



INFOR-Projekt Nr. 139

Bisphenol A bei der Papierherstellung aus Altpapier

Schlussbericht

Februar 2014

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Projektleiter:
Dipl.-Chem. Antje Kersten

Schlussbericht INFOR-Projekt 139

Bisphenol A bei der Papierherstellung aus Altpapier

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische
Verfahrenstechnik (PMV)
Technische Universität Darmstadt

Projektbearbeiter:

Dipl.-Chem. Antje Kersten

Februar 2014



Projektbegleiter:

Hr. Bussmann / Mayr-Melnhof Gernsbach GmbH
Hr. Hacke / Gebr. Grünwald GmbH & Co. KG
Hr. Dr. Hilterhaus / Mitsubishi Paper GmbH
Hr. Hintz / WEPA Papierfabrik P. Krengel GmbH & Co. KG
Hr. Keller / Papierfabrik August Koehler AG (Projektsprecher)
Fr. Klar / SCA Hygiene Products, Werk Kostheim
Hr. Dr. Männer / UPM Kymmene
Hr. Nahrath / Steinbeis Papier GmbH
Hr. Reindl, Fr. Straub / fripa Papierfabrik Albert Friedrich KG
Hr. Schreiner / Metsä Tissue GmbH
Hr. Dr. Spangenberg / Kanzan Spezialpapiere GmbH
Hr. Dr. Thiel - Verband Deutscher Papierfabriken e. V.

Kontakt:

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik
Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel
Alexanderstr. 8
D-64283 Darmstadt
Telefon: +49 – 61 51 – 16 21 54
Fax: +49 – 61 51 – 16 24 54
E-Mail: Schabel@papier.tu-darmstadt.de

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Abkürzungsverzeichnis.....	4
1 Zusammenfassung	5
2 Ausgangssituation	6
2.1 Bisphenol A – Eigenschaften, Verwendung und toxikologische Bewertung	6
2.2 Bisphenol A in der Umwelt	7
2.3 Toxikologische Bewertung von Bisphenol A im Lebensmittel und in der Lebensmittelverpackung	8
2.4 Bisphenol A in der Papier- und Zellstoferzeugung.....	9
3 Zielstellung.....	9
4 Lösungsweg.....	10
5 Probenahme und Analytik.....	11
5.1 Beprobte Werke.....	11
5.2 Probenahme und Probenvorbereitung Papier- und Altpapierproben.....	12
5.3 Probenahme und Probenvorbereitung Wasser- und Abwasserproben sowie Schlämme/Rejekte.....	13
5.4 Probenahme und Probenvorbereitung Stoffsuspensionen.....	14
5.5 Analytik	14
5.5.1 Bisphenol A-Untersuchungen in Feststoffproben	14
5.5.2 Bisphenol A-Untersuchungen in Wasserproben	17
6 Ergebnisse und Diskussion	19
6.1 BPA in AP haltigen Papieren (Recyclingpapieren)	19
6.1.1 Tissue-Papiere	19
6.1.2 Graphische Papiere.....	21
6.1.3 Verpackungspapiere und -kartons	22
6.2 BPA in verschiedenen Altpapiersorten.....	24
6.3 BPA im Abwasser	26
6.3.1 Werke mit anaerob-aerober Abwasserreinigung.....	26
6.3.2 Werke mit aerob-aerober Abwasserreinigung.....	28
6.4 BPA in Schlämmen der Abwasserreinigung	29
6.4.1 Schlämme aus anaerob-aerober Abwasserreinigung	29
6.4.2 Schlämme aus zweistufig aerober Abwasserreinigung.....	30
6.5 BPA im Prozess der AP-Aufbereitung und Papierherstellung	30
7 Dank.....	34
Literatur	35
Anhang	38

Abkürzungsverzeichnis

AP	Altpapier
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BPA	Bisphenol A
CEPI	Confederation of European Paper Industries
EC ₅₀	Mittlere effektive Konzentration eines Stoffes, bei der der halbmaximale Effekt bei einer definierten Versuchspopulation eintritt
EFSA	European Food Safety Agency - Europ. Behörde für Lebensmittelsicherheit
ETPA	European Thermal Paper Association
GC/MS	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor
KWE	Kaltwasserextrakt
LC ₅₀	Mittlere letale Konzentration eines Stoffes, bei der 50 % einer definierten Versuchspopulation sterben
NOEC	No Observed Effect Level (Endpunkt der Toxizitätsbestimmung, bei dem keine signifikante Wirkung eintritt)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PM	Papiermaschine
RC	Recycling
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction (Extraktion an einem ummantelten Magnetrührstäbchen)
SIM	Selected Ion Monitoring (spezieller Aufnahmemodus bei GC/MS)
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasen-Extraktion)
TDI	Tolerable Daily Intake - Maximal zulässige tägliche Aufnahmemenge
TS	Trockensubstanz
UQN	Umweltqualitätsnorm
VTP	Vortrockenpartie
ZDP	Zeitungsdruckpapier

1 Zusammenfassung

Bisphenol A wird zur Herstellung von Thermopapieren verwendet. Aufgrund der Verbreitung von Thermopapieren findet man Spuren dieses Stoffes in unterschiedlichen Altpapiersorten und in Papieren, die auf Altpapierbasis hergestellt werden (Recyclingpapiere und -kartons). Auch ein Eintrag von Bisphenol A über das Abwasser der Papierfabriken wird diskutiert.

Im vorliegenden Projekt wurden unterschiedliche Papiere aus den drei wichtigen Papierproduktgruppen Hygienepapiere, graphische Papiere und Verpackungspapiere auf den Gesamtgehalt an Bisphenol A (Methanolextrakt) sowie den Bisphenol A-Gehalt im Kaltwasserextrakt und im Lebensmittelsimulanz Tenax[®] untersucht. Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass das Recyclingtoilettenpapier mit Maximalgehalten von 6 mg/kg nur wenig mit Bisphenol A belastet ist. Da dieses Produkt nach Zerfaserung in der Kanalisation direkt in die kommunalen Kläranlagen gelangt, ist eine geringe Bisphenol A-Konzentration für die Wasserqualität des kommunalen Abwassers und der Oberflächengewässer wichtig. Die Bisphenol A - Konzentrationen in den anderen Papieren sind sehr unterschiedlich. Im wesentlichen wurden Gesamtgehalte von 2 bis 15 mg BPA pro kg Papier gemessen, in Ausnahmefällen auch Werte bis zu 46 mg/kg. Die Produkte mit den höheren Gehalten sind nicht für den Lebensmittelkontakt vorgesehen. Für Lebensmittelkontaktpapiere ist nach BfR-Empfehlung XXXVI sowie nach CEPI Guideline und den Vorgaben des "Blauen Engels" keine Analyse des Gesamtgehaltes an Bisphenol A vorgesehen, sondern die Untersuchung im Kaltwasserextrakt. Hier liegen die Gehalte sehr viel niedriger. Werte von 10-12 mg/kg kommen nur in Ausnahmefällen vor. In der überwiegenden Mehrheit liegen die BPA-Werte mit < 1 mg/kg bis 5 mg/kg deutlich darunter. Ein Gasphasenübergang des Bisphenol A von einem Verpackungspapier oder -karton in ein verpacktes Lebensmittel kann nahezu ausgeschlossen werden. In allen 32 untersuchten Recyclingpapieren konnte kein Übergang dieses Stoffes in das Lebensmittelsimulanz Tenax detektiert werden.

In einem weiteren Arbeitspaket wurde die Bisphenol A-Konzentration in den mengenmäßig bedeutenden Altpapiersorten untersucht. Von den 21 analysierten Altpapierproben wurden in 19 Proben, unabhängig von der Altpapiersorte, Gesamtgehalte an Bisphenol A zwischen 2 und 14 mg/kg gemessen. Die anderen beiden Proben, beide aus einer Papierfabrik, aber von unterschiedlichen Altpapiersorten, wiesen Gehalte von ca. 40 mg/kg BPA auf. Für die BPA-Konzentration im Altpapier ist es von zentraler Bedeutung, wie hoch der Anteil an Thermopapieren aus Büro-, Industrie- und Gewerbeanwendungen sowie Haushalten in den einzelnen Altpapiersorten und -chargen ist. Darauf kann die Papierfabrik beim Einsatz der Altpapiere zur Papierherstellung nur bedingt Einfluss nehmen. Einzelne Chargen, die einen höheren Anteil an Thermopapieren aufweisen, können nur durch Inaugenscheinnahme erkannt werden. Weitere chemische Analysen im Zuge der Altpapiereingangskontrolle sind nicht mit vertretbarem Aufwand durchführbar.

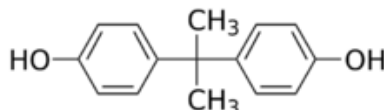
Die Untersuchungen in 10 Abwasserreinigungsanlagen der Papierindustrie haben ergeben, dass mit der biologischen Abwasserreinigung, insbesondere mit der in allen Werken vorhandenen aeroben Reinigungsstufe, eine sehr wirkungsvolle Technologie zum biochemischen Abbau des Bisphenol A im Abwasser zur Verfügung steht. Im biologisch gereinigten Abwasser wurden Werte von < 15 ng/l bis 33 ng/l gemessen.

Im letzten Arbeitspaket wurden mögliche Senken für Bisphenol A in den Prozessen der Altpapieraufbereitung und Papierherstellung untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei der Sortierung zwar etwas BPA angereicherte Rejekte anfallen, diese aber nur marginal zu einer BPA-Reduzierung im Stoffstrom beitragen. Auch andere Prozesse wie Bleiche, Flotationsdeinking, Entwässerung und Trocknung sind nicht geeignet, um eine nennenswerte BPA-Reduzierung im Papier herbeizuführen.

2 Ausgangssituation

2.1 Bisphenol A – Eigenschaften, Verwendung und toxikologische Bewertung

Bisphenol A - systematischer Name: 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan - mit der Strukturformel



ist eine in großen Mengen produzierte Industriechemikalie. Im Jahr 2006 wurden nach Angaben des Umweltbundesamtes weltweit 4 Mio. Tonnen Bisphenol A hergestellt.¹ In reiner monomerer Form findet Bisphenol A Anwendung als Antioxidans für Weichmacher, als Fungizid und bei der Herstellung von Thermopapier (siehe Kapitel 2.4). Mengemäßig wesentlich bedeutsamer ist der Einsatz von Bisphenol A in derivatisierter und vor allem in polymerisierter Form. So wird Bisphenol A bei der Herstellung von Polycarbonaten und Epoxidharzen verwendet. Dabei wird Bisphenol A in die polymeren Molekülketten eingebaut, so dass es nicht mehr als freies Monomer vorliegt. In dieser polymeren Form können nur noch geringe Spuren von freiem, nicht polymerisierten Bisphenol A enthalten sein und freigesetzt werden. Polycarbonate sind sehr stabile Kunststoffe, die sich durch hohe Festigkeit, Zähigkeit, Steifheit und Härte auszeichnen. Außerdem weisen sie sehr gute elektrische Isoliereigenschaften und eine hohe Stabilität gegen Witterungseinflüsse auf. Daher sind die Einsatzmöglichkeiten für Polycarbonate sehr vielfältig. Zu den Produkten aus Polycarbonat gehören z. B. Brillengläser, Motorradhelme, medizinische Geräte, transparente Auto- und Bauteile, Gehäuse von elektronischen Geräten wie Computern, Mobiltelefonen etc., Flaschen und Behälter für Lebensmittel und Getränke, so auch Babyflaschen, mikrowellenfestes Geschirr und viele andere. Epoxidharze werden vorwiegend als Kleb-, Lack- und Gießharze für Oberflächenbeschichtungen verwendet, so z. B. auch für die Innenbeschichtung von Getränke- und Konservendosen.¹

In **Tab. 1** sind wesentliche Stoffdaten zu Bisphenol A einschließlich der GHS-Gefahrstoffkennzeichnung aus EU-Verordnung 1272/2008 enthalten.

Tab. 1: Stoffdaten von Bisphenol A^{2, 3}

CAS	80-05-7
Molare Masse	228,28 g/cm ³
Aggregatzustand bei Raumtemperatur	Fest (helle Kristalle, Pulver, Flocken)
Schmelzpunkt	155 °C
Siedepunkt	360 °C
Dichte	1,2 g/cm ³
Löslichkeit	Sehr schwer in Wasser (300 mg/l), gut löslich in Alkoholen
GHS-Einstufung	- Sensibilisierung der Haut, Kat. 1; H317 - Schwere Augenschädigung, Kat. 1; H318 - Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; H335 - Reproduktionstoxizität, Kat. 2; H361f
Wassergefährdungsklasse	WGK 2; wassergefährdend

Der Fokus der toxikologischen Bewertung liegt auf der Beurteilung der hormonellen Wirkung von Bisphenol A.^{4, 5} Hormonell wirkende Stoffe (sog. endokrine Disruptoren) können in den Hormonhaushalt von Mensch und Tier eingreifen und dort Prozesse auslösen, die sonst vom körpereigenen Hormonsystem gesteuert werden. Dies betrifft z. B. die Fortpflanzungsfähigkeit, das Embryonalwachstum und Stoffwechselprozesse. Von Bisphenol A ist schon seit vielen Jahrzehnten bekannt, dass es östrogene Wirkungen haben kann. So wurden bereits in der 1930er Jahren Untersuchungen publiziert, in denen britische Biochemiker nach Stoffen gesucht haben, die in der medizinischen Therapie das natürliche Hormon Östrogen ersetzen können.^{6, 7} Dabei wurde Bisphenol A als schwaches Östrogen eingestuft.

Bisphenol A kann durch direkten Kontakt aus verschiedenen Lebensmittelverpackungen, Geschirr, Trinkflaschen, Konservendosen etc. in das Lebensmittel übergehen. Inwieweit damit zum gegenwärtigen Zeitpunkt ein Risiko für die menschliche Gesundheit verbunden ist, wird seit vielen Jahren von der Europäischen Union, der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit und vom Deutschen Bundesinstitut für Risikobewertung untersucht und dokumentiert.^{8, 9, 10} Die Bewertung der zahlreichen Untersuchungen, die zumeist die Wirkung unterschiedlicher Mengen Bisphenol A auf ganz verschiedene Wasserorganismen und andere Tiere zum Inhalt haben, ist zwischen den einzelnen Behörden der EU-Mitgliedsländer durchaus kontrovers. Die relevanten Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen sind in dem Risk Assessment Report „Bisphenol A“ der Europäischen Union zusammengefasst. Aus dem ersten umfangreichen Dokument aus dem Jahr 2003 und der Ergänzung aus Großbritannien aus dem Jahr 2008 ist mittlerweile ein einheitliches Dokument erstellt worden.¹¹

2.2 Bisphenol A in der Umwelt

Ökotoxikologisch relevant ist Bisphenol A insbesondere für die Wasserorganismen. Die Aufnahme von BPA erfolgt hauptsächlich über die Nahrung. BPA wird über das Abwasser in die Oberflächengewässer eingetragen. Die weite Verwendung und ubiquitäre Verbreitung von BPA führt auch zu diffusen Einträgen. Diese sind zwar insgesamt gering, führen aber doch zu ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen. Ein Ausschnitt aus den ökotoxikologischen Daten für Wasserorganismen ist **Tab. 2** zu entnehmen.

Tab. 2: Ausschnitt aus ökotoxikologischen Daten des Risk Assessment Reports 2003¹¹

Fisch (<i>Pimephales promelas</i> , fathead minnow, Erlritze)	LC ₅₀ (96 h)	4,6 mg/l
Reproduktion	NOEC (164 d)	0,016 mg/l
Wasserfloh (<i>Daphnia magna</i> , Krebsler)	EC ₅₀ (48 h)	10,2 mg/l
Reproduktion	NOEC (21 d)	> 3,2 mg/l
Süßwasseralge (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	EC ₅₀ (96 h)	2,7 mg/l
Marine Kieselalge (<i>Skeletonema costatum</i>)	EC ₅₀ (96 h)	1,1 mg/l

Im Bereich der deutschen und europäischen Wasserpoltik ist BPA spätestens seit Dezember 2008 stärker in den Blickpunkt gerückt. Seit Verabschiedung der EU-Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpoltik wird BPA in der Liste der zu überprüfenden Stoffe zur möglichen Einstufung als „prioritärer Stoff“ oder „prioritär gefährlicher Stoff“ geführt und unterliegt damit einer verstärkten Überwachung in den Oberflächengewässern.¹² Sollte BPA zukünftig zu einer der genannten Stoffgruppen gehören, werden entsprechende Qualitätsnormen für den durchschnittlichen und maximalen Gehalt an BPA in den Oberflächengewässern sowie Maßnahmen zur Reduzierung der Einleitung von BPA in die Gewässer festgelegt.

Bisphenol A ist seit der Diskussion und Verabschiedung der EU-Richtlinie 2008/105/EG in das reguläre Monitoring bei der Überwachung der Gewässergüte in verschiedenen Fließgewässern in der EU aufgenommen worden. Auch in Deutschland existieren zahlreiche Messwerte für den BPA-Gehalt in Oberflächengewässern. Exemplarisch sei hier das Messprogramm des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie erwähnt, in dem allein in Südhessen an 64 Messstellen fast monatlich die BPA-Konzentration gemessen wird. Um einen Vergleich der Daten und eine Trendaussage zum BPA-Verlauf zu bekommen, werden diese Daten immer im 3-Jahres-Turnus zusammengefasst. So wurden in den Jahren 2007 bis 2009 in südhessischen Fließgewässern bei einer Bestimmungsgrenze von 0,01 bzw. 0,02 µg/l Jahresmittelwerte von < BG bis 0,08 µg/l ermittelt, wobei der Median bei ca. 0,02 µg/l liegt.¹³ Im Zeitraum 2010 bis 2012 lagen die Jahresmittelwerte im ähnlichen Bereich, der höchste Jahresmittelwert an einer der 64 Messstellen betrug 0,05 µg/l. Die maximal gemessenen BPA-Konzentrationen im gleichen Zeitraum lagen bei 0,02 bis 0,46 µg/l. Aber auch hier gibt es mit 0,35 und 0,46 µg/l nur 2 Ausnahmen im oberen Bereich. Höhere Konzentrationen treten in Oberflächengewässern mit höherem Abwasseranteil auf. Der Median dieser Untersuchungen liegt bei ca. 0,1 µg/l und damit ebenfalls noch sehr deutlich unter der österreichischen Vorgabe der UQN von 1,6 µg/l.¹⁴ Die deutsche Oberflächengewässerverordnung aus dem Jahr 2011 enthält keine Angaben zu maximal zulässigen oder empfohlenen Bisphenol A-Konzentrationen.¹⁵

Bisphenol A wird in den biologischen Kläranlagen der Papierfabriken gut abgebaut. Während in der anaeroben Abwasserbehandlung keine nennenswerte Reduzierung von BPA stattfindet, ist BPA unter aeroben Bedingungen gut abbaubar (Eliminierungsraten von über 80 %). Die verbleibenden geringen Mengen an BPA sind sowohl adsorbiert an den Überschuss-Schlamm zu finden als auch in Spuren im Ablauf der Kläranlage.^{11, 16}

2.3 Toxikologische Bewertung von Bisphenol A im Lebensmittel und in der Lebensmittelverpackung

Die Europäische Lebensmittelsicherheitsbehörde EFSA hat nach Auswertung von über 200 Studien und Untersuchungen seit 2002 die maximal tägliche Aufnahmemenge (TDI) für BPA auf 50 µg pro kg Körpergewicht und Tag festgelegt. Dies entspricht einem spezifischen Migrationsgrenzwert für das Lebensmittel von 3 mg/kg. Die deutsche BfR-Empfehlung XXXVI legt derzeit einen spezifischen Migrationswert für Lebensmittelverpackungen von 0,6 mg BPA je kg Verpackungsmaterial fest, der allerdings nur für Verpackungen gilt, die im direkten Kontakt mit feuchten und/oder fettenden Lebensmitteln stehen.

Auch außerhalb von Deutschland gibt es Bestrebungen, den Anteil von Bisphenol A in Lebensmittelverpackungen und -gefäßen zu reduzieren. So wurde in Norwegen der Gehalt an BPA in Verbraucherprodukten auf 0,0025 % beschränkt, um den Auswirkungen auf die Reproduktion Rechnung zu tragen. Dänemark hat im März 2010 ein vorläufiges Verbot für Gegenstände erlassen, die BPA freisetzen können und Kontakt zu Lebensmitteln für Kinder haben. In Frankreich gilt ebenfalls seit 2010 ein Verbot für Trinkflaschen, die mit BPA hergestellt wurden.¹⁷

Für Lebensmittelverpackungspapiere ist nach der o. g. Vorschrift ein Grenzwert für die Migration aus der Verpackung in das Lebensmittel von 0,6 mg BPA pro kg Lebensmittel einzuhalten. Vorgesehen sind diese Analysen aber, genau wie in der CEPI Industry Guideline, jedoch nur für Lebensmittelverpackungen, die in Kontakt mit flüssigen Lebensmitteln kommen.

Für Mitarbeiter an Kassen von Discountern etc., die während ihrer täglichen Arbeit ständig mit Bisphenol A-haltigen Kassenzetteln in Berührung kommen können, wurden separate Expositionsabschätzungen durchgeführt. Diesbezügliche Berechnungen liegen bei 71 µg BPA-Aufnahme pro Tag.¹⁷ Diese Konzentration liegt deutlich unter dem derzeit gültigen TDI von 3.000 µg/Tag (für Person mit 60 kg Körpergewicht). Die maximal mögliche Aufnahmemenge könnte bei nasser, fettiger Haut (Verwendung von Handcremes), Hautverletzungen etc. allerdings tatsächlich höher ausfallen.

2.4 Bisphenol A in der Papier- und Zellstofferzeugung

Bisphenol A ist als Entwicklungschemikalie im Thermopapier mit einem Gehalt von bis zu 1,6 Massen-% enthalten. Jährlich werden EU-weit ungefähr 140.000 Tonnen BPA-haltiges Thermopapier hergestellt. Nach Angaben der European Thermal Paper Association (ETPA) aus dem Jahr 2004 wird ca. die Hälfte des hergestellten Thermopapiers für Kassenbelege (Point-of-sale receipts) verwendet, ca. 30 % für selbstklebende Etiketten und jeweils 10 % für Lotteriescheine und Faxpapier.¹⁸ Nach mündlicher Auskunft der ETPA ist die Menge an in der EU produziertem BPA-haltigen Thermopapier auf aktuell ca. 400.000 Tonnen gestiegen. Dadurch gibt es auch Verschiebungen in der prozentualen Anwendung dieser Papiere.

Daraus folgt, dass die BPA-haltigen Thermopapiere Eingang in viele verschiedene Altpapiersorten finden, da eine separate Erfassung und nachfolgende Ausschleusung der Thermopapiere aus dem Recyclingkreislauf nicht möglich ist. Daher weisen heute zahlreiche aus Altpapier hergestellte Papierprodukte in Spuren messbare Konzentrationen an BPA auf. Die Herstellung von Thermopapier stellt die einzige großtechnische Anwendung von freiem Bisphenol A dar. In den weiteren wesentlichen Anwendungsgebieten ist BPA derivatisiert bzw. polymerisiert (Polycarbonat, Epoxidharze etc.). Bei der Bewertung der toxikologischen und ökotoxikologischen Auswirkungen wird daher die Papierherstellung aus Altpapier und die Verwendung BPA-haltiger Recyclingpapiere besonders beachtet.

Bisphenol A ist als Parameter zur analytischen Überwachung auch in die Vorschriften für das Umweltzeichen „Blauer Engel“ aufgenommen worden. Für den Erhalt des „Blauen Engels“ z. B. für Hygienepapiere¹⁹, Recyclingpapiere²⁰ und Recyclingkarton²¹ sowie Pressepapiere auf Altpapierbasis²² ist nach entsprechender Expertenanhörung im Dezember 2008 eine jährliche Messverpflichtung zunächst ohne Grenzwertvorgabe beschlossen worden. Bei der turnusmäßigen Überarbeitung der Vorschriften für den "Blauen Engel" nach fünf Jahren wurde die Messverpflichtung ohne Grenzwertvorgabe im Rahmen der Expertenanhörung im Oktober 2013 erneut bestätigt. Wegen der befürchteten endokrinen Wirkung von BPA auf Wasserorganismen stehen Tissuepapiere, insbesondere Toilettenpapiere auf Altpapierbasis, im besonderen Fokus von Umweltbehörden und -verbänden, da das enthaltene BPA direkt über das Abwasser in die kommunalen Kläranlagen gelangt. Daraus resultieren z. B. Empfehlungen, keine Altpapiere für die Erzeugung von Hygienepapieren zu verwenden, oder Faserreststoffe der Altpapieraufbereitung nicht mehr für eine biologische Verwertung zuzulassen.^{23, 24}

3 Zielstellung

Bisher liegen nur sehr vereinzelte Daten über die Verteilung der Konzentration an Bisphenol A in den verschiedenen Altpapiersorten, altpapierhaltigen Papieren (Total- und migrierfähige Gehalte), aber auch in Abwässern und Rückständen der Papierherstellung vor. Zielstellung

des vorliegenden Projektes ist es daher, systematische Untersuchungsergebnisse über das Vorkommen von BPA in der gesamten Papierproduktionskette zu erhalten.

Mit diesen Ergebnissen sollte eine solide Datenbasis für die Konzentration von BPA in Lebensmittelkontakt- und Recyclingpapieren sowie den verschiedenen Umweltmedien zur Verfügung stehen. Dazu dienen insbesondere die vergleichenden Untersuchungen von BPA im Papier, im Kaltwasserextrakt und im Lebensmittelsimulanz. Durch die Analyse von BPA in biologisch gereinigten Abwässern sowie in Produktionsrückständen der Papierherstellung (Rejekten, Schlämmen) soll das Projekt dazu beitragen, die oft kontrovers geführten Diskussionen über kritische Inhaltsstoffe und Umweltauswirkungen der Papierherstellung aus Altpapier zu versachlichen.

4 Lösungsweg

Für die Untersuchungen zum BPA-Gehalt in den Arbeitspaketen 1 bis 4 wurden altpapierverarbeitende Werke aus den wesentlichen Papiersortengruppen grafische Papiere, Hygienepapiere und Verpackungspapiere (Wellpappenpapiere und Karton) ausgewählt. Die zu untersuchenden Proben wurden hauptsächlich in diesen Werken entnommen. In einigen Fällen wurden zusätzliche Papierproben aus anderen Werken bzw. direkt aus dem Handel bezogen.

Arbeitspaket 1 – Untersuchung des BPA-Gehaltes in altpapierhaltigen Papieren

In einer Screening-Untersuchung wurden 30 altpapierhaltige Papiere unterschiedlicher Sortenbereiche auf ihren Gehalt an Bisphenol A analysiert. Für diese Untersuchungen wurde ein Methanolextrakt der Papiere hergestellt und dieser anschließend mit HPLC und UV-Detektion vermessen. Die so ermittelten Totalgehalte an BPA wurden mit dem BPA-Gehalt im Kaltwasserextrakt (EN 645) der Papiere verglichen. Dabei kam das Analysenverfahren in Anlehnung an CEN/TS 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) zur Anwendung. Diese Messmethodik entspricht dem Analysenverfahren, das in allen RAL-Normen zur Vergabe des Umweltzeichens „Blauer Engel“ für die unterschiedlichen altpapierhaltigen Papiere vorgeschrieben ist. Für Lebensmittelkontakt-papiere werden weitere Migrationsuntersuchungen mit unterschiedlichen Lebensmittelsimulanzien durchgeführt.

Arbeitspaket 2 – Untersuchung verschiedener Altpapiersorten auf BPA

Aufgrund der Vielzahl der möglichen Anwendungen von BPA-haltigen Thermopapieren in Haushalten, Büros und Gewerbe kann BPA in geringen Konzentrationen in vielen verschiedenen Altpapiersorten enthalten sein. Im vorliegenden Projekt sollten insbesondere die Altpapiersorten

- 1.02 – Sortiertes gemischtes Altpapier,
- 1.04 – Kaufhausaltpapier,
- 1.11 – Deinkingware,
- 2.05 – Sortiertes Büroaltpapier sowie
- 2.06 – Bunte Akten

auf ihren Totalgehalt an BPA untersucht werden. Insgesamt war die Untersuchung von 20 verschiedenen Altpapierproben vorgesehen. Um mögliche Schwankungen in der BPA-Verteilung in einzelnen Altpapierballen bzw. losen Altpapierlieferungen auszugleichen, wur-

den von einzelnen AP-Bohrkernen bzw. Lieferungen loser Ware Mischproben gebildet und größere Mengen durch Desintegrieren im Technikums-Pulper homogenisiert.

Arbeitspaket 3 – Untersuchung von Abwasserproben auf BPA

Für die Abwasseruntersuchungen wurden 5 Werke mit zweistufig aerober Abwasserreinigung ausgewählt und 5 Werke, die über eine anaerob-aerobe Abwasserreinigungsanlage verfügen. In den Abwasserströmen wurden sowohl der Zulauf zur Abwasserreinigungsanlage als auch der Ablauf der ersten biologischen Reinigungsstufe (anaerob oder aerob), der Ablauf der zweiten biologischen Reinigungsstufe (immer aerob) sowie das gereinigte Abwasser (Ablauf Nachklärung) auf Bisphenol A untersucht. Die Analyse erfolgt in der unfiltrierten Probe mittels GC/MS und Festphasenextraktion auf der Grundlage der ISO/DIS 18857-2 „Water quality – Determination of selected alkylphenols – Part 2“. Um eine möglichst niedrige Bestimmungsgrenze zu erreichen, wurde mit Hilfe der Stir Bar Sorptive Extraction unter Verwendung der Gerstel-Twister-Adsorptionsröhrchen mit anschließender Thermodesorption und Kryofokussierung ein zusätzlicher Anreicherungsