10 µg/mL) versetzt, im Evaporator auf 1 mL eingeeengt und mit einem Acetonitril/Wasser Gemisch (40/60 v/v) auf 3 mL aufgefüllt.
- Erhält man eine klare Lösung, kann diese direkt in ein Vial transferiert und gemessen werden. Ist die Lösung trüb, muss sie vorher durch einen Spritzenfilter filtriert werden.

LC-MS/MS Untersuchung:

Die Untersuchungen werden mit einer LC-MS/MS-Kopplung bestehend aus der HPLC Shimadzu LC-20, dem Massenspektrometer AB-Sciex 5500 QTRAP sowie der Steuerungs- und Auswertesoftware Analyst durchgeführt. Die Messparameter sind in Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 2: HPLC-Trennung

Trennsäule	Luna C18, 3 µ, 2x150 mm
Vorsäule	Luna C18
Mobile Phase	A: Wasser B: Acetonitril
Gradient	0 min: 40 % B in 7 min: 70 % B in 1 min: 90 % B für 2 min: 90 % B in 0,5 min: 40 % B für 4,5 min: 40 % B
Flussrate	200 µL/min
Injektionsvolumen	5 µL
Spülflüssigkeit Probengeber	65 % MeCN + 35 % H ₂ O
Spülprogramm Probengeber	Flush volume: 500 µL, Wash volume: 500 µL, Flush speed: 35 µL/s
Equilibrieren	2 min

Tabelle 3: Quellenparameter

Polarität	negativ
Ion Source	ESI
Curtain Gas	30
Collision Gas	Medium
Ion Spray Voltage	- 4500 V
Temperature	700 °C
Ion Source Gas 1	50
Ion Source Gas 2	60
Entrance Potential	-15

Tabelle 4: Retentionszeiten und MS/MS-Parameter

Analyt	RT [min]	Precursor	Product Quantifier Qualifier	CXP	CE	DP
Bisphenol-A (BPA)	7,0	227,08	212,1	-15	-26	-105
			133,0	-17	-34	
Bisphenol A-d16 (BPA-d16)	6,8	241,2	223,1	-11	-28	-45
			142,1	-19	-46	
Bisphenol S (BPS)	4,8	249,1	92,0	-11	-46	-135
			108,0	-13	-36	

2.2.2 Marktübersicht der BPA-Gehalte in Lebensmittelkonserven

Mit der neu erarbeiteten Untersuchungsmethode wurden über 200 Konserven von etwa 90 im Handel verfügbaren Produkten untersucht (Abbildung 3, Tabelle 5). Zum Vergleich zu den hier gefundenen Gehalten wurden bei ausgewählten Lebensmitteln die in der U.S. PIRG-Studie veröffentlichten Werte in Tabelle 5 eingetragen.

In keiner der untersuchten Konservendosen konnte Bisphenol-S (BPS), das als Ersatzstoff für BPA diskutiert wird, nachgewiesen werden.

Aus Abbildung 3 und Abbildung 4 sowie Tabelle 5 lässt sich bei den „festen“ Lebensmitteln kein einheitlicher Trend der BPA-Gehalte in Abhängigkeit vom Produkt erkennen. Sowohl relativ „wenig veredelte“ Produkte (z. B. Gemüsekonserven) als auch „hoch veredelte“ Produkte wie Fertiggerichte zeigen eine große Spannweite der BPA-Mengen.

Bei Getränkedosen ist der BPA-Gehalt im Lebensmittel generell sehr gering, in Mineralwässern aus Kunststoffflaschen konnte kein BPA nachgewiesen werden.

In Abbildung 4 sind der Gehalt an BPA im Lebensmittel und die aus der Doseninnenbeschichtung extrahierbare Menge (bezogen auf die Oberfläche) dargestellt.

Bei den Getränkedosen, die fast kein BPA im Lebensmittel enthalten, lassen sich sehr hohe Gehalte aus den Dosen extrahieren. Entsprechendes gilt für große Konserven, wie sie in der Gastronomie verwendet werden (ca. 3 kg Peperoni bzw. Sellariesalat).

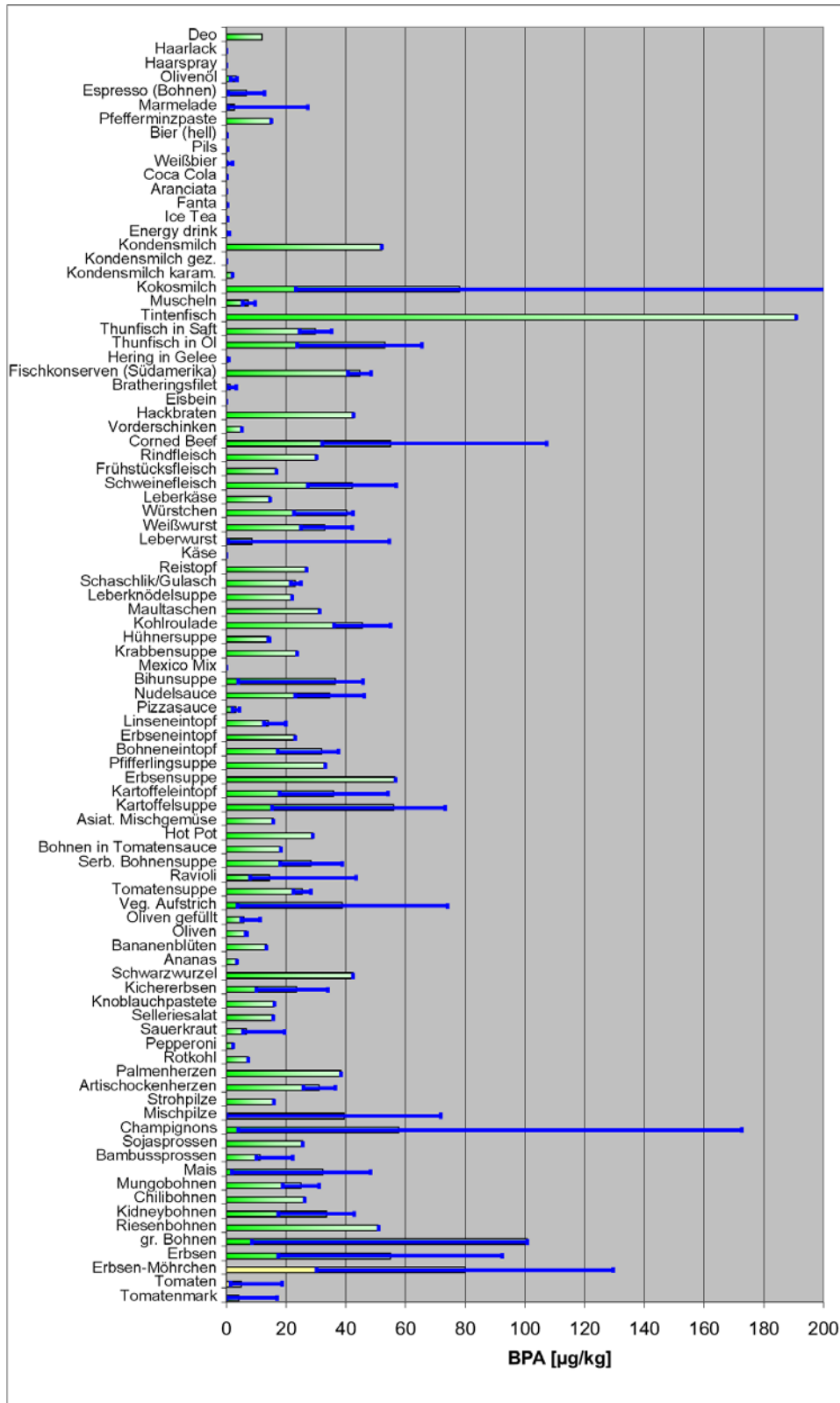


Abbildung 3: BPA-Gehalte in Lebensmitteln und Kosmetika (Mittelwert, Spannweite der untersuchten Dosen, Daten siehe Anhang Tabelle 12)

Tabelle 5: Gehalte von BPA in Lebensmitteln (LM)

Bezeichnung	BPA im Lebensmittel (Median)	Min	Max	Anzahl	BPA Beschichtung	BPA LM bezogen auf Oberfläche	Summe BPA bezogen auf Oberfläche	BPA LM/Summe BPA bezogen auf Oberfläche
	µg/kg	µg/kg	µg/kg		µg/cm ²	µg/cm ²	µg/cm ²	%
Tomatenmark	4,1	0,0	17,0	6	0,77	0,005	0,77	0,6
Tomaten	5,0	1,4	18,5	6	0,04	0,013	0,06	23,5
Erbsen-Möhrrchen	79,9	30,2	129,6	3	0,11	0,098	0,21	46,7
Erbsen	55,0	17,5	92,4	6	0,09	0,069	0,16	43,0
gr. Bohnen	100,8	8,6	100,8	4	0,11	0,102	0,22	47,2
Riesenbohnen	50,9	50,9	50,9	1	0,10	0,063	0,17	37,7
Kidney Bohnen	33,5	17,4	42,8	5	0,05	0,042	0,09	44,7
Chili-Bohnen	26,2	26,2	26,2	1	0,04	0,036	0,08	45,5
Mungobohnen	24,9	18,8	31,0	2	0,08	0,029	0,11	25,8
Mais	32,4	1,8	48,3	8	0,06	0,037	0,10	36,6
Bambussprossen	11,3	10,0	22,1	4	0,03	0,018	0,05	38,4
Sojasprossen	25,7	25,7	25,7	1	0,08	0,034	0,11	30,8
Champignons	57,7	4,0	172,7	8	0,13	0,110	0,24	44,9
Mischpilze	39,4	0,0	71,7	3	0,09	0,052	0,15	35,8
Strohpilze	15,9	15,9	15,9	1	0,03	0,021	0,05	42,3
Artischockenherzen	31,1	25,8	36,4	2	0,11	0,044	0,15	29,0
Palmenherzen	38,4	38,4	38,4	1	0,09	0,054	0,15	36,7
Rotkohl	7,4	7,4	7,4	1	0,04	0,010	0,05	19,0
Pepperoni	2,3	2,3	2,3	1	0,24	0,005	0,24	2,2
Sauerkraut	6,7	5,6	19,4	3	0,54	0,124	0,66	18,8
Selleriesalat	15,7	15,7	15,7	1	0,30	0,040	0,34	12,0
Knoblauchpastete	16,0	16,0	16,0	1	0,03	0,013	0,04	32,8
Kichererbsen	23,6	10,1	33,9	3	0,06	0,028	0,09	31,5
Schwarzwurzel	42,4	42,4	42,4	1	0,09	0,063	0,16	40,5
Ananas	3,5	3,5	3,5	1	0,02	0,006	0,03	21,5
Bananenblüten	13,5	13,5	13,5	1	0,10	0,020	0,12	16,7
Oliven	6,6	6,4	6,9	2	0,05	0,007	0,05	13,3
Oliven gefüllt	5,8	5,1	11,2	3	0,09	0,009	0,09	9,6
Veg. Aufstrich	38,9	3,7	74,1	2	0,08	0,031	0,11	28,9
Tomatensuppe	25,4	22,5	28,4	2	0,08	0,033	0,11	29,6
Ravioli	14,5	8,0	43,5	7	0,08	0,031	0,11	28,6
Serb. Bohnensuppe	28,4	17,9	38,9	2	0,05	0,047	0,10	48,7
Bohnen in Tomatensauce	18,1	18,1	18,1	1	0,04	0,024	0,06	37,2
Hot Pot	29,0	29,0	29,0	1	0,04	0,038	0,08	46,3
Asiat. Mischgemüse	15,6	15,6	15,6	1	0,08	0,020	0,10	20,8
Kartoffelsuppe	56,2	15,3	73,2	3	0,12	0,057	0,17	32,5
Kartoffeleintopf	36,0	17,8	54,1	2	0,08	0,051	0,13	38,5
Erbsensuppe	56,6	56,6	56,6	1	0,14	0,076	0,22	34,7
Pfifferling Suppe	33,1	33,1	33,1	1	0,14	0,041	0,18	22,2
Bohneneintopf	31,9	17,1	37,5	3	0,05	0,046	0,10	45,8
Erbseneintopf	23,1	23,1	23,1	1	0,05	0,036	0,08	43,1
Linseneintopf	14,0	12,5	19,8	3	0,05	0,033	0,08	39,5
Pizzasauce	3,1	2,0	4,3	2	0,07	0,004	0,08	5,3
Nudelsauce	34,6	23,1	46,2	2	0,04	0,031	0,07	42,1
Bihun Suppe	36,6	4,0	45,7	7	0,04	0,040	0,08	48,1
Mexico Mix	0,0	0,0	0,0	1	0,01	0,000	0,01	0,0
Krabbensuppe	23,7	23,7	23,7	1	0,04	0,029	0,07	40,5
Hühnersuppe	14,2	14,0	14,4	2	0,03	0,024	0,05	46,7
Kohlroulade	45,5	36,1	54,9	2	0,14	0,074	0,22	34,1
Maultaschen	31,3	31,3	31,3	1	0,07	0,052	0,12	42,8
Leberknödelsuppe	22,0	22,0	22,0	1	0,05	0,031	0,08	36,7
Schaschlik/Gulasch	23,2	21,5	24,9	2	0,09	0,032	0,13	25,5
Reistopf	26,9	26,9	26,9	1	0,05	0,044	0,09	46,5
Käse	0,0	0,0	0,0	2	0,40	0,000	0,40	0
Leberwurst	8,5	0,6	54,5	6	0,04	0,022	0,06	38,6
Weißwurst	33,0	24,9	42,1	3	0,10	0,046	0,15	31,2
Würstchen	40,2	22,7	42,3	3	0,07	0,051	0,13	40,6
Leberkäse	14,7	14,7	14,7	1	0,16	0,015	0,17	8,7
Schweinefleisch	42,2	27,3	57,0	2	0,08	0,046	0,13	35,6
Frühstücksfleisch	16,7	16,7	16,7	1	0,03	0,020	0,05	40,0

Fortsetzung der Tabelle 5: Gehalte von BPA in Lebensmitteln (LM)

Bezeichnung	BPA im Lebensmittel (Median)	Min	Max	Anzahl	BPA Beschichtung	BPA LM bezogen auf Oberfläche	Summe BPA bezogen auf Oberfläche	BPA LM/Summe BPA bezogen auf Oberfläche
Rindfleisch	30,3	30,3	30,3	1	0,05	0,035	0,09	39,5
Corned Beef	55,1	32,1	107,3	8	0,07	0,066	0,14	48,8
Vorderschinken	5,1	5,1	5,1	1	0,01	0,007	0,02	34,0
Hackbraten	42,5	42,5	42,5	1	0,12	0,054	0,17	31,3
Eisbein	0,0	0,0	0,0	1	0,00	0,000	0,00	0
Bratheringsfilet	1,2	0,1	3,2	4	0,00	0,001	0,00	36,3
Fischkonserven Lateinamerika	44,6	40,8	48,5	2	0,05	0,039	0,09	42,6
Hering in Gelee	0,7	0,7	0,7	1	0,00	0,001	0,00	31,8
Thunfisch in Öl	53,2	23,7	65,5	3	0,05	0,046	0,10	48,1
Thunfisch in Saft	29,9	24,5	35,3	2	0,04	0,030	0,07	45,1
Tintenfisch	190,9	190,9	190,9	1	0,17	0,128	0,30	43,3
Muscheln	7,4	5,3	9,5	2	0,00	0,004	0,01	46,9
Kokosmilch	78,2	23,3	293,2	5	0,22	0,175	0,39	44,5
Kondensmilch karam.	2,1	2,1	2,1	1	0,00	0,003	0,01	43,7
Kondensmilch gezuckert	0,0	0,0	0,0	2	0,00	0,000	0,00	0
Kondensmilch	52,0	52,0	52,0	1	0,05	0,039	0,08	46,3
Energy drink	0,2	0,1	1,0	5	0,08	0,001	0,08	0,7
Ice Tea	0,3	0,2	0,4	2	0,09	0,000	0,09	0,4
Fanta	0,3	0,3	0,3	1	0,13	0,000	0,13	0,2
Aranciata	0,0	0,0	0,0	1	0,01	0,000	0,01	0
Coca Cola	0,2	0,2	0,2	1	0,17	0,000	0,18	0,2
Weißbier	0,1	0,1	2,1	3	0,26	0,001	0,26	0,4
Pils	0,2	0,1	0,3	2	0,05	0,000	0,05	0,6
Bier Hell	0,1	0,1	0,1	1	0,05	0,000	0,05	0,2
Pfefferminzpaste	15,1	15,1	15,1	1	0,15	0,037	0,19	20,0
Marmelade	2,8	0,5	27,3	3	0,06	0,014	0,08	18,5
Espresso Bohnen	6,6	0,5	12,7	2	0,00	0,004	0,01	48,3
Olivenöl	3,4	1,4	3,4	3	0,00	0,000	0,00	0

Es scheint, dass die BPA-Gehalte im Lebensmittel weniger vom Lebensmittel an sich und von den (in Europa) verwendeten Leerdosen abhängen. Vielmehr spielen Vorgänge bei der Verarbeitung, vor allem beim Sterilisieren der Produkte eine wichtige Rolle bei der Mobilisierung des BPA. Es lässt sich auf den ersten Blick auch kein rechnerischer Zusammenhang zwischen dem BPA-Gehalt im Lebensmittel und dem aus der Beschichtung noch freisetzbaren BPA erkennen.

Bemerkenswert ist, dass bei einer Bohnenkonserven aus Japan BPA weder in der Doseninnenbeschichtung noch im Lebensmittel nachgewiesen werden konnte. Aufgrund des Verbots von BPA in Japan bereits Ende der 90er werden hier inzwischen andere Materialien zur Beschichtung verwendet.

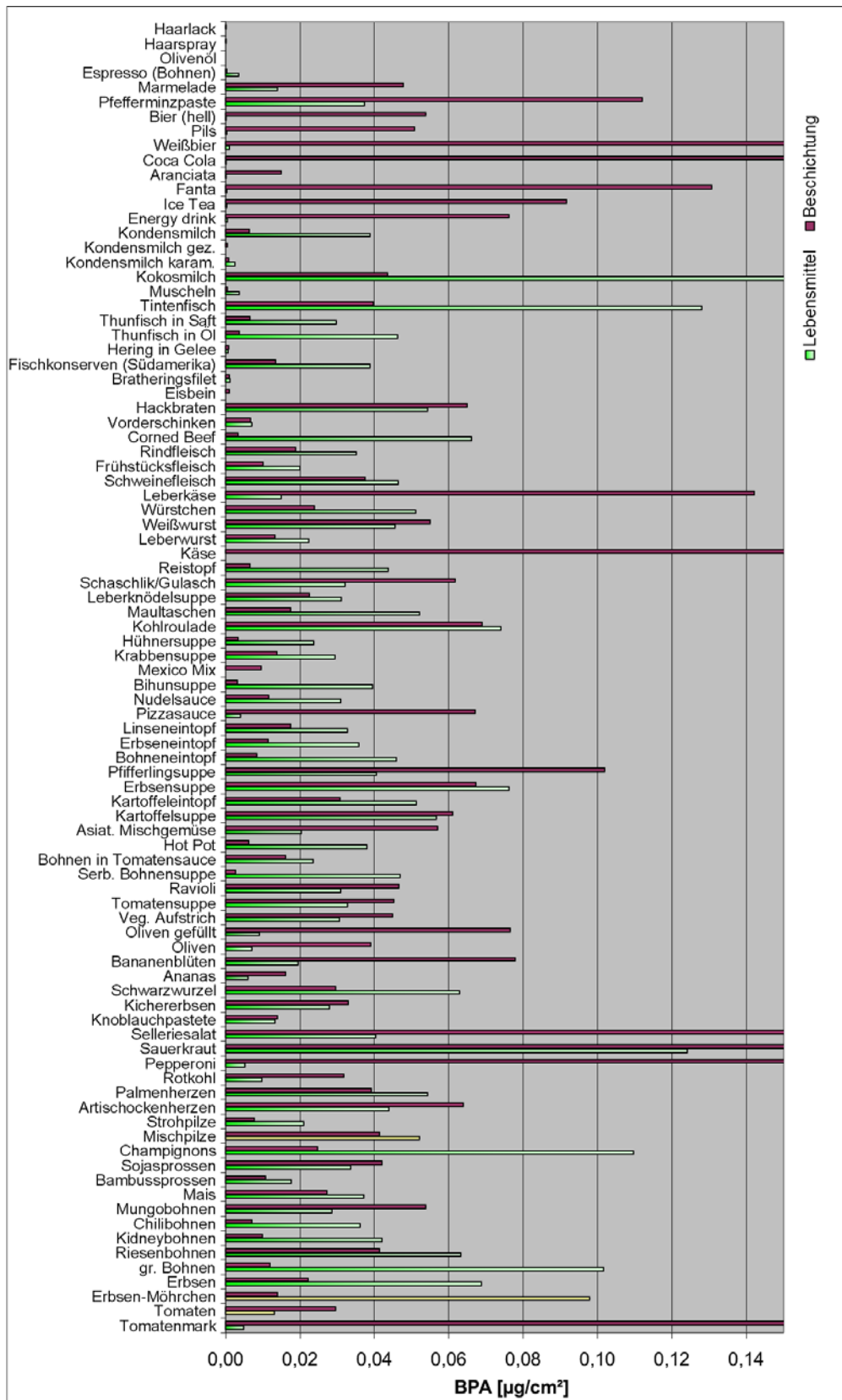


Abbildung 4: Auf die Konservenoberfläche bezogene BPA-Gehalte in Lebensmitteln und Kosmetika sowie aus der Beschichtung freisetzbare BPA (Daten siehe Anhang Tabelle 13)

Auffällig war, dass bei Lebensmitteln, die in der Konserve einen Aufguss enthalten, trotz signifikanter Konzentrationen im Lebensmittel keine nennenswerten Mengen an BPA im Aufguss nachgewiesen werden konnten (Tabelle 6).

Tabelle 6: Übersicht der BPA-Gehalte bzgl. Aufguss, Lebensmittel und Beschichtung

BPA in Dosenmais, Erbsen, grüne Bohnen, Erbsen&Möhrrchen, Artischockenherzen	17 – 101 µg/kg
BPA in der Doseninnenbeschichtung	0,009 – 0,025 µg/cm²
BPA im Aufguss	<LDL
Wiederfindung dotierte Menge BPA:	102 - 106%

2.3 Trinkwasser und Kosmetika

Analog zu den Untersuchungen von Lebensmitteln wurden in Dosen vertriebene Kosmetika auf BPA hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Dabei wurden im Vergleich zu den Lebensmitteln wesentlich geringere Mengen an BPA gefunden.

Tabelle 7: Übersicht der BPA-Konzentration in Kosmetika

Bezeichnung	BPA (Median)	Min	Max	Anzahl	BPA Beschichtung	BPA LM bezogen auf Oberfläche
	µg/kg	µg/kg	µg/kg		µg/cm²	µg/cm²
Haarspray	0,0	0,0	0,0	4	0,00	0,000
Haarlack	0,0	0,0	0,0	1	0,00	0,000
Deo	11,9	0,0	23,8	3	0,03	0,006

Bei der Sanierung von Trinkwasserleitungen sind Innenbeschichtungen aus Epoxidharzen durchaus üblich (siehe auch UBA-Beschichtungsleitlinie). Besonders bei einem sanierten Gebäude konnten in den Trinkwasserproben aus Warmwasserleitungen mehrfach erhöhte BPA-Gehalte nachgewiesen werden.

Epoxidharze kommen auch bei speziellen Nagellacken zum Einsatz. In einigen Thermogelen (Handelsform) wurde BPA in Konzentrationen zwischen 150 mg/kg und 1450 mg/kg gefunden. Der Mittelwert liegt bei etwa 830 mg/kg. Die hohen Konzentra-

tionen stammen aus dem, in der Handelsform noch nicht polymerisierten Lack, in dem BPA als Monomer eingesetzt wird.

Daneben wurde auch in einem Duschgel mit Peeling-Partikeln ca. 120 µg/kg BPA gefunden.

2.3.1 Laborvergleichsuntersuchungen zu BPA-Gehalten in Lebensmittelkonserven

Zusammen mit dem Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV) in Freising wurde eine Laborvergleichsuntersuchung unterschiedlicher Extraktions- und Analysenverfahren und zur Überprüfung der Methodik durchgeführt (Tabelle 8).

Die Proben wurden am LGL zerkleinert und homogenisiert. Anschließend wurden sie in den verschiedenen Laboren mit den jeweils verfügbaren Hausmethoden untersucht. Am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV) wurde zusätzlich eine neue Extraktionsmethode der Fa. Büchi (ASE) getestet.

Alle Proben wurden vor der Extraktion gefriergetrocknet. Bei den Varianten 1-3 (IVV) wurden die Proben 72 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei Variante 4 (LGL) betrug die Trocknungszeit 24 h.

Extraktionsverfahren:

- 1) Ultraschallextraktion, APCI-Quelle, interner Standard, Lower Detection Limit (LDL): 5 µg/L.
- 2) Beschleunigte Lösungsmittel-(ASE-)Extraktion, APCI-Quelle.
- 3) Ultraschallextraktion, APCI-Quelle, externer Standard.
- 4) MeCN-Extraktion bei RT, ESI-Quelle, interner Standard, LDL: 0,2 µg/kg; Lower Quantifiable Limit (LQL): 0,7 µg/kg; Relative Standardabweichung (RSD) (laborintern) ca. 12 %.

Tabelle 8: Ergebnisse der Labor- und Methodenvergleichsuntersuchungen mit dem IVV

Probe	Ultraschall-Extraktion ISTD (Variante 1)	ASE-Extraktion ISTD (Variante 2)	Ultraschall ext. Std. (Variante 3)	MeCN-Extraktion, ISTD (Variante 4)	Mittel	RSD
Gefriertrocknung, TS	72 h, 11%	72 h, 11%	72 h, 11%	24h, 11-20%		
	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[%]
Grüne Bohnen	118,5	100,3	129,2	100,9	112	13
Grüne Bohnen Aufguss	<LDL			<LDL		
Artischockenherzen	59,7		49,7	36,4	49	24
Artischockenherzen Aufguss	<LDL			<LDL		
Hühner Suppentopf	36,7	40,8	38	14,4	32	37
Ravioli	28,4	27,7	30,3	43,5	32	23

2.4 Untersuchungen zur Konservierung von Lebensmitteln

2.4.1 Einfluss der Temperatur bei der Konservierung auf den BPA-Gehalt

Als Modelllebensmittel zur Untersuchung des Einflusses der Konservierungstemperatur auf den Gehalt an BPA im Lebensmittel dienten tiefgefrorene Erbsen. Leerdosen wurden mit ca. 100 g aufgetauter Erbsen befüllt, randvoll mit Wasser gefüllt und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen 60 min im Dampfsterilisator sterilisiert. In Abbildung 5 ist deutlich zu sehen, dass – unter Vernachlässigung einiger Ausreißer – der BPA-Gehalt im Lebensmittel mit steigender Temperatur linear zunimmt.

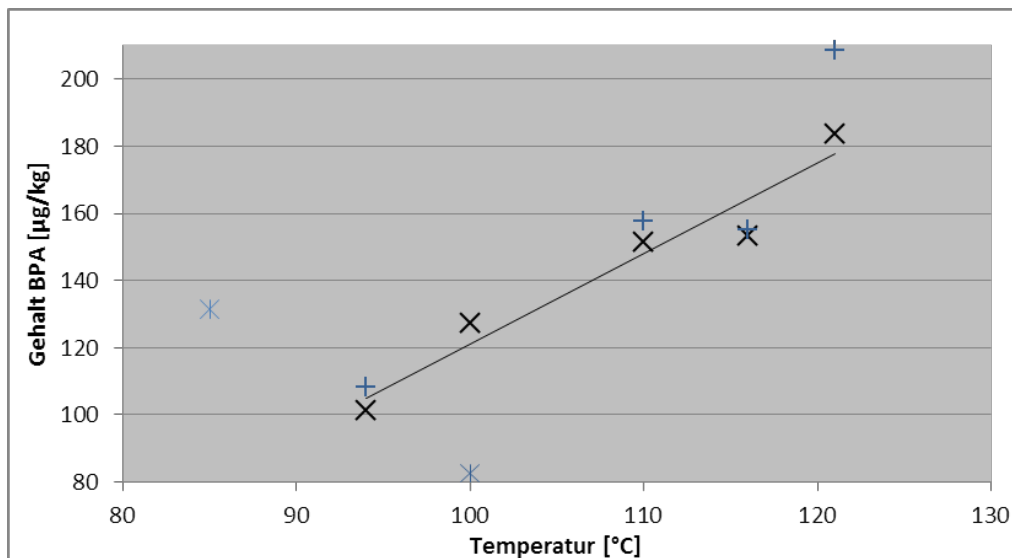


Abbildung 5: Abhängigkeit des BPA-Gehalts in Erbsen von der Temperatur (Mittelwert aus drei Dosen, zwei Versuchsserien, siehe Anhang Tabelle 14)

2.4.2 Einfluss der Zeit bei der Konservierung auf den BPA-Gehalt

Entsprechend den Versuchsbedingungen bei der Bestimmung des Temperatureinflusses auf den BPA-Gehalt wurde nun die Auswirkung der Konservierungszeit untersucht. Dazu wurden 100 g Erbsen in eine Leerdose gegeben und diese mit Wasser randvoll gefüllt. Um eine repräsentative Lagerzeit zu haben wurden alle Dosen innerhalb von einem Tag bei 105 °C konserviert und nach dem Abkühlen bis zur späteren Aufarbeitung bei ca. 4 °C mindestens eine Woche gelagert.

Abbildung 6 zeigt den Konzentrationsverlauf des BPA in den Erbsen (jeweils Mittelwert aus drei Dosen). Bis ca. 20 min Konservierungszeit steigt dieser linear an, um dann konstant zu bleiben.

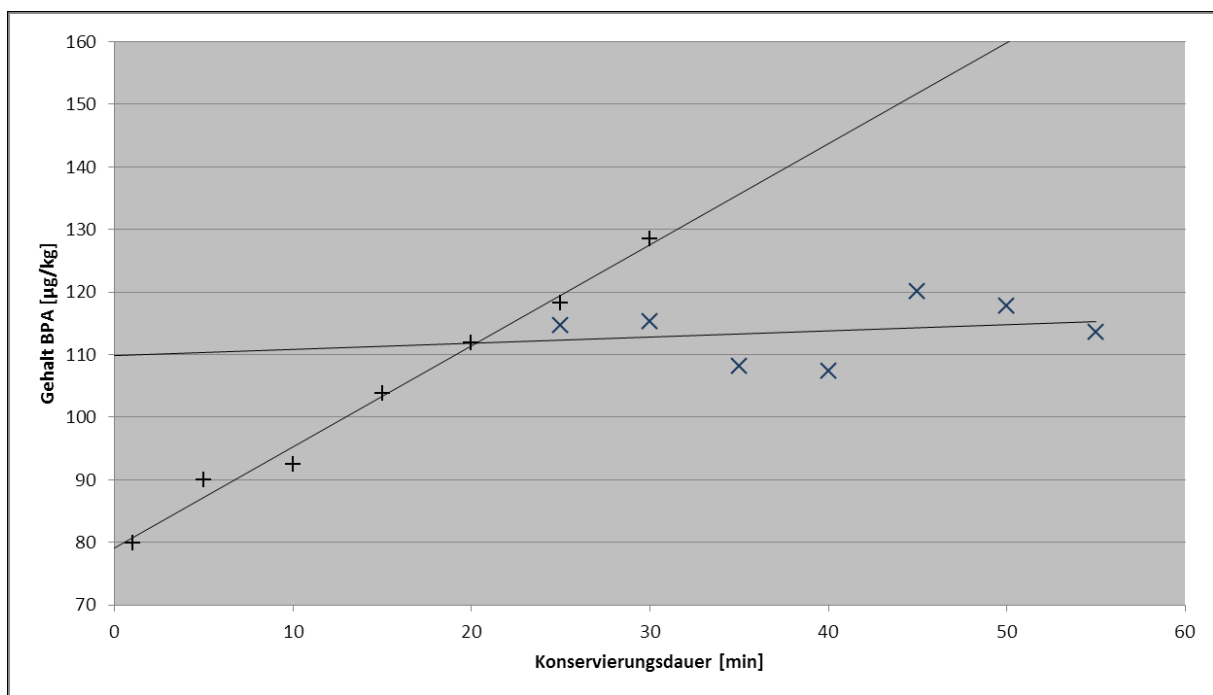


Abbildung 6: Abhängigkeit des BPA-Gehalts in Erbsen von der Zeit bei 105 °C (Daten siehe Anhang Tabelle 15)

2.4.3 Verhalten von gelöstem BPA nach der Konservierung und Waschversuche

Im Aufguss konnte bei den untersuchten Lebensmitteln keine signifikante Menge an BPA nachgewiesen werden. Als Arbeitshypothese diente die Annahme, dass das in

Lösung befindliche BPA nach dem Konservieren an der Lebensmitteloberfläche adsorbiert wird.

Um dies zu belegen, wurden 250 g gefrorene Erbsen mit ca. 500 mL Wasser in einem Einweckglas autoklaviert. Jeweils 10 mL der klaren Lösung wurde nach dem Abkühlen auf mehrere Zentrifugengläser verteilt und zu unterschiedlichen Zeiten (1 h bis 7 d bei RT) mit 2,5 µg BPA versetzt. Es bildete sich in allen Proben ein feiner Niederschlag. Nach einer Woche wurden sowohl die Lösungen als auch die Niederschläge untersucht. Bei allen Proben wurde, unabhängig von dem Zeitpunkt der BPA-Zugabe, fast das gesamte zugegebene BPA im Niederschlag nachgewiesen.

Dass das anfangs in der Lösung verfügbare BPA an der Oberfläche der Lebensmittel nur leicht gebunden wird, sollte bei im Handel erhältlichen Konserven überprüft werden. Trifft diese Annahme zu, so müsste ein wesentlicher Anteil des BPA von der Oberfläche der Lebensmittel wieder abgewaschen werden können.

Im Versuch wurde der Inhalt ausgewählter Dosen nach Abtropfen und intensivem Waschen (10 min. heißes Wasser oder MeCN bei RT) untersucht. Der Inhalt einer Vergleichsdose wurde parallel mit dem Standardverfahren analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: BPA-Gehalt von Lebensmitteln (LM) in der handelsüblichen Form, nach dem Waschen mit Wasser und mit Acetonitril

	LM (Handels- form)	LM Aufguss (Handels- form)	LM nach waschen (Wasser)	Spül- lösung (Wasser)	LM nach waschen (MeCN)	Spül- lösung (MeCN)
	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
Sonnenmais I	3	0,0	3	0,0	3	0,3
Sonnenmais II	45	0,0	42	0,0	30	18,1
Erbsen mit Möhren	4	0,0	5	0,0	4	1,1
Erbsen	92	0,0	74	0,2	60	26,7
Brechbohnen I	22	0,1	20	0,1	11	7,8
Brechbohnen II	21	0,0	19	0,0	15	4,1
Champignon I	64	0,0	72	0,0	34	29,9
Champignon II	106		84	0,8	43	35,1
Kidneybohnen	10	0,7	9	0,2	12	0,7

Vergleicht man die Gehalte der Lebensmittel mit denen nach dem Waschen mit heißem Wasser, so bewegen sie sich annähernd in derselben Größenordnung. Nach

dem Waschen mit Acetonitril dagegen ist der nachzuweisende Gehalt an BPA im Lebensmittel deutlich niedriger.

3 Ergebnisse

Es steht am LGL eine validierte Untersuchungsmethode zur Bestimmung von BPA zur Verfügung. Diese Methode ist neben Lebensmitteln auch für andere Matrices wie Kosmetika (z. B. Thermogelee, Duschgel, Haarspray), Trink- und Mineralwässer geeignet. Mit diesem Analysenverfahren wurden über 200 Konservendosen mit etwa 90 unterschiedlichen Lebensmitteln untersucht. Dabei lag der Maximalwert bei knapp 300 µg/kg BPA, der Mittelwert ohne Berücksichtigung der Getränke bei knapp 30 µg/kg BPA. Die BPA-Konzentrationen in Getränken waren durchweg sehr gering. Der Gehalt an BPA in den Lebensmitteln aus Konservendosen hängt im Wesentlichen von der Konservierung ab. In Laborversuchen mit Erbsen stieg der BPA-Gehalt mit der Konservierungstemperatur kontinuierlich an. Bei einer vorgegebenen Temperatur von beispielsweise 105 °C stellt sich nach etwa 20 Minuten Konservierungszeit unter den gegebenen Versuchsbedingungen ein konstanter BPA-Gehalt ein, der sich auch bei längerem Erwärmen nicht mehr wesentlich erhöht.

Bei größeren Dosen, wie sie in der Gastronomie Verwendung finden, wurden im Vergleich zu den im Einzelhandel erhältlichen Dosen durchweg niedrigere BPA-Gehalte gefunden.

Es konnte bei den untersuchten Proben kein Zusammenhang zwischen dem Inhalt der Konservendosen und der BPA-Konzentration im Lebensmittel festgestellt werden.

Im Aufguss wurden in keinem Fall erwähnenswerte Gehalte an BPA nachgewiesen. Es hat sich gezeigt, dass nach dem Sterilisieren aus dem Aufguss ein Niederschlag ausfällt, der einen Großteil des vorher in Lösung befindlichen BPA bindet. Bei einigen Konserven wurde beobachtet, dass nach dem Abwaschen der Lebensmittel mit Acetonitril erheblich weniger BPA nachzuweisen war.

Die Daten aus diesem Projekt sind der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) für die Neubewertung des Risikopotentials von BPA zur Verfügung gestellt worden. Die EFSA setzte 2015 die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (TDI-Wert) auf 4 µg/kg Körpergewicht pro Tag fest. Aus den Studien über die BPA-

Mengen in Lebensmitteln hat die EFSA weiter gefolgert: „...BPA stellt kein Gesundheitsrisiko für Verbraucher dar, da die derzeitige Exposition gegenüber dem chemischen Stoff zu niedrig ist, um Schaden zu verursachen...“.

Toxikologische Bewertung

BPA ist nicht akut toxisch, kann bei längerfristiger Aufnahme aber adverse Effekte in der Niere bzw. in der Brustdrüse auslösen. Von der EFSA wurde eine temporäre, tägliche Aufnahme (t-TDI) in Höhe von 4 µg/kg Körpergewicht abgeleitet. Aus dem im Rahmen des Projekts ermittelten durchschnittlichen BPA-Gehalt von 30 µg/kg Lebensmittel ergibt sich eine tägliche Aufnahme für Erwachsene von 0,086 µg/kg Körpergewicht und für Kinder von 0,279 µg/kg Körpergewicht. Diese liegt somit für alle Verbrauchergruppen deutlich unterhalb des t-TDI-Wertes. Eine Gesundheitsschädigung kann damit nach derzeitigem Kenntnisstand mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Rechtliche Bewertung

Die Verpackungen der untersuchten Lebensmittel sind Gegenstände, die für den Lebensmittelkontakt bestimmt sind. Demzufolge müssen sie den allgemeinen Anforderungen des Art. 3 Abs. 1 der Rahmenverordnung Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 für Lebensmittelkontaktmaterialien genügen. Danach sind Materialien und Gegenstände nach guter Herstellungspraxis so herzustellen, dass sie keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind die menschliche Gesundheit zu gefährden oder eine unverträgliche Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen.

Für die Beurteilung wird davon ausgegangen, dass die BPA-Gehalte in den Lebensmitteln ausschließlich auf den Übergang aus den Beschichtungen der Konserven zurückzuführen ist.

Ein rechtlich bindender Grenzwert für die BPA-Abgabe aus Beschichtungen existiert derzeit noch nicht. In der Europaratsresolution ResAP(2004)1 über Beschichtungen, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen, wurde allerdings ein Richtwert für den Übergang von 0,6 mg/kg Lebensmittel festgelegt. Die Inhalte der Resolution dienen als Kriterium für die Einschätzung, ob der Stoffübergang auf

Lebensmittel aus gesundheitlicher Sicht vertretbar ist, d. h. ob die Anforderungen an die gute Herstellungspraxis des Art. 3 Abs. 1 Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 erfüllt sind. Der Richtwert der Resolution stimmt mit dem derzeit gültigen Grenzwert der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 für den BPA-Übergang aus Kunststoffen in Lebensmittel überein.

Die festgestellte BPA-Konzentration lag für alle im Rahmen des Projektes untersuchten Lebensmittel unter dem Richtwert der Europaratsresolution ResAP(2004)1 von 0,6 mg/kg. Der maximal ermittelte BPA-Gehalt im Lebensmittel betrug 293 µg/kg (bzw. 0,3 mg/kg) für eine Kokosmilch.

Neben der BPA-Konzentration in den Lebensmitteln wurde auch der Restgehalt an BPA in der Beschichtung der Konservendosen bestimmt. Aus diesem Wert lässt sich berechnen, wieviel BPA maximal bis zum Erreichen des Mindesthaltbarkeitsdatums (MHD) theoretisch noch aus der Beschichtung übergehen könnte. Bei der Annahme eines vollständigen Übergangs des in der Beschichtung enthaltenen BPA bis zum Ende des MHD würde der Richtwert nur bei zwei Proben Tomatenmark überschritten werden. Die Gehalte im Lebensmittel lagen für diese Proben bei maximal 4,7 µg/kg, d. h. ein Übergang hat bis zum Zeitpunkt der Untersuchung kaum stattgefunden. Der wissenschaftlichen Literatur ist zu entnehmen, dass die Lagerdauer den BPA-Übergang aus beschichteten Konservendosen nicht relevant beeinflusst. Es ist demnach nicht anzunehmen, dass im Verlauf der Lagerung ein Wert von 0,6 mg/kg für die beiden Tomatenmark-Proben erreicht wird.

Hinsichtlich des Übergangs von BPA erfüllen folglich alle im Rahmen des Projekts untersuchten Proben die derzeitigen rechtlichen Anforderungen an Lebensmittelkontaktmaterialien.

Es sei jedoch angemerkt, dass in der EU aktuell an einer Anpassung der Regelungen für BPA in Lebensmittelkontaktmaterialien gearbeitet wird. Der Grenzwert für den BPA-Übergang aus Kunststoffen soll gesenkt werden und zukünftig auch für Beschichtungen gelten. Vorsorglich sollen zudem bei Materialien und Gegenständen im Kontakt mit Lebensmitteln, die für Säuglinge und Kleinkinder bestimmt sind, besonders strenge Regelungen gelten.

4 Literatur

Baumgartner W. (2004): „Moderne Kochwurst und Konserven-Herstellung“, Fleischer-Handbuch 2004.

Castle L./ Bradley E. L. (2010): A review of the existing use of simulants for migration testing and recommendations for possible modifications and future work; FSA PROJECT A03064, The Food and Environment Research Agency, Sand Hutton, York YO41 1LZ.

Castle L./ Bradley E. L. (2010): A review of the existing use of simulants for migration testing and recommendations for possible modifications and future work; Report FD 09/06, FSA PROJECT A03064, Jan. 2010; The Food and Environment Research Agency, Sand Hutton, York YO41 1LZ.

Cooper I./ Goodson A./ Robin H. (2003): The Effects of Storage, Temperature, Damage and Cooking on the Migration of Bisphenol A from Can Coatings; FAS ref: A03035, Food Standard Agency 2003.

DIN (2006): E DIN EN 13130-13, Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln – Substanzen in Kunststoffen, die Beschränkungen unterliegen – Teil 13: Bestimmung von 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)Propan (Bisphenol A) in Prüflebensmitteln.

Elvia M./ Munguia-Lopez EM./ Soto-Valdez H. (2001): Effect of Heat Processing and Storage Time on Migration of Bisphenol A (BPA) and Bisphenol A-Diglycidyl Ether (BADGE) to Aqueous Food Simulant from Mexican Can Coatings; J. Agric. Food Chem. 2001, 49, 3666-3671.

Elvia M./ Munguía-López EM./Peralta E./Gonzales-Leon A./Vargas-Requena C./Soto-Valdez H. (2002): Migration of Bisphenol A (BPA) from Epoxy Can Coatings to Jalapeno Peppers and an Acid Food Simul; J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 7299-7302.

EFSA (2013): DRAFT Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs – Part: exposure assessment 1; EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF), European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy, 2013.

EFSA (2015): Wissenschaftliches Gutachten zu Bisphenol A (2015);
<http://www.efsa.europa.eu/en/corporate/pub/factsheetbpa150121.htm>, 03.02.2015.

EFSA (2015): Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs; EFSA Journal 2015; 13(1):3978, doi:10.2903/j.efsa.2015.3978

Favaro P. et al. (2014): Assessment of Bisphenol A Specific Migration from Packaging Materials into Food Simulants Using UHPLC-MS/MS and LC with Fluorescence Detection; Agilent Application Note 5991-5037EN.

Franz R./ Simoneu C. (2008): FINAL REPORT (synthetic version) EU Project QLK1-CT2002-2390; DOI: 10.2788/61305.

A. Goodson, H. Robin, W. Summerfield & I. Cooper (2004): Migration of bisphenol A from can coatings - effects of damage, storage conditions and heating, Food Additives & Contaminants, 21:10, 1015-1026, DOI: 10.1080/02652030400011387

LGL (2014): QSA-O-1642-1: Prüfmethode für die Bestimmung von Bisphenol-A; Freigabe 16.05.2014

Munguía-López EM./ Gerardo-Lugo S./ Peralta E./ Bolumen S./ Soto-Valdez H. (2005): Migration of bisphenol A (BPA) from can coatings into a fatty-food simulant and tuna fish; Food Addit. Contam. 2005 Sep; 22(9):892-8.

ResAP(2004)1:

Council of Europe - Consumer Health Protection Committee - Committee of Experts on Materials coming Into Contact with Food. Policy Statement concerning Coatings intended to come into Contact with Foodstuffs. Version 3 - 12.02.2009.

Störmer, A. (2014): Einfluss der Beschichtungsstruktur neuer Bisphenol A-non-intent-Doseninnenbeschichtungen;
http://www.ivv.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/konformitaet_verpackung/doseninnenbeschichtungen.html, 30.11.2015.

Suna C./ Lai Peng Leong/ Barlowa Ph.J./ Sheot Harn Chanb/ Bloodworth Bosco Chen (2006): Single laboratory validation of a method for the determination of Bisphenol A, Bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in canned foods by reversed-phase liquid chromatography; Journal of Chromatography A, 1129 (2006) 145–148.

Umweltbundesamt (2009): Beschichtungsleitlinie, Leitlinie zur hygienischen Beurteilung von organischen Beschichtungen im Kontakt mit Trinkwasser; UBA 2008; Bundesgesundheitsbl. 18.09.2009 S. 960; 29.01.2011 S. 243. Siehe auch Ausgaben 2007 (50:1152-1176), 2008 (51:689-690), 2011 (54:243), 2012 (55:153-156) und 2013 (56:1166)

Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen und zur Aufhebung der Richtlinien 80/590/EWG und 89/109/EWG (ABl. L 338 vom 13.11.2004, S. 4). Zuletzt geändert durch Verordnung (EG) Nr. 596/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 (ABl. L 188 vom 18.7.2009, S. 14).

Verordnung (EU) Nr. 10/2011 der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen (ABl. L 12 vom 15.1.2011, S. 1). Zuletzt geändert durch Verordnung (EU) 2017/752 der Kommission vom 28. April 2017 (ABl. L 113 vom 29.4.2017, S. 18).

Visite (2012): TV-Beitrag „Bisphenol A - Gift aus Dosen“; NDR-Fernsehen, „Visite“ vom 07.02.2012 20:15 Uhr.

Visite (2012): TV-Beitrag „Das Bisphenol A ist eine echte Gefahr“; NDR-Fernsehen, „Visite“ vom 07.02.2012 20:15 Uhr.

Wilding B. Ch./ Crowe E./ Davis M./ Hendricks S./ Robinson J./ Schade M. (2010): No Silver Lining: An Investigation into Bisphenol-A in Canned Foods; The National Workgroup for Safe Markets, <http://nosilverlining.org/nosilverlining.php>, 18.05.2010.

Statistik-Software: The R Project for Statistical Computing; <http://www.r-project.org>

5 Anhang

Tabelle 10: Verlauf der Extraktion mit 100 mL MeCN (zu Abbildung 1)

<i>Probe</i>	<i>Extraktion Wiederholung</i>	<i>extrahiertes BPA [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]</i>
1	1	0,060
	2	0,003
	3	0,001
2	1	0,064
	2	0,002
	3	0,001

Tabelle 11: Extraktion mit verschiedenen Volumina MeCN (zu Abbildung 2)

<i>Extraktions- volumen [mL]</i>	<i>Extraktion Wiederholung</i>	<i>extrahiertes BPA [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]</i>
50	1	0,064
	2	0,008
	3	0,003
100	1	0,060
	2	0,003
	3	0,001
200	1	0,046
	2	0,002
	3	0,002

Tabelle 12: BPA-Gehalte in Lebensmitteln und Kosmetika (Mittelwert, Spannweite der untersuchten Dosen, zu Abbildung 3)

<i>Bezeichnung</i>	<i>Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{kg}$]</i>	<i>Spannweite [$\mu\text{g}/\text{kg}$]</i>
Deo	11,9	11,9
Haarlack	0,0	0,0
Haarspray	0,0	0,0
Olivenöl	3,4	0,0
Espresso Bohnen	6,6	6,1
Marmelade	2,8	24,5
Pfefferminzpaste	15,1	0,0
Hell	0,1	0,0
Pils	0,2	0,1
Weißbier	0,1	1,9
Coca Cola	0,2	0,0
Aranciata	0,0	0,0
Fanta	0,3	0,0
Ice Tea	0,3	0,1
Energy drink	0,2	0,8
Kondensmilch	52,0	0,0
Kondensmilch gez.	0,0	0,0
Kondensmilch karam.	2,1	0,0
Kokosmilch	78,2	215,0
Muscheln	7,4	2,1
Tintenfisch	190,9	0,0

Fortsetzung der Tabelle 13: BPA-Gehalte in Lebensmitteln und Kosmetika (Mittelwert, Spannweite der untersuchten Dosen, zu Abbildung 3)

<i>Bezeichnung</i>	<i>Mittelwert [µg/kg]</i>	<i>Spannweite [µg/kg]</i>
Thunfisch in Saft	29,9	5,4
Thunfisch in Öl	53,2	12,3
Hering in Gelee	0,7	0,0
Fischkonserven Lateinamerika	44,6	3,8
Bratheringsfilet	1,2	2,0
Eisbein	0,0	0,0
Hackbraten	42,5	0,0
Vorderschinken	5,1	0,0
Corned Beef	55,1	52,2
Rindfleisch	30,3	0,0
Frühstücksfleisch	16,7	0,0
Schweinefleisch	42,2	14,8
Leberkäse	14,7	0,0
Würstchen	40,2	2,1
Weißwurst	33,0	9,1
Leberwurst	8,5	46,0
Käse	0,0	0,0
Reistopf	26,9	0,0
Schashlik/Gulasch	23,2	1,7
Leberknödelsuppe	22,0	0,0
Maultaschen	31,3	0,0
Kohlroulade	45,5	9,4
Hühnersuppe	14,2	0,2
Krabbensuppe	23,7	0,0
Mexico Mix	0,0	0,0
Bihun Suppe	36,6	9,1
Nudelsauce	34,6	11,5
Pizzasauce	3,1	1,1
Linseneintopf	14,0	5,8
Erbseneintopf	23,1	0,0
Bohneneintopf	31,9	5,6
Pfifferling Suppe	33,1	0,0
Erbsensuppe	56,6	0,0
Kartoffeleintopf	36,0	18,2
Kartoffelsuppe	56,2	17,0
Asiat. Mischgemüse	15,6	0,0
Hot Pot	29,0	0,0
Bohnen in Tomatensauce	18,1	0,0
Serb. Bohnensuppe	28,4	10,5
Ravioli	14,5	29,0
Tomatensuppe	25,4	2,9
Veg. Aufstrich	38,9	35,2
Oliven gefüllt	5,8	5,5
Oliven	6,6	0,3
Bananenblüten	13,5	0,0
Ananas	3,5	0,0
Schwarzwurzel	42,4	0,0
Kichererbsen	23,6	10,4
Knoblauchpastete	16,0	0,0
Selleriesalat	15,7	0,0
Sauerkraut	6,7	12,7
Pepperoni	2,3	0,0
Rotkohl	7,4	0,0
Palmenherzen	38,4	0,0
Artischockenherzen	31,1	5,3
Strohpilze	15,9	0,0

Fortsetzung der Tabelle 14: BPA-Gehalte in Lebensmitteln und Kosmetika (Mittelwert, Spannweite der untersuchten Dosen, zu Abbildung 3)

Bezeichnung	Mittelwert [$\mu\text{g/kg}$]	Spannweite [$\mu\text{g/kg}$]
Mischpilze	39,4	32,3
Champignons	57,7	115,0
Sojasprossen	25,7	0,0
Bambussprossen	11,3	10,8
Mais	32,4	15,9
Mungobohnen	24,9	6,1
Chili-Bohnen	26,2	0,0
Kidney Bohnen	33,5	9,3
Riesenbohnen	50,9	0,0
gr. Bohnen	100,8	0,0
Erbsen	55,0	37,4
Erbsen-Möhrrchen	79,9	49,7
Tomaten	5,0	13,5
Tomatenmark	4,1	12,9

Tabelle 15: Auf die Konservenoberfläche bezogene BPA-Gehalte in Lebensmitteln und Kosmetika sowie aus der Beschichtung freisetzbare BPA (zu Abbildung 4)

Bezeichnung	BPA Lebensmittel [$\mu\text{g/cm}^2$]	BPA Beschichtung [$\mu\text{g/cm}^2$]
Haarlack	0,0000	0,0001
Haarspray	0,0000	0,0001
Olivöl	0,0000	0,0000
Espresso Bohnen	0,0036	0,0002
Marmelade	0,0140	0,0477
Pfefferminzpaste	0,0374	0,1121
Hell	0,0001	0,0539
Pils	0,0003	0,0507
Weißbier	0,0010	0,2557
Coca Cola	0,0003	0,1746
Aranciata	0,0000	0,0150
Fanta	0,0003	0,1308
Ice Tea	0,0004	0,0916
Energy drink	0,0005	0,0762
Kondensmilch	0,0388	0,0063
Kondensmilch gez.	0,0000	0,0004
Kondensmilch karam.	0,0025	0,0007
Kokosmilch	0,1754	0,0436
Muscheln	0,0037	0,0005
Tintenfisch	0,1281	0,0397
Thunfisch in Saft	0,0298	0,0064
Thunfisch in Öl	0,0463	0,0037
Hering in Gelee	0,0006	0,0007
Fischkonserven Lateinamerika	0,0389	0,0134
Bratheringsfilet	0,0012	0,0009
Eisbein	0,0000	0,0010
Hackbraten	0,0544	0,0650
Vorderschinken	0,0071	0,0067
Corned Beef	0,0662	0,0034
Rindfleisch	0,0352	0,0188
Frühstücksfleisch	0,0201	0,0101
Schweinefleisch	0,0465	0,0375
Leberkäse	0,0151	0,1422
Würstchen	0,0511	0,0238
Weißwurst	0,0457	0,0550
Leberwurst	0,0223	0,0132

Fortsetzung der Tabelle 16: Auf die Konservenoberfläche bezogene BPA-Gehalte in Lebensmitteln und Kosmetika sowie aus der Beschichtung freisetzbare BPA (zu Abbildung 4)

Bezeichnung	BPA Lebensmittel [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	BPA Beschichtung [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
Käse	0,0000	0,3984
Reistopf	0,0437	0,0066
Schaschlik/Gulasch	0,0322	0,0616
Leberknödelsuppe	0,0311	0,0225
Maultaschen	0,0522	0,0174
Kohlroulade	0,0740	0,0690
Hühnersuppe	0,0237	0,0033
Krabbensuppe	0,0294	0,0137
Mexico Mix	0,0000	0,0096
Bihun Suppe	0,0395	0,0031
Nudelsauce	0,0311	0,0116
Pizzasauce	0,0040	0,0670
Linseneintopf	0,0328	0,0174
Erbseneintopf	0,0359	0,0114
Bohneneintopf	0,0460	0,0084
Pfifferling Suppe	0,0406	0,1020
Erbsensuppe	0,0763	0,0673
Kartoffeleintopf	0,0514	0,0308
Kartoffelsuppe	0,0568	0,0611
Asiat. Mischgemüse	0,0204	0,0570
Hot Pot	0,0380	0,0061
Bohnen in Tomatensauce	0,0236	0,0161
Serb. Bohnensuppe	0,0470	0,0026
Ravioli	0,0311	0,0466
Tomatensuppe	0,0329	0,0453
Veg. Aufstrich	0,0307	0,0449
Oliven gefüllt	0,0091	0,0766
Oliven	0,0070	0,0390
Bananenblüten	0,0196	0,0778
Ananas	0,0060	0,0160
Schwarzwurzel	0,0630	0,0295
Kichererbsen	0,0280	0,0330
Knoblauchpastete	0,0132	0,0139
Sellerie Salat	0,0405	0,2570
Sauerkraut	0,1243	0,4137
Pepperoni	0,0053	0,2310
Rotkohl	0,0097	0,0317
Palmenherzen	0,0544	0,0392
Artischockenherzen	0,0440	0,0638
Strohpilze	0,0211	0,0077
Mischpilze	0,0521	0,0414
Champignons	0,1098	0,0247
Sojasprossen	0,0337	0,0420
Bambussprossen	0,0178	0,0108
Mais	0,0372	0,0273
Mungobohnen	0,0287	0,0538
Chili-Bohnen	0,0362	0,0071
Kidney Bohnen	0,0421	0,0099
Riesenbohnen	0,0634	0,0414
gr. Bohnen	0,1017	0,0120
Erbsen	0,0688	0,0222
Erbsen-Möhrrchen	0,0979	0,0140
Tomaten	0,0131	0,0296
Tomatenmark	0,0050	0,7602

Tabelle 17: Abhängigkeit des BPA-Gehalts in Erbsen von der Temperatur (Mittelwert aus drei Dosen, zwei Versuchsserien, zu Abbildung 5)

<i>Temperatur [°C]</i>	<i>Versuchsreihe 1 BPA [ug/kg]</i>	<i>Versuchsreihe 2 BPA [ug/kg]</i>
94	101	108
100	127	83
110	151	158
116	153	155
121	184	209

Tabelle 18: Abhängigkeit des BPA-Gehalts in Erbsen von der Zeit bei 105 °C (zu Abbildung 6)

<i>Konservierungs- dauer [min]</i>	<i>BPA [ug/kg]</i>
0	1,4
1	80
5	90
10	92
15	104
20	112
25	118 / 115
30	128 / 115
35	108
40	107
45	120
50	118
55	114

Schriftenreihe Lebensmittelsicherheit

Bisher sind in dieser Schriftenreihe folgende Bände erschienen:

- Band 1: Rückstandskontrolle von Pflanzenschutzmitteln in Obst und Gemüse des bayerischen Marktes (Juni 2007)
- Band 2: Handbuch für die Durchführung des Nationalen Rückstandskontrollplans (NRKP) in Bayern, Version 3 (3. Auflage, inhaltlich überarbeitete und aktualisierte Auflage im März 2012 der Version 2 vom März 2009)
- Band 3: Untersuchung von Lebensmitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft aus dem ökologischen Anbau (August 2012)
- Band 4: Erfassung von Antibiotikarückständen in ausgewählten Lebensmitteln tierischer Herkunft (März 2013)
- Band 5: Pflanzenschutzmittelrückstände und deren Metabolite in Trinkwasser (Juli 2015)
- Band 6: Perchlorat / Chlorat – Rückstand und / oder Kontaminante – Einfluss der rechtlichen Einordnung auf die Untersuchungsergebnisse (August 2015)
- Band 7: LGL-Gespräche zu Lebensmittelsicherheit und Verbraucherschutz
Erste Erfahrungen mit der Lebensmittelinformationsverordnung: Mehr Klarheit für die Verbraucher? (Februar 2016)
- Band 8: Sichere Lebensmittel: Von der Früherkennung bis zur Sanktion
2. LGL Kongress Lebensmittelsicherheit (September 2016)
- Band 9: Handbuch für die Durchführung des Nationalen Rückstandskontrollplans (NRKP) in Bayern, Version 4 (4. Auflage, inhaltlich überarbeitete und aktualisierte Auflage im März 2017 der Version 3 vom März 2012)

sowie der vorliegende Band:

- Band 10: Verfügbarkeit von Bisphenol-A (BPA) in Lebensmittelverpackungen (Januar 2018)

**Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)**

Eggenreuther Weg 43
91058 Erlangen

Telefon: 09131 6808-0

Telefax: 09131 6808-2102

E-Mail: poststelle@lgl.bayern.de

Internet: www.lgl.bayern.de