

## Abschlussbericht

# „Vergleichende Untersuchung des Einflusses beschichteter Metallverpackungen auf die Gehalte von Bisphenol A (BPA) in Lebensmitteln“

Auftragnehmer: Institut Kirchhoff Berlin GmbH

Auftraggeber: Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) für das Bundesministerium für Landwirtschaft, Ernährung und Heimat (BMLEH),

Aktenzeichen: BA093-24,

Laufzeit: 15.10.2024 bis 21.05.2025

# Inhalt

1	Ziele und Aufgabenstellung des Projektes .....	3
2	Planung und Ablauf des Projektes.....	5
3	Wissenschaftlicher und technischer Stand .....	7
4	Material und Methode .....	9
4.1	Probenvorbereitung/-homogenisierung .....	9
4.2	Quantitative Bestimmung von Bisphenol A in Lebensmitteln.....	9
4.2.1	Probenaufarbeitung.....	9
4.2.2	Chromatographische Methode / Messbedingungen .....	11
4.2.3	Qualitätskriterien .....	11
4.3	Qualitative Bestimmung von Komponenten der Innenbeschichtung von Metallverpackungen 13	
4.3.1	Aufarbeitung.....	14
4.3.2	Spektroskopische Methode.....	14
4.3.3	Qualitätssicherung .....	14
4.3.4	Selektivität der Methode.....	15
4.3.5	Matrixeffekte .....	15
5	Ergebnisse .....	16
5.1	Zusammensetzung der Probenauswahl.....	16
5.2	Auswertung der quantitativen Bestimmung von Bisphenol A in Lebensmitteln .....	17
5.3	Anmerkungen zur Qualitätssicherung der quantitativen Bestimmung von Bisphenol A in Lebensmitteln .....	20
5.4	Auswertung der qualitativen Bestimmung von Komponenten der Innenbeschichtung von Metallverpackungen .....	21
6	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	26
7	Zusammenfassung .....	28
8	Gegenüberstellung der ursprünglich geplanten zu den tatsächlich erreichten Zielen .....	30
9	Literaturverzeichnis.....	32

# 1 Ziele und Aufgabenstellung des Projektes

Ziel dieses Projektes, das im Auftrag der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) durchgeführt wurde, war die vergleichende analytische Untersuchung des Gehalts an Bisphenol A (BPA) in Lebensmitteln unterschiedlicher Verpackungsarten – insbesondere in Lebensmitteln aus Metallverpackungen mit Epoxidharz-Innenbeschichtung – gegenüber unverpackten oder alternativ verpackten Produkten. Zusätzlich sollten die Innenbeschichtungen der Metallverpackungen (Dosenwand und -deckel) mittels Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektroskopie hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert werden, um Rückschlüsse auf die eingesetzten Polymere und potenzielle BPA-Quellen ziehen zu können.

BPA ist ein industriell eingesetztes Monomer, das vor allem in der Herstellung von Epoxidharzen verwendet wird. Aufgrund der hormonellen Wirksamkeit wurde es 2017 von der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) als endokriner Disruptor eingestuft und steht somit unter regulatorischer Beobachtung [1]. Die Ergebnisse des Projektes sollen dem Bundesministerium für Landwirtschaft, Ernährung und Heimat (BMLEH) eine wissenschaftlich fundierte Entscheidungsgrundlage im Kontext des zwischenzeitlich erlassenen EU-Verbots der Verwendung von BPA in verschiedenen Lebensmittelkontaktmaterialien bereitstellen. Darüber hinaus sollen die erhobenen Daten eine belastbare Expositionsabschätzung sowie eine anschließende Risikobewertung der BPA-Belastung der Bevölkerung ermöglichen – was bislang aufgrund unzureichender Datengrundlage nicht möglich war.

Im Rahmen der Untersuchung sollten insgesamt 440 Proben analysiert werden, darunter 400 reguläre Lebensmittelproben aus acht definierten Lebensmittelgruppen sowie 10 % zusätzliche Proben zur Validierung und Wiederholung im Sinne der analytischen Qualitätssicherung. Für jede Lebensmittelgruppe war – soweit es das Marktangebot zuließ – die Analyse von jeweils zehn Proben in beschichteten Metallverpackungen sowie zehn Proben in alternativen Verpackungsmaterialien oder unverpackt vorgesehen.

Die Auswahl der Proben erfolgte unter besonderer Berücksichtigung der Expositionsrelevanz sowie der Verfügbarkeit im Markt. Die Gleichverteilung über alle Lebensmittelgruppen war Zielvorgabe, jedoch waren Abweichungen zulässig, sofern sie durch entsprechende Gewichtung anderer Gruppen kompensiert wurden.

Zur Erreichung dieser Zielstellung wurden folgende Arbeitspakete definiert:

- **Auftaktgespräch** mit dem Auftraggeber (BLE), dem BMLEH sowie dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) zur Aufgabenklärung und Feinabstimmung
- **Marktrecherche** zur Identifikation expositionsrelevanter Lebensmittel in verschiedenen Verpackungsarten
- **Beschaffung und Registrierung** der Lebensmittelproben inkl. Probenlogistik,
- **Analytik:**
  - Quantifizierung von BPA in den Lebensmittelproben mit einer Mindestbestimmungsgrenze  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$  und
  - Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Innenbeschichtungen metallischer Verpackungen mittels FTIR-Spektroskopie oder gleichwertiger Methodik
- **Datenauswertung und Berichterstellung** hinsichtlich der BPA-Gehalte in verschiedenen Lebensmittel- und Verpackungsmatrices im Hinblick auf den Entscheidungshilfebedarf des BMLEH
- **Abschlussgespräch** zur Präsentation, Diskussion und Reflexion der Projektergebnisse unter Beteiligung der BLE, des BMLEH und BfR

## 2 Planung und Ablauf des Projektes

Zur Umsetzung des Projektes wurden aufeinander abgestimmte Arbeitspakete definiert, die bereits im Kapitel *Ziele und Aufgabenstellung* beschrieben wurden. Der Projektablauf gliederte sich im Wesentlichen in die folgenden Phasen: Auswahl und Beschaffung der Lebensmittel, Analyse der Proben sowie Auswertung der erhobenen Daten. Die Durchführung des Projektes erfolgte durch ein interdisziplinär besetztes Team bestehend aus der Projektleitung sowie fachlich relevanten Mitarbeitenden aus verschiedenen Bereichen. Für eine strukturierte zeitliche Umsetzung wurden Arbeitszeiträume definiert, um einen möglichst reibungslosen Ablauf zu gewährleisten.

Zu Projektbeginn wurde ein Auftaktgespräch zur finalen Abstimmung der Zielsetzung, Vorgehensweise und Festlegung von organisatorischen Details vorgenommen. In diesem Rahmen wurden – teilweise abweichend von der ursprünglichen Leistungsbeschreibung – folgende Punkte vereinbart: Erweiterung des Spektrums der Lebensmittelgruppen auf Anregung sowohl des Auftraggebers als auch des Auftragnehmers; Festlegung einer Mindestanzahl von fünf Produkten in Metallverpackungen je Lebensmittelgruppe sowie eine Priorisierung der Lebensmittelgruppen nach deren Relevanz. Eine besondere Herausforderung stellte die Unsicherheit bezüglich des Einsatzes von Epoxidharzbeschichtungen in den untersuchten Dosen dar. Als Bezugsquelle für die Proben wurde der Lebensmitteleinzelhandel definiert; Online-Bestellungen außerhalb dieses Vertriebswegs sowie Produkte für die Gastronomie wurden explizit ausgeschlossen. Um die Zielsetzung des Auftraggebers sowie die an das Projekt anschließende Nutzung der erhobenen Daten zu gewährleisten, wurde die Auswahl der Lebensmittelproben blockweise dem Auftraggeber zur Prüfung und Freigabe vorgelegt.

Die Lebensmittelauswahl erfolgte auf Grundlage der Vorauswahl der Lebensmittelgruppen durch den Auftraggeber sowie durch entsprechende Marktrecherche. Darauf basierend wurden detaillierte Probenlisten erstellt, die Angaben zu Marke, Produktname, Verpackungstyp sowie gegebenenfalls zur ökologischen Produktionsweise enthielten. Zur Unterstützung der Marktrecherche wurde die „Global New Products Database“ (GNPD) des Marktforschungsinstituts Mintel herangezogen, die relevante Informationen zu Verpackungsgestaltung und Marktabdeckung bereitstellt. Ergänzend flossen die Expertise des Auftragnehmers hinsichtlich expositionsrelevanter Lebensmittel sowie einschlägige Fachliteratur in die Auswahl ein.

Die Beschaffung der Lebensmittelproben erfolgte im Zeitraum November 2024 bis März 2025 auf Grundlage der abgestimmten Einkaufsliste im Raum Berlin-Brandenburg. Es handelt sich dabei um Produkte mit bundesweiter Verfügbarkeit, die als repräsentativ für das deutschlandweite Marktangebot angesehen werden können. Die Organisation der Probenbeschaffung erfolgte durch erfahrene Probenehmer unter Einsatz der firmeneigenen Transportlogistik (inkl. Kühl- und Tiefkühlmöglichkeiten). Nach Eingang wurden alle Proben im Laborinformations- und Managementsystem (LIMS) registriert und mit einer eindeutigen Proben-ID versehen. Zusätzlich erfolgte eine fotografische Dokumentation. Die Lagerung wurde matrix- und parameterabhängig unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt (Raumtemperatur, Kühl- oder Tiefkühlbereich). Ein automatisiertes Monitoring- und Trackingsystem gewährleistete die lückenlose Rückverfolgbarkeit der Proben.

Im Anschluss an die Beschaffung der Lebensmittelproben erfolgte die Probenvorbereitung/ -homogenisierung sowie die Analyse auf BPA und die Untersuchung der Innenbeschichtungen der Metallverpackungen mittels FTIR-Spektroskopie zur Identifikation der chemischen Zusammensetzung. Im Verlauf der analytischen Arbeiten wurde entschieden, dass es – sofern möglich – sinnvoll ist, zusätzlich zur Dosenwand und dem Dosendeckel auch die Beschichtung der Falznaht sowie den Dosenboden zu untersuchen. Der Auftraggeber wurde im Rahmen eines Zwischenmeetings über diese Anpassung des Untersuchungsumfangs informiert. Eine detaillierte Beschreibung zur Probenvorbereitung und den Analysen ist im Kapitel zu *Material und Methoden* vorzufinden.

Die anschließende Auswertung der Daten ist ebenfalls Bestandteil des vorliegenden Berichtes und konzentriert sich auf die Darstellung der Gehalte von BPA in Lebensmitteln in Abhängigkeit von der Verpackungsart. Eine gesundheitsbezogene Risikobewertung oder die Ableitung regulatorischer Empfehlungen war gemäß Leistungsbeschreibung nicht Bestandteil des Projektes.

Im Rahmen eines Abschlussgespräches werden die Ergebnisse dem Auftraggeber sowie BMEL und BfR vorgestellt und wissenschaftlich diskutiert.

### 3 Wissenschaftlicher und technischer Stand

BPA ist aufgrund seiner vielfältigen und langjährigen industriellen Anwendung - unter anderem in Polycarbonat-Kunststoffen, Epoxidharzen (z.B. als Innenbeschichtung von Konservendosen oder als Bestandteil von Klebstoffen) sowie als Farbwickler in Thermopapier - ubiquitär verbreitet. Die potenziell gesundheitsgefährdenden Wirkungen von BPA, darunter ein erhöhtes Risiko für Krebs, Herz-Kreislauf-Erkrankungen, Hypertonie, neurologische Beeinträchtigungen sowie endokrine Wirkungen, werden seit vielen Jahren wissenschaftlich untersucht und kontrovers diskutiert [2,3].

Im Jahr 2016 wurde BPA als reproduktionstoxisch eingestuft [4], 2017 folgte die Aufnahme in die Liste der besonders besorgniserregenden Stoffe (Substances of Very High Concern, SVHC) [5] sowie die offizielle Anerkennung als endokriner Disruptor [6].

Vor diesem Hintergrund wurden für unterschiedliche Produktbereiche verschiedene regulatorische Maßnahmen umgesetzt, darunter Trinkwasser, Thermopapier, Lebensmittelkontaktmaterialien, Spielzeug und kosmetischen Mittel [7-12].

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat im Laufe der Jahre wiederholt toxikologische Neubewertungen zu BPA veröffentlicht. Der ursprünglich im Jahr 2006 festgelegte TDI (Tolerable Daily Intake) betrug 50 µg/kg Körpergewicht pro Tag [13]. Infolge neuer toxikologischer Erkenntnisse, insbesondere zu immunologischen Effekten in Tierstudien, wurde dieser Wert im April 2023 auf 0,2 ng/kg Körpergewicht pro Tag abgesenkt [14]. Dies entspricht einer Reduktion um den Faktor 20.000 gegenüber dem zuletzt gültigen vorübergehenden TDI von 4 µg/kg Körpergewicht pro Tag und stellte die chemische Analytik vor erhebliche neue Herausforderungen. Das BfR hat einen TDI-Wert von 0,2 µg/kg Körpergewicht pro Tag abgeleitet [15].

Zur zuverlässigen Bestimmung von BPA sowie der zunehmend als Ersatzstoffe eingesetzten Bisphenole F und S sowie von Bisphenol A-diglycidylether (BADGE) werden seit Jahren vorwiegend chromatographische Methoden, häufig gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion, eingesetzt. Die bislang üblichen Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen lagen typischerweise im Bereich von 10 µg/kg bis 100 µg/kg. Die Absenkung des TDI erforderte die Entwicklung deutlich sensitiverer Analysenverfahren unter Einsatz hochempfindlicher Massenspektrometer und spezieller Laborstrategien zur Minimierung von Blindwerten. Klassische Probenaufarbeitungstechniken der Rückstandsanalytik, wie QuEChERS oder Festphasenextraktion (SPE), sind unter diesen Bedingungen aufgrund der potenziellen

Blindwertproblematik nur eingeschränkt geeignet und bedürfen einer sorgfältigen methodischen Anpassung.

## 4 Material und Methode

### 4.1 Probenvorbereitung/-homogenisierung

Die Originalverpackungen der Lebensmittelproben werden unter verbrauchernahen Bedingungen geöffnet. Der gesamte Inhalt wird anschließend in einem Metallbehälter mit Hilfe einer geeigneten Messermühle homogenisiert. Dabei ist jeglicher Kontakt mit Kunststoffen strikt zu vermeiden, um Fremdkontaminationen mit BPA auszuschließen. Ebenso wird auf die Verwendung von Trockeneis verzichtet, da dieses nach bisherigen Erfahrungen als potentielle Eintragsquelle von BPA identifiziert wurde.

Zur Verbesserung der Homogenisierbarkeit kann die Probe vor der Zerkleinerung zwecks Versprödung ein- bzw. angefroren werden. Die Homogenisate werden in BPA-freie PET-Probenbehälter überführt, mit Alufolie abgedeckt und zusätzlich mit einem Aluminiumdeckel verschlossen. Aufgrund der Verderblichkeit der Proben erfolgt die Lagerung der Homogenisate bis zur Analyse bei 5 °C ( $\pm 2$  °C). Ein aliquoter Teil des Homogenisats wird als Rückstellmuster bis zum Projektende bei Temperaturen unter – 18 °C aufbewahrt.

Für die Untersuchung der Innenbeschichtung der Lebensmittelverpackungen wird die entleerte Verpackung zunächst mit Hilfe von Wasser, Spülmittel und anschließend deionisiertem Wasser gründlich von Lebensmittelresten befreit. Im Anschluss erfolgt die Trocknung der Verpackung an der Luft.

### 4.2 Quantitative Bestimmung von Bisphenol A in Lebensmitteln

#### 4.2.1 Probenaufarbeitung

Im Rahmen der Probenaufarbeitung wurde besonderer Wert auf eine möglichst reduzierte Materialverwendung und eine minimierte Anzahl an Verfahrensschritten gelegt, um das Risiko kontaminationsbedingter Blindwerte zu minimieren. Die Wahl der konkreten Aufarbeitungsstrategie richtete sich maßgeblich nach dem Fettgehalt der jeweiligen Probe. Die größte methodische Herausforderung während der Entwicklung des Analyseverfahrens bestand nicht in der analytischen Sensitivität, sondern vielmehr in der allgegenwärtigen Kontamination von Lösungsmitteln, Laborverbrauchsmaterialien sowie Probebehältern mit BPA. Diese Problematik erforderte eine besonders sorgfältige Auswahl und Prüfung aller eingesetzten Materialien.

Fettarme Lebensmittelproben mit einem Fettgehalt  $< 1\%$  werden nach Zugabe des isotonenmarkierten Standards ( $d_{16}$ -BPA) mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird

anschließend eingengt, der Rückstand in Methanol aufgenommen und mittels LC-MS/MS analysiert.

Für Proben mit höherem Fettgehalt  $\geq 1\%$  wird analog zur fettarmen Matrix verfahren. Zusätzlich erfolgt nach dem Einengen der Ethylacetat-Phase eine Entfettung unter Einsatz eines C18-Sorbens in Acetonitril. Die Acetonitril-Phase wird ebenfalls eingengt, in Methanol aufgenommen und per LC-MS/MS vermessen.

Die Extraktion von Fetten und Ölen erfolgt mittels ammoniakalischem Acetonitril. Die Acetonitril-Phase wird mit einem C18-Sorbens entfettet und anschließend eingengt. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen und mittels LC-MS/MS analysiert.

Proben mit vergleichsweise hohen BPA-Gehalten werden vor der Messung verdünnt. Die dotierte Menge D<sub>16</sub>-BPA wird der Verdünnung angepasst. Alternativ kann die Einwaage verringert werden.

Die Auswertung erfolgt arbeitstäglich über eine 5-Punkt-Kalibrierung für Fette und Öle und eine 6-Punkt-Kalibrierung für fettarme und fettreiche Proben mit Korrektur über den isotonenmarkierten Standard (Tabelle 1). Bei Bedarf können weitere Kalibrierpunkte hinzugefügt werden. Zur Sicherstellung der Stabilität und Richtigkeit der Arbeitslösungen werden diese halbjährlich neu hergestellt. Die Vergleichbarkeit mit der bisher verwendeten Lösung wird über Mehrfachinjektionen im Wechsel überprüft. Bei einer Abweichung von mehr als 10 % wird eine neue Arbeitslösung aus der Reinsubstanz hergestellt und erneut mittels Mehrfachinjektion mit der alten Lösung abgeglichen, um die analytische Konsistenz sicherzustellen.

*Tabelle 1: Kalibrierung Bisphenol A*

Kalibrierpunkte	cBPA [ng/mL] (Fette/Öle)	cBPA [ng/mL] (fettarm/-reich)
1	4	0,5
2	12	2,5
3	20	5
4	30	7,5
5	40	10
6	-	12,5

#### 4.2.2 Chromatographische Methode / Messbedingungen

HPLC	Agilent 1290 Infinity II Series
MS-Detektor	Sciex 6500+ Triple Quad
Ionenquelle	ESI
HPLC-Säule	Restek Raptor FluoroPhenyl 2,7µm, 100 x 2,1 mm
Vorfilter	Restek UltraShield UHPLC PreColumn Filter 0.2µm
Trap-Säule	Phenomenex Kinetex 2.6 µm Phenyl-Hexyl 100 A, 100 x 2.1 mm
Eluent	A: 3 mM Ammoniumacetat in Reinstwasser B: Acetonitril/Methanol (1:2)
Flow	0,35 mL/min

#### 4.2.3 Qualitätskriterien

##### 4.2.3.1 Bestimmungsgrenzen und Messunsicherheiten

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification, LOQ) erfolgte durch Dotierung einer blindwertfreien Matrix. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis muss bei der Konzentration der angestrebten Bestimmungsgrenze >10:1 sein. Die resultierenden Bestimmungsgrenzen lagen – in Abhängigkeit der untersuchten Matrix – im Bereich von 10 ng/kg bis 200 ng/kg.

Für die Ermittlung der Messunsicherheit eines Prüfverfahrens wurde der sogenannte „Top-Down-Ansatz“ (Abschätzung aus realen Analyseergebnissen) herangezogen.

Zur Ermittlung der Messunsicherheit nach diesem Ansatz sind Daten zur Richtigkeit und Präzision erforderlich. Die Unsicherheit der systematischen Abweichungen (Richtigkeit) hat prinzipiell zwei Komponenten: die Abweichung selbst (als prozentuale Differenz vom konventionell richtigen bzw. zertifizierten Wert) und die Unsicherheit des konventionell richtigen/ zertifizierten Wertes (Unsicherheit des Referenzmaterials). Die Präzisionskomponente kann bereits als einfache Standardabweichung in eine Unsicherheit direkt übertragen werden. Nahezu alle Daten sind aus den eigenen Validierungsdaten und den Kontrollkarten entnehmbar. Die Einzelunsicherheiten werden als einfache relative Standardabweichungen (%) berechnet.

Die erweiterte Messunsicherheit  $U$  ergibt sich aus der gesamten kombinierten Standardunsicherheit  $u$  durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor  $k$  ( $k = 2$  für ein Vertrauensniveau von ca. 95 %). Die Messunsicherheiten liegen zwischen 30-40 %.

Die Kenndaten der Validierung variieren in Abhängigkeit von der jeweiligen Probenmatrix.

#### 4.2.3.2 Selektivität der Methode

Die tandemmassenspektroskopische Detektion macht die Bestimmungsmethode für BPA sehr spezifisch. Matrixeffekte werden durch die Zugabe von deuteriertem BPA korrigiert. Es wird eine laut Zertifikat D16-markierte Verbindung eingesetzt, die sich in Lösung vollständig in die D-14 Form umwandelt.

Tabelle 2: MRM Übergänge für Bisphenol A

<b>Analyt</b>	<b>MRM 1</b>	<b>MRM 2</b>
<b>Bisphenol A</b>	227.1 / 133.0	227.1 / 212.1
<b>Bisphenol A-D<sub>14</sub></b>	241.0 / 142.0	-

#### Matrixeffekte

1. Der Fettgehalt der Probe beeinflusst maßgeblich die Chromatographie. Proben mit sehr hohem Fettgehalt müssen ggf. nach der Aufarbeitung für Fette/Öle bearbeitet oder die Einwaage verringert werden.
2. Stark konzentrierte Lebensmittel, wie z.B. Tomatenmark, müssen aufgrund störender Matrixkomponenten mit verringerter Einwaage angesetzt werden. Zur weiteren Abtrennung der Störkomponenten eignet sich auch eine Aufreinigung mittels C18-Sorbens.
3. Proben mit störenden Matrixkomponenten, aber niedrigen BPA-Gehalten, werden mit geringerem Volumen in die LC-MS/MS injiziert, um die Matrixbelastung zu verringern.

#### 4.2.3.3 Qualitätsregelkarten

Eine Probe jeder Matrixgruppe wird arbeitstäglich dotiert und bei der Analyse mitgeführt, um die Analysenserie zu überprüfen. Die Dokumentation und Auswertung erfolgt anhand von kontinuierlich geführten Wiederfindungs-Kontrollkarten.

### 4.3 Qualitative Bestimmung von Komponenten der Innenbeschichtung von Metallverpackungen

Zur Beschichtung von Dosenblechen, die eine funktionelle Barriere zwischen dem metallischen Substrat und dem verpackten Lebensmittel bilden, werden laut aktueller Fachliteratur sechs verschiedene chemische Beschichtungssysteme eingesetzt [16]. Diese sind:

Tabelle 3: Beschichtungsmaterialien Dosenbleche

Beschichtungssystem Basis	potenziell BPA-haltig	Anmerkung
Oleoresine	nein	-
Epoxidharze	ja	-
Vinylbasierte Harze	ja	ggf. mit Epoxidharzen kombiniert
Polyesterharze	nein	-
Phenolharze	ja	ggf. mit Epoxidharzen kombiniert
Acrylbasierte Harze	nein	-

Die Identifizierung der jeweils verwendeten Beschichtungssysteme erfolgt *in situ* mittels attenuierter Totalreflexions-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR). Dabei wurde berücksichtigt, dass in ein und derselben Dose unterschiedliche Beschichtungen für Mantel, Boden, Deckel sowie die Mantelnaht eingesetzt werden können - eine Erkenntnis, die aus vorausgehenden Vorversuchen gewonnen wurde. Die Zuordnung der ermittelten FTIR-Spektren erfolgte durch den Vergleich mit Referenzspektren aus einer Datenbank. Hierzu wurde der Korrelationskoeffizient zwischen dem gemessenen Spektrum und den gespeicherten Referenzspektren berechnet, um ein Ranking möglicher Übereinstimmungen zu erstellen. Die Materialzuordnungen wurden zusätzlich durch visuelle Begutachtung überprüft. Ausschlaggebend für die endgültige Entscheidung war ein möglichst hoher Korrelationskoeffizient in Verbindung mit einer geringen Anzahl disjunkter Peaks – also Peaks, die ausschließlich in einem der beiden Spektren auftreten. Das Auftreten solcher disjunkter Signale war zu erwarten, da die verwendete Datenbank im Wesentlichen Spektren von Basispolymeren enthält. Die tatsächlichen Beschichtungen enthalten hingegen weitere Komponenten wie Vernetzer, Stabilisatoren, rheologische Additive, Netzmittel oder Adhäsionsvermittler, deren spektrale Signaturen in den Referenzspektren der reinen Polymere nicht abgebildet sind, in den Messungen der Coatings jedoch auftauchen. Es gelang leider nicht, authentische Proben relevanter Beschichtungsmaterialien mit bekannter Chemie für dieses Projekt zu erhalten.

#### 4.3.1 Aufarbeitung

Nach vollständiger Entleerung der Dosen wurden mittels Blechschere bis zu vier Proben mit einer Größe von ca.  $2 \times 0,5$  cm aus den Bereichen Deckel, Boden, Dosenwand sowie der Mantelnaht entnommen. Weniger Proben wurden nur entnommen, wenn (Bsp: Bierdosen, die durch Tiefziehen zweiteilig hergestellt wurden) weniger unterschiedliche Bereiche lebensmittelberührender Oberflächen erkennbar waren. Zur Entfernung oberflächlicher Verunreinigungen wurden die Proben mit Wasser, Spülmittel und einer weichen Bürste gereinigt, anschließend mit deionisiertem Wasser gespült, an der Luft getrocknet und so für die spektroskopischen Analysen verwendet.

Alle Materialproben wurden zur Sicherstellung der Rückverfolgbarkeit und für eventuelle Nachuntersuchungen systematisch in Alben archiviert.

#### 4.3.2 Spektroskopische Methode

Die Spektren der beschichteten Blechproben wurden unter Verwendung eines Diamant-/Zinkselenid-ATR-Kristalls an einem FTIR-Spektrometer (Perkin-Elmer, Spektrum 3) aufgenommen. Zur Sicherstellung eines vergleichbaren Anpressdrucks bei den verschiedenen Proben wurde die Anpresskraft mithilfe des integrierten Kraftsensors am ATR-Modul kontrolliert. Für die anschließende Identifikation der Beschichtungsmaterialien durch Vergleich mit einer Referenzspektrenbibliothek wurde der Korrelationskoeffizient als Maß für die spektrale Übereinstimmung (Hit Quality Index, HQI) herangezogen. Die Eindringtiefe der ATR-FTIR-Messung ist abhängig von Wellenzahl und Brechungsindex des Probenmaterials. Für eine ZnSe/Diamant-ATR-Platte, einen Einfallswinkel von  $45^\circ$ , einen Probenbrechungsindex von 1,5 und eine Wellenzahl von  $1000\text{cm}^{-1}$  ergibt sich eine Eindringtiefe von  $2\mu\text{m}$ . Die Eindringtiefe ist dabei keine feste Grenze, bis zu der die evaneszente Welle in den Probekörper eindringt, sondern die Tiefe, in der der Betrag des Vektors des elektrischen Feldes auf  $1/e$  des Betrages an der Grenzfläche abgeklungen ist. Die Dicke der Belackung beträgt dabei nach eigenen mikroskopischen Messungen an einer Probe (25/116608 Boden) lebensmittelseitig ca.  $5\mu\text{m}$ . Dies bedeutet, die Messung erfasst etwa die oberen 40% der Lackdicke.

#### 4.3.3 Qualitätssicherung

Zur Qualitätssicherung wird ein bekanntes Referenzmaterial (Polyethylen) in der Routine mitgeführt. Der jeweils ermittelte HQI wird im LIMS dokumentiert.

#### 4.3.4 Selektivität der Methode

Die Selektivität der ATR-FTIR Methode ist in der Fachliteratur gut dokumentiert [17] und ausreichend hoch, um eine Unterscheidung der verschiedenen Beschichtungssysteme zu ermöglichen.

#### 4.3.5 Matrixeffekte

Eine mögliche Störung der Identifikation könnte durch Nahrungsbestandteile, die in die Beschichtung migriert sind, sowie durch Pigmente, die Bestandteil der Beschichtung sein können, verursacht werden. Eine signifikante Beeinträchtigung des analytischen Ziels der Materialidentifikation ist jedoch nicht zu erwarten.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Zusammensetzung der Probenauswahl

Im Rahmen des Projekts erfolgte die Auswahl der zu untersuchenden Lebensmittel unter Berücksichtigung von acht definierten Lebensmittelgruppen: Fette und Öle, Getränke, Lebensmittel tierischen Ursprungs, Milchprodukte, Nüsse, Obst und Gemüse (einschließlich Hülsenfrüchte), Produkte auf Getreidebasis sowie zusammengesetzte Gerichte. Abweichend von der ursprünglichen Vorgabe des Auftraggebers konnte die Lebensmittelgruppe „Desserts“ nicht in die Untersuchung einbezogen werden, da entsprechende Produkte im regulären Lebensmitteleinzelhandel nicht in Dosenverpackung erhältlich waren. Auf Wunsch des Auftraggebers wurde stattdessen die Produktgruppe „Getränke“ in die Untersuchung aufgenommen. Insgesamt wurden 24 verschiedene Lebensmittel untersucht, was zu 433 Proben führte.

Es wurde angestrebt, pro Lebensmittelgruppe zwei bis drei Produkte zu erfassen, was in den meisten Fällen realisiert werden konnte. Einschränkungen traten in der Gruppe „Fette und Öle“ auf, da auf dem Markt lediglich „Olivenöl“ in Metallkanistern und -flaschen sowie in Glas verfügbar war. Auch bei den „getreidebasierten Produkten“ war das Angebot begrenzt, sodass lediglich ein Produkt – „Pumpernickel“ in Metalldosen verpackt – berücksichtigt werden konnte. Die größte Zahl an verfügbaren Produkten entstammte der Lebensmittelgruppe „Obst und Gemüse“, wobei auch Hülsenfrüchte wie „Kidneybohnen“ und „Kichererbsen“ einbezogen wurden. In dieser Gruppe sowie bei den „zusammengesetzten Gerichten“ waren Lebensmittel in Dosenverpackung besonders häufig vertreten. Im Bereich Gemüse konnten verschiedene Produkte berücksichtigt werden, da diese sowohl in Dosen als auch in anderen Verpackungen im Markt erhältlich waren. Für Obst wurden jedoch nur „Mandarinen (bzw. Orangen)“ ausgewählt, da zum Zeitpunkt des Projektes keine weiteren Obstprodukte in alternativen Verpackungen ausreichend verfügbar waren, unter anderem bedingt durch saisonale Faktoren. Zudem wurden bei Produkten mit umfangreichem Angebot, wie etwa „stückigen oder passierten Tomaten“, auch Produkte aus ökologischer Erzeugung in die Untersuchung aufgenommen. Bei Hülsenfrüchten waren alternative Verpackungsmaterialien wie Glas ausschließlich für Produkte aus ökologischer Erzeugung verfügbar. In der Kategorie „zusammengesetzte Gerichte“ wurde eine möglichst breite Produktpalette berücksichtigt, um ein repräsentatives Bild dieser heterogenen Gruppe zu gewährleisten. Dabei wurden sowohl Markenprodukte als auch Eigenmarken sowie Produkte aus ökologischer Erzeugung erfasst.

Von den insgesamt 433 Proben entfielen 244 auf Produkte in Dosenverpackung (oder anderen Metallverpackungen, nachfolgend kurz Dosen oder Dosenverpackungen) und 189 auf Produkte mit alternativen Verpackungsarten. Diese Verteilung entsprach weitgehend dem Ziel, eine annähernd gleichmäßige Verteilung zwischen Dosenverpackung und alternativen Verpackungen zu erreichen, um einen Vergleich der BPA-Gehalte zwischen den Verpackungsarten zu ermöglichen. Zu den alternativen Verpackungsarten zählten Glas, Kunststoff, Tetra Pak, andere Kunststoffverbunde bzw. Verbundmaterialien sowie Kartonverpackungen.

## 5.2 Auswertung der quantitativen Bestimmung von Bisphenol A in Lebensmitteln

In 305 (70 %) der insgesamt 433 untersuchten Proben wurden BPA-Gehalte oberhalb des LOQ quantifiziert, während in den verbleibenden 128 (30 %) Proben die Gehalte unterhalb des jeweiligen LOQ lagen. Von den 244 Proben aus Dosenverpackungen wiesen 219 (90 %) einen BPA-Gehalt oberhalb des LOQ auf. Im Gegensatz dazu wurden in den 189 Proben aus anderen Verpackungsarten in weniger als der Hälfte der Fälle (86 Proben; 45 %) BPA-Gehalte oberhalb der LOQ nachgewiesen.

Die höchsten gemessenen BPA-Gehalte wurden in Proben aus Dosenverpackungen festgestellt. So wurde in einer Probe "Kichererbsen" ein BPA-Gehalt von 28 µg/kg gemessen, gefolgt von einem "grünen Bohneneintopf mit Schweinefleisch" mit 26 µg/kg BPA. Auch bei anders verpackten Lebensmitteln wurden hohe, wenn auch deutlich niedrigere, BPA-Gehalte nachgewiesen: Eine "Chili-con-Carne"-Probe im Kunststoffschlauch wies 5,1 µg/kg BPA auf, gefolgt von einer "Champignons"-Probe im Glas mit 2,0 µg/kg BPA. Die übrigen Proben in anderen Verpackungsarten wiesen jedoch BPA-Gehalte auf, die mindestens einen Faktor von fünf niedriger waren.

In beiden Verpackungskategorien (Dosenverpackungen und andere Verpackungsarten) wurden Proben mit BPA-Gehalten unterhalb der LOQ gefunden. Die niedrigsten quantifizierbaren Gehalte in Dosenproben lagen bei 0,011 µg/kg, nachgewiesen in zwei "Cola"-Proben. Bei anders verpackten Lebensmitteln wurden die niedrigsten Gehalte im Bereich von 0,010 µg/kg festgestellt, unter anderem in "passierten Tomaten" im Glas und in "frischen Champignons" in Kunststoffverpackung.

Die höchsten mittleren BPA-Gehalte bei Dosenproben traten in Lebensmitteln wie „Kokosmilch“, „Fleisch- und Wurstwaren“, „Mais“ sowie bei „zusammengesetzten Gerichten“ auf. Die geringsten mittleren Gehalte wurden hingegen bei „Getränken“ („Cola“, „Bier“, „Energy Drinks“) sowie bei „Kondensmilch“ und „Weißkäse“ festgestellt. Im Bereich der

andere verpackten Produkte zeigten insbesondere „zusammengesetzte Gerichte“ und „Cashewkerne“ erhöhte mittlere Gehalte. Die geringste Belastung wurde bei „Getränken“, „Mandarinen“ und „Mais“ festgestellt.

In der Lebensmittelgruppe der „Getränke“ („Bier“, „Cola“, „Energy Drinks“) lagen die gemessenen BPA-Gehalte größtenteils unterhalb oder knapp über der Bestimmungsgrenzen (LOQ: 0,010 µg/kg). Dosengetränke zeigten im Vergleich jedoch durchgängig höhere Konzentrationen als die Vergleichsprodukte in Glas oder Kunststoff, die größtenteils Konzentrationen <LOQ aufwiesen. Während „Biere“ und „Energy Drinks“ aus Dosen mit bis zu 0,120 µg/kg BPA kontaminiert waren, lag der Maximalwert von „Cola“ aus Dosen bei 0,025 µg/kg BPA.

Bei den getesteten „Olivenölen“ (Lebensmittelgruppe „Fette und Öle“) lagen die BPA-Konzentrationen tendenziell über dem LOQ (0,200 µg/kg). Die Werte schwankten hier zwischen 0,200 µg/kg und 0,500 µg/kg BPA. Es konnte ermittelt werden, dass Olivenöle insbesondere aus Metallkanistern oder Metallflaschen tendenziell höhere BPA-Werte aufwiesen verglichen mit Glasverpackungen.

Die BPA-Gehalte in der Lebensmittelgruppe „Lebensmittel tierischen Ursprungs“ für die getesteten Fischprodukte und Fleischwaren variieren erheblich. Fisch von der Frischetheke („Thunfisch“, „Hering“) oder Produkte aus Gläsern zeigten meist Konzentrationen unterhalb des LOQ (0,050 µg/kg), während konservierte Fischprodukte, insbesondere Dosen-Thunfisch, vergleichsweise stärker belastet waren (bis zu 8,4 µg/kg). In „Fleisch- und Wurstwaren“ aus Dosen wurden in allen Proben Gehalte über LOQ mit bis zu 20 µg/kg ermittelt, wobei der Mittelwert bei etwa 9,0 µg/kg lag. Für Proben im Glas oder Kunststoff / Verbundmaterial wurden nur in zwei Proben Gehalte mit 0,130 µg/kg und 0,065 µg/kg quantifiziert.

„Milchprodukte“, vor allem „Kondensmilch“ und „Weißkäse“, wiesen überwiegend BPA-Gehalte um die LOQ (0,020 µg/kg bzw. 0,050 µg/kg) auf, wobei die BPA-Gehalte in über der Hälfte der Proben unterhalb der LOQ lagen. Hier wurden quantifizierbare Ergebnisse tendenziell eher in Dosen oder Tetra Pak analysiert. Die Maximalwerte in dieser Lebensmittelgruppe wurden mit 2,1 µg/kg in „Sahne“ aus Sprühdosen ermittelt. Der Mittelwert liegt bei 0,443 µg/kg.

„Erdnüsse“ und „Cashewkerne“ wurden sowohl aus Produkten in Dosen als auch in Kunststoff/ Verbundmaterial berücksichtigt. Die Verpackungsarten zeigten für 60 % in Dosen bzw. 65 %

in Kunststoff/Verbundmaterial BPA-Konzentrationen unterhalb der LOQ (0,100 µg/kg). Für Proben aus Dosen schwankten die Konzentrationen oberhalb der LOQ zwischen 0,160 µg/kg – 0,490 µg/kg BPA. In Kunststoff/Verbundmaterial verpackte Nüsse wurden Werte von bis zu 0,260 µg/kg festgestellt.

Die Lebensmittelgruppe „Obst und Gemüse“ umfasste die größte Anzahl an Lebensmitteln und zeigte deutliche Unterschiede zwischen den Verpackungstypen. Der LOQ liegt hier bei 0,010 µg/kg. Insbesondere Produkte in Dosen und konventioneller Herkunft zeigten tendenziell höhere BPA-Gehalte. Bio-Erzeugnisse sowie Produkte in Glas- oder Tetra Pak-Verpackungen wiesen in vielen Fällen deutlich geringere Belastungen unter 0,100 µg/kg auf. Die maximalen Gehalte wurden in den Lebensmitteln „Kichererbsen“, „Kokosmilch“, „Mais“, „Champignons“ und „Kidneybohnen“ aus Dosen (12 µg/kg – 28 µg/kg) analysiert. Aber auch „Erbsen“ und „Möhren“, „Mandarinen (-Orangen)“, „Sauerkraut“ und „Tomaten“ derselben Verpackungsart wiesen im Vergleich mit anderen Lebensmittelgruppen hohe Gehalte (2,6 µg/kg – 7,9 µg/kg) auf. Insgesamt bilden diese Lebensmittel, die am stärksten belastete Lebensmittelgruppe in diesem Projekt. Hervorzuheben ist, dass in allen Proben (n = 36) für gestückte oder passierte Tomaten sowohl konventioneller als auch ökologischer Erzeugung und unabhängig der Verpackung BPA-Gehalte quantifiziert werden konnten. Ausnahme bildet eine Probe passierte Tomaten im Glas. Für das Lebensmittel „Tomaten“ wurden die meisten Proben untersucht. Insgesamt lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Lebensmittelproben nach Art der Erzeugung zu erkennen.

Innerhalb dieser Lebensmittelgruppe „Produkte auf Getreidebasis“ konnte nur „Pumpernickel“ untersucht werden, wobei lediglich eine Probe für Pumpernickel in der Dose eingekauft werden konnte. Während Produkte in Kunststoff unterhalb der Bestimmungsgrenze (0,100 µg/kg) oder mäßig belastet waren (0,120 µg/kg – 0,180 µg/kg), wurde in dem Dosenprodukt ein Wert von 0,250 µg/kg festgestellt.

Die Lebensmittelkategorie der „zusammengesetzten Gerichte“ wies insgesamt eine hohe Bandbreite der gemessenen Gehalte auf. Insbesondere Produkte in Dosenverpackung zeigten teils sehr hohe Werte, wie Eintöpfe und Suppen (bis zu 26 µg/kg), Fleischhaltige Gerichte (bis zu 24 µg/kg) und Pasta- und Gemüsegerichte (vielfach über 1,0 µg/kg mit Maximalwerten bis 17 µg/kg). Demgegenüber lagen viele Produkte in Kunststoffverpackung oder Glas unterhalb dem LOQ (0,010 µg/kg bzw. 0,050 µg/kg).

Ein Vergleich in Hinblick auf den Fettgehalt der Proben zeigt Unterschiede in der Häufigkeit und Höhe der nachgewiesenen BPA-Gehalte. Für den Vergleich wurden die Proben anhand des deklarierten Fettgehalts in zwei Gruppen unterteilt: Proben mit einem Fettgehalt  $< 1\%$  ( $n = 179$ ) und Proben mit einem Fettgehalt  $\geq 1\%$  ( $n = 240$ ). Zusätzlich wurden Olivenölproben ( $n = 14$ ) aufgrund ihres naturgemäß hohen Fettgehalts separat betrachtet. In der Gruppe der fettarmen Proben ( $< 1\%$ ) lagen bei 42 (23 %) Proben die BPA-Gehalte unterhalb des jeweiligen LOQ, darunter 4 Proben aus Dosen. Einzelne Proben mit sehr hohen BPA-Gehalten stammen ebenfalls aus dieser Gruppe (Proben mit Fettgehalt  $< 1\%$ ), darunter der „Grüner Bohneneintopf mit Schweinefleisch“ (BPA-Gehalt:  $26\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ) sowie mehrere „Champignon“-Proben (alle aus Dose, BPA-Gehalte:  $15\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $14\ \mu\text{g}/\text{kg}$  und  $12\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ).

In der Gruppe der Proben mit einem Fettgehalt  $\geq 1\%$  lagen 81 (34 %) Proben unterhalb des LOQ, davon 20 aus Dosenverpackungen. Die übrigen Proben wiesen BPA-Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze auf. Die 14 untersuchten Olivenölproben zeigten in 5 Fällen BPA-Gehalte unterhalb der LOQ ( $0,200\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ), die restlichen Proben wiesen Werte zwischen  $0,200\ \mu\text{g}/\text{kg}$  und  $0,500\ \mu\text{g}/\text{kg}$  auf.

Über alle Verpackungsarten hinweg lässt sich eine Tendenz erkennen, dass Proben mit einem Fettgehalt  $\geq 1\%$  im Durchschnitt etwas höhere BPA-Gehalte aufweisen als Proben mit geringerem Fettgehalt. Der Effekt ist jedoch geringer ausgeprägt als der Einfluss des Verpackungsmaterials, insbesondere von Dosenverpackungen, die weiterhin den Hauptfaktor für erhöhte BPA-Konzentrationen darstellen.

### 5.3 Anmerkungen zur Qualitätssicherung der quantitativen Bestimmung von Bisphenol A in Lebensmitteln

Von den 433 untersuchten Lebensmittelproben wurden 179 Proben als fettarme Matrices ( $< 1\%$  Fett) und 240 Proben als fettreiche Matrices ( $> 1\%$  Fett) eingeordnet. Die verbleibenden 14 Proben gehören zur Matrix „Fette/Öle“. Die Probenaufarbeitung und Analyse erfolgten entsprechend ihrem Fettgehalt, wie im Abschnitt *Quantitative Bestimmung von Bisphenol A in Lebensmitteln* beschrieben.

Insgesamt wurden 66 (15 %) Proben einer Wiederholung unterzogen. Bei 26 (6 %) Proben lag der BPA-Gehalt oberhalb des kalibrierten Bereichs, weshalb eine erneute Analyse mit verringerter Einwaage erforderlich war. In den in Dosen verpackten Lebensmitteln variierten

die BPA-Gehalte innerhalb der verschiedenen Matrixgruppen stark. Infolgedessen war es notwendig, einige stark belastete Proben mit reduzierter Einwaage erneut zu analysieren.

Weitere 40 (9 %) Proben wurden aufgrund von Matrixinterferenzen wiederholt. In diesen Fällen war der BPA-Gehalt bei der ersten Analyse nicht quantifizierbar, da Matrixbestandteile durch unzureichende Abtrennung während der Aufarbeitung in den Probenextrakt gelangten. Durch die Anwendung eines erneuten Ansatzes mit verringertem Gewicht und/oder zusätzlicher Reinigung sowie einer Reduktion des Injektionsvolumens der LC-MS/MS konnten die chromatographischen Probleme behoben werden, sodass die Proben erfolgreich quantifiziert werden konnten. Häufig betroffene Matrices waren „Erdnüsse“, „Cashewkerne“, „Feta-Käse“, frische „Mandarinen“ sowie „gestückte oder passierte Tomaten“.

#### 5.4 Auswertung der qualitativen Bestimmung von Komponenten der Innenbeschichtung von Metallverpackungen

Insgesamt wurden im Rahmen des Projektes von 774 Einzelproben resultierend aus den 244 Metallverpackungen FTIR-Spektren aufgezeichnet. Bis auf wenige Ausnahmen gelang es, den untersuchten Proben ein kontextuell und spektroskopisch passendes Material zuzuordnen. Dabei teilen sich die 774 Proben in verschiedene Materialklassen auf.

Von den 774 Proben wiesen 421 ein IR-Spektrum auf, das mit der Annahme des Vorliegens von Poly(1,4-cyclohexandimethylterephthalat) (PCT [18]) bzw. dessen gesponnener Variante Vestan gut übereinstimmt. Weitere 137 Proben, überwiegend Materialien zur Bedeckung der Mantelnaht, zeigten ein Spektrum, das mit Poly(1,4-butylterephthalat) in Einklang steht. Das Spektrum von 74 Proben ließ sich als "Phenoxyharz" ("phenoxy resin") identifizieren, ein hochmolekulares Reaktionsprodukt aus BPA und Epichlorhydrin. Vier Proben wiesen jeweils Merkmale von Polyethylen (PE) bzw. Polypropylen (PP) auf. 14 Proben erwiesen sich als unlackiert, was sich in wenig intensiven Spektren widerspiegelte, die vermutlich auf anhaftende Fettspuren zurückzuführen sind. Die unlackierten Proben beinhalteten unter anderem verzinnertes Stahlblech ("Weißblech"), welches als lebensmittelberührendes Material mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an einem Beispiel bestätigt wurde. Weitere 23 Spektren konnten als Poly(diallylisophthalat) und 46 als ein aliphatisches Polyacrylat, dessen Spektrum mit einem unbekanntem Datenbankeintrag namens "Nonox EXP" korrespondierte, interpretiert werden. Insgesamt wurden über 93 % der Spektren zufriedenstellend zugeordnet.

Eine Gegenüberstellung der chromatographisch bestimmten BPA-Gehalte und der IR-spektroskopisch ermittelten Beschichtungsarten zeigte, dass die höchsten BPA-Gehalte nicht, wie ursprünglich erwartet, in Proben mit BPA-haltigen Beschichtungen, sondern in Lebensmitteln, die in Dosen mit polyesterbasierter Lackierung verpackt waren, gefunden wurden. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass beispielsweise für eine Dose Mais mit Phenolharz-Beschichtung ein BPA-Gehalt von 180.000 ng/kg festgestellt wurde, während für Verpackungen mit BPA-basierter Beschichtung nur Werte unter 100 ng/kg ermittelt wurden. Eine signifikante Korrelation zwischen hohen BPA-Gehalten und den entsprechenden Beschichtungsarten, bei deren Herstellung BPA verwendet wird, konnte daher nicht nachgewiesen werden.

Ein plausibler Erklärungsansatz für diesen unerwarteten Befund wurde bislang nicht gefunden. Die Hypothese, dass die Dichtstoffe der Blechfalze als Quelle in Frage kommen könnten, wurde verworfen, da diese Dichtstoffe aus einem mit Talk gefüllten Elastomer bestehen, vermutlich Acrylnitril-Butadien. Aufgrund der im Vergleich zur Beschichtung geringen Eindringtiefe der ATR-FTIR kann eine Migration aus tieferliegenden Schichten nicht ausgeschlossen werden.

Die ursprünglich geplante unüberwachte Klassifikation der IR-Spektren mittels multivariater Datenanalyse [19] (beispielsweise durch Hauptkomponentenanalyse (PCA) nach Spektrenvorverarbeitung, anschließend kNN und Dendrogramm-Erstellung) wurde aufgrund geringer Erfolgsaussichten und erheblicher methodischer Schwierigkeiten aufgegeben. Als Beispiel sei die Projektion des Datensatzes auf die drei Hauptkomponenten PC1 bis PC3 angeführt (Abbildung 1). In diese Darstellung flossen ausschließlich die IR-spektroskopischen Daten ein, während die BPA-Belastung nicht in die multivariate Analyse einbezogen wurde. Auf den Achsen PC1, PC2 und PC3 sind die Scores der entsprechenden Hauptkomponenten für die einzelnen Spektren abgetragen, wobei die Farbe der Punkte den Probenort kodiert (Mantel, Naht, Boden, Deckel; Naht = blau).

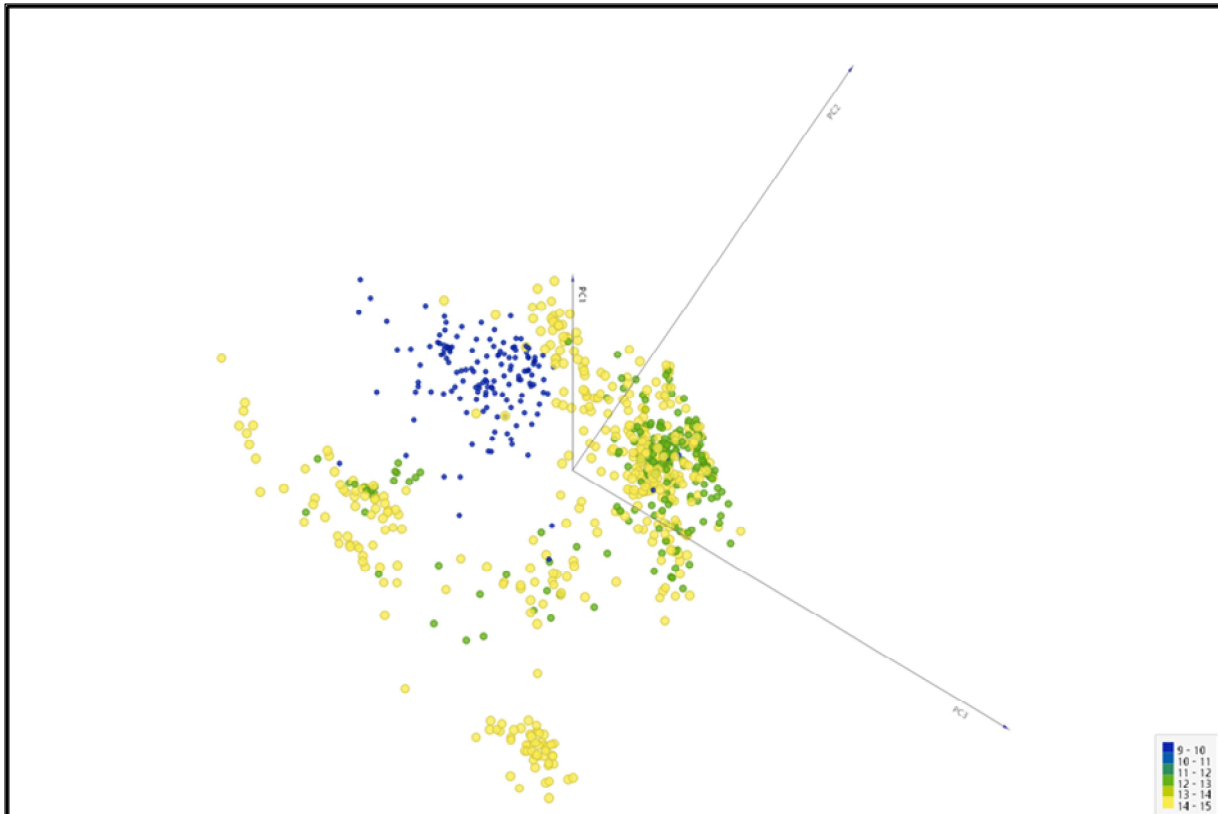


Abbildung 1: Projektion des IR-Datensatzes der Verpackungsproben verteilt auf die drei Hauptkomponenten PC1 bis PC3 nach multivariater Datenanalyse

Der prinzipielle Erfolg des Ansatzes wird durch die Trennung der Punktwolken in der oben abgebildeten Darstellung belegt. Die Wolke aus blauen Punkten repräsentiert nahezu ausschließlich Proben, die zur Bedeckung der Mantelnähte verwendet werden. Alle Beschichtungen der Mantelnähte basieren stofflich auf Poly(1,4-butylenterephthalat). Die Farbcodierung der anderen Proben ist inhaltlich belanglos und ist nur aus technischen Gründen erfolgt.

Die ursprünglich formulierte Erwartung, eine klare Ursache-Wirkungs-Beziehung zwischen der Art des Coatings und dem ermittelten BPA-Gehalt nachzuweisen, konnte bislang nicht bestätigt werden. Dies wird sowohl in der Tabelle sichtbar, die den BPA-Gehalt in den jeweiligen Lebensmittelproben auflistet, als auch in der nachfolgenden Abbildung, in der farblich markierte Proben mit geringen und hohen BPA-Gehalten über den Raum der ersten drei Hauptkomponenten verteilt sind.

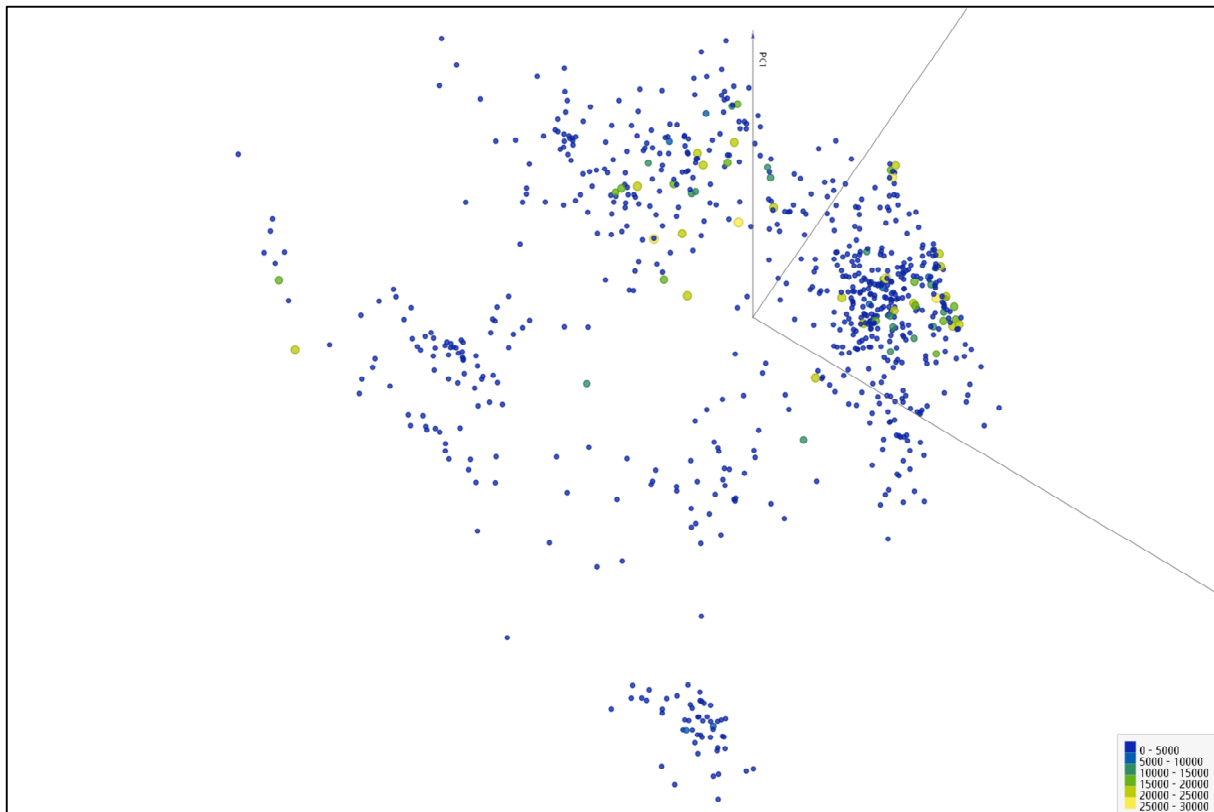


Abbildung 2: Projektion des IR-Datensatzes der Verpackungsproben verteilt auf die drei Hauptkomponenten PC1 bis PC3 nach multivariater Datenanalyse. Zusätzlich sind Proben mit geringen und besonders hohen BPA-Gehältern farblich markiert.

In dieser dreidimensionalen Darstellung finden sich wiederholt Proben mit hohem BPA-Gehalt (gelb) in unmittelbarer Nähe zu solchen mit geringem BPA-Gehalt (Abbildung 2). In dem dargestellten Datensatz wurden lediglich 25 BPA-Werte manuell eingetragen, wobei der Großteil der blauen Punkte den Default-Wert der Proben (0) repräsentiert.

Dieser Befund deutet auf mindestens zwei Richtungen für zukünftige Untersuchungen hin. Zum einen sollte der Datensatz aus IR-Spektren und BPA-Gehalten mit weiteren multivariaten Analysetools, wie beispielsweise Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA), weiter untersucht werden. Zum anderen lässt das Fehlen einer zuvor angenommenen engen Korrelation zwischen der Art des Coatings und dem BPA-Gehalt im Lebensmittel darauf schließen, dass es bislang unberücksichtigte, alternative Eintragswege für BPA in Konserven gibt. Diese könnten im Rahmen einer Stufenkontrolle der Produktion, bei der besonders belastete Lebensmittel identifiziert werden, in Zusammenarbeit mit den Herstellern ermittelt werden. Ergänzend dazu sollte der Kontakt zu den Herstellern der Coatings intensiviert und sie in zukünftige Untersuchungen eingebunden werden – mit dem Ziel zur Aufklärung der Ursachen der BPA-Kontamination beizutragen. Weiterführende experimentelle Arbeiten zum

Leaching von mobilem BPA aus Coatingmaterialien unter Verwendung von Simulantien könnten zusätzliche Erkenntnisse liefern.

## 6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die im Rahmen des Projektes gewonnenen Ergebnisse liefern erstmals einen systematisch erhobenen Überblick zum Vorkommen von BPA in Lebensmitteln und belegen, dass insbesondere in Dosen verpackte Produkte teils signifikante Belastungen aufweisen. Zugleich machen die Ergebnisse die derzeitige Limitation der Datenlage deutlich: Mit insgesamt 433 untersuchten Proben von 24 unterschiedlichen Lebensmitteln liegt zwar eine belastbare, jedoch nicht repräsentative Datengrundlage vor. Diese erlaubt keine generalisierbaren Aussagen zur durchschnittlichen BPA-Aufnahme der Bevölkerung oder zur generellen Kontaminationslage des Lebensmittelangebots.

Die Analysen zeigen vielmehr eine hohe Variabilität der BPA-Gehalte – sowohl innerhalb einzelner Produktkategorien als auch zwischen vergleichbaren Lebensmitteln. Vor diesem Hintergrund erscheint eine Erweiterung des untersuchten Lebensmittelspektrums sowie eine Erhöhung der Probendichte pro Produktgruppe als notwendig. Dies gilt insbesondere für Warengruppen mit großer Marktdiversität oder für solche, bei denen im Rahmen dieser Untersuchung bereits auffällige Gehaltsunterschiede festgestellt wurden.

Darüber hinaus wird empfohlen, künftige Studien um Lebensmittel zu ergänzen, die typischerweise nicht in Dosen verpackt sind. In der vorliegenden Untersuchung konnten derartige Produkte lediglich in begrenztem Umfang berücksichtigt werden. Ergänzend sollten auch rohe Lebensmittel bzw. Rohstoffe systematisch in künftige Erhebungen integriert werden, um potenzielle Kontaminationsquellen entlang der Lebensmittelkette besser eingrenzen zu können. Eine solche Betrachtung könnte einen entscheidenden Beitrag zur Identifikation kritischer Expositionspfade leisten.

Die im Projekt durchgeführte Identifizierung der Verpackungsmaterialien mittels ATR-FTIR-Spektroskopie ließ bislang keine eindeutige Korrelation zwischen den gemessenen BPA-Gehalten und den identifizierten Beschichtungssystemen erkennen. Diese Beobachtung verdeutlicht die Notwendigkeit weiterführender Untersuchungen, die auch mögliche tieferliegende Schichten sowohl materialanalytisch als auch hinsichtlich BPA-Gehältern mittels Migration/Extraktion erfasst. Ziel sollte es sein, die Relevanz spezifischer Verpackungskomponenten und industrieller Verarbeitungsprozesse für die BPA-Kontamination systematisch zu erfassen. Eine stufenweise Untersuchung vom Rohprodukt bis

zum verpackten Endprodukt – im Sinne einer Root-Cause-Analyse – stellt dabei einen vielversprechenden methodischen Ansatz zur Ursachenklärung dar.

Insgesamt belegen die Projektergebnisse sowohl die Anwendbarkeit der entwickelten Methodik als auch die Grenzen des aktuellen Kenntnisstands. Sie bilden eine fundierte Ausgangsbasis für vertiefende Studien und liefern konkrete Ansatzpunkte zur gezielten Erweiterung des Untersuchungsumfangs sowie zur methodischen Weiterentwicklung zukünftiger Forschungsarbeiten im Bereich der Kontaminantenanalytik in Lebensmitteln.

## 7 Zusammenfassung

Ziel des vorliegenden Projektes war es, einen systematischen Überblick über das Vorkommen von BPA in einer breiten Auswahl an Lebensmitteln unter besonderer Berücksichtigung der verwendeten Verpackungsmaterialien zu gewinnen. Im Fokus standen Lebensmittel in metallischen Verpackungen mit kunstharzbasierten Innenbeschichtungen, deren Gehalte mit solchen in Produkten alternativer Verpackungssysteme sowie gegebenenfalls unverpackter Ware verglichen wurden. Ergänzend wurde mittels ATR-FTIR die chemische Zusammensetzung der Innenbeschichtungen metallischer Verpackungen analysiert, um potenzielle Quellen für BPA-Einträge zu identifizieren und die Relevanz spezifischer Beschichtungssysteme zu bewerten.

Insgesamt wurden 433 Lebensmittelproben aus acht Lebensmittelgruppen untersucht, darunter 244 Proben in Dosenverpackungen und 189 Proben in alternativen Verpackungsarten wie Glas, Kunststoff oder Verbundmaterialien. In 70 % der analysierten Proben konnten BPA-Gehalte oberhalb des LOQ nachgewiesen werden. Produkte in Dosenverpackungen wiesen sowohl hinsichtlich Häufigkeit als auch Höhe der Belastung signifikant höhere BPA-Gehalte auf – mit Maximalwerten bis zu 28 µg/kg. Im Vergleich dazu lagen die höchsten Werte bei Produkten mit alternativen Verpackungen bei 5,1 µg/kg. Innerhalb einzelner Produktgruppen zeigten sich teils erhebliche Schwankungen der Gehalte, auch bei vergleichbaren Lebensmitteln. Dies verdeutlicht die hohe Variabilität möglicher Kontaminationsquellen entlang der Wertschöpfungskette.

Die Art der Verpackung erwies sich als wesentlicher Einflussfaktor auf die BPA-Kontamination, wenngleich auch in 45 % der Proben mit nicht-metallischer Verpackung BPA in quantifizierbaren Mengen festgestellt wurde. Diese Befunde deuten auf weitere, bislang nicht ausreichend erfasste Kontaminationsquellen hin, etwa während der Herstellung oder durch sekundäre Verpackungsbestandteile. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, künftige Studien auch auf Lebensmittel auszudehnen, die typischerweise nicht in Dosen angeboten werden – etwa Backwaren, Süßwaren oder Säuglingsnahrung – sowie auf bisher wenig untersuchte Verpackungskomponenten wie Deckeldichtungen, Innenbeschichtungen von Verbundkartons oder kaschierte Papierverpackungen.

Die Ergebnisse liefern erste belastbare Hinweise auf die Relevanz von Verpackungsmaterialien für die BPA-Belastung von Lebensmitteln. Für eine umfassende Bewertung der Exposition über

die Ernährung ist die derzeitige Datenbasis jedoch nicht ausreichend. Insbesondere die geringe Probendichte in einzelnen Lebensmittelkategorien sowie die ausgeprägte Variabilität der Messergebnisse verdeutlichen den Bedarf an weiterführenden Studien mit erhöhter Stichprobengröße und differenzierter Erfassung der Produktvielfalt. Darüber hinaus erscheint eine stufenweise Analyse entlang der Produktions- und Verpackungskette – von der Rohware bis zum fertigen Produkt – erforderlich, um Kontaminationsursachen gezielt identifizieren und wirksam minimieren zu können.

Vor dem Hintergrund des EU-weiten Verbots von BPA in Lebensmittelkontaktmaterialien sollten die vorliegenden Ergebnisse nicht zu einer Reduzierung künftiger Untersuchungsaktivitäten führen. Vielmehr sind kontinuierliche und breit angelegte Erhebungen notwendig, um auch nach Umsetzung regulatorischer Maßnahmen potenzielle neue oder bislang nicht berücksichtigte Expositionsquellen frühzeitig zu erkennen und den gesundheitlichen Verbraucherschutz langfristig sicherzustellen.

## 8 Gegenüberstellung der ursprünglich geplanten zu den tatsächlich erreichten Zielen

Die im Rahmen des Projekts definierten Ziele wurden insgesamt erfolgreich erreicht und in mehreren Aspekten sogar übertroffen. So konnte die Anzahl der untersuchten Proben im Vergleich zur ursprünglichen Planung um etwa acht Prozent gesteigert werden, was zu einer Erweiterung der Datengrundlage und einer damit einhergehenden Erhöhung der Aussagekraft der Untersuchungsergebnisse führte. Darüber hinaus wurde, wo es technisch möglich und sinnvoll war, neben der Dosenwand und dem Dosendeckel auch der Dosenboden sowie die Falznaht zwischen Deckel und Wand in die Materialidentifikation einbezogen.

Die festgelegten Lebensmittelgruppen wurden überwiegend berücksichtigt, mit einer Ausnahme: Die Gruppe „Desserts“ konnte nicht in die Untersuchung einbezogen werden, da im Lebensmitteleinzelhandel keine entsprechenden Produkte in Dosenverpackung erhältlich waren. Als Ersatz wurde auf Wunsch des Auftraggebers die Produktgruppe „Getränke“ in die Untersuchung aufgenommen. Es wurde angestrebt, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Proben über alle definierten Lebensmittelgruppen zu gewährleisten, was jedoch aufgrund der tatsächlichen Verfügbarkeit geeigneter Produkte auf dem Markt nicht vollständig realisiert werden konnte. Die Auswahl der zu untersuchenden Lebensmittel erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Auftraggeber, sodass trotz logistischer Einschränkungen ein ausgewogenes und belastbares Probenspektrum sichergestellt werden konnte.

Ein zentrales Ergebnis der Untersuchung war der Nachweis quantifizierbarer BPA-Gehalte in etwa 45 % der Lebensmittelproben, die nicht in Dosen verpackt waren. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass neben den metallischen Verpackungen auch alternative Kontaminationsquellen oder BPA-haltige Materialien im Produktions- und Verpackungsprozess eine bedeutende Rolle spielen könnten. Vor diesem Hintergrund erscheint es notwendig, auch Lebensmittelgruppen systematisch zu untersuchen, die typischerweise nicht in Dosen verpackt sind, wie etwa Backwaren, Schokolade oder Säuglingsnahrung. Die vorliegenden Ergebnisse deuten somit auf einen erweiterten Handlungsbedarf hin, der über die ursprüngliche Zielsetzung des Projekts hinausgeht.

Die aktuellen Untersuchungen beinhalteten nicht die Bestimmung von BPA-Gehalten in Deckeldichtungen von Glasverpackungen sowie in kaschierten Papier- oder Kartonverpackungen. Ebenso wurden Lebensmittel, die zwar nicht in Dosen verpackt sind,

jedoch während der Verarbeitung oder Verpackung mit potenziell BPA-haltigen Materialien – wie zum Beispiel Polycarbonat – in Kontakt kommen könnten, nicht berücksichtigt. Diese bislang nicht adressierten Aspekte erscheinen auf Basis der erhobenen Daten als besonders relevant für weiterführende Untersuchungen. Eine umfassende Bewertung der möglichen Expositionspfade im Lebensmittelsektor sollte diese Aspekte künftig systematisch einbeziehen, um ein vollständigeres Verständnis der Verbreitung und des Vorkommens von BPA entlang der gesamten Wertschöpfungskette zu erlangen.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] MSC unanimously agrees that Bisphenol A is an endocrine disruptor, ECHA/PR/17/12, <https://echa.europa.eu/sk/-/msc-unanimously-agrees-that-bisphenol-a-is-an-endocrine-disruptor>
- [2] Mansoura J. Forens. Med. Clin. Toxicol., Vol. 31, No. 2, July. 2023 <https://doi.org/10.21608/mjfmct.2023.177759.1058>
- [3] Sulistiyani, Sulistiyani & Triswindyaningrum, Okti & Darundiati, Yusniar. (2025). Systematic Review: Impact of Bisphenol-A (BPA) Exposure on Human Health. JURNAL KESEHATAN LINGKUNGAN. 17. 85-98. <https://doi.org/10.20473/jkl.v17i1.2025.85-98>
- [4] Verordnung (EU) 2016/1179 der Kommission vom 19. Juli 2016 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen zwecks Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt, OJ L 195, 20/07/2016, S. 11–25
- [5] Four new substances of very high concern added to the Candidate List, ECHA/PR/17/02, <https://echa.europa.eu/de/-/four-new-substances-of-very-high-concern-added-to-the-candidate-list>
- [6] MSC unanimously agrees that (BPA)A is an endocrine disruptor, ECHA/PR/17/12, <https://echa.europa.eu/sk/-/msc-unanimously-agrees-that-bisphenol-a-is-an-endocrine-disruptor>
- [7] Richtlinie (EU) 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung), OJ L 435, 23/12/2020, S. 1–62
- [8] Verordnung (EU) 2016/2235 der Kommission vom 12. Dezember 2016 zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Bisphenol A, OJ L 337, 13/12/2016, S. 3–5
- [9] Verordnung (EU) 2018/213 der Kommission vom 12. Februar 2018 über die Verwendung von Bisphenol A in Lacken und Beschichtungen, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, und zur Änderung der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 hinsichtlich der Verwendung dieses Stoffes in Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff <http://data.europa.eu/eli/reg/2018/213/oj>
- [10] Richtlinie (EU) 2017/898 der Kommission vom 24. Mai 2017 zur Änderung von Anhang II Anlage C der Richtlinie 2009/48/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über die Sicherheit von Spielzeug zwecks Festlegung spezifischer Grenzwerte für in Spielzeug verwendete chemische Stoffe in Bezug auf Bisphenol A <http://data.europa.eu/eli/dir/2017/898/oj>
- [11] Richtlinie 2011/8/EU der Kommission vom 28. Januar 2011 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG hinsichtlich der Beschränkung der Verwendung von Bisphenol A in Säuglingsflaschen aus Kunststoff, <http://data.europa.eu/eli/dir/2011/8/oj>

- [12] Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel, <http://data.europa.eu/eli/reg/2009/1223/oj>
- [13] Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to 2,2-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE. EFSA Journal (2006) 428, page 1-75 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2007.428>
- [14] Scientific Opinion on the re-evaluation of the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. EFSA Journal 2023;21(4):6857, 392 pps  
<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2023.6857>
- [15] Bisphenol A: BfR schlägt gesundheitsbezogenen Richtwert vor, für eine vollständige Risikobewertung werden aktuelle Expositionsdaten benötigt, Stellungnahme Nr. 018/2023 des BfR vom 19. April 2023, <https://doi.org/10.17590/20230419-111937-0>
- [16] Compr Rev Food Sci Food Saf. 2022;21 : 3558–3611
- [17] Scientific Reports 11 (2021) 22115; Polymers 14 (2022) 487; Polymers 11 (2019) 2086; JCT CoatingsTech July 2005, 50
- [18] <https://de.wikipedia.org/wiki/Polycyclohexylendimethylterephthalat>
- [19] zu diesen Versuchen wurde das freeware Programm *Orange* eingesetzt.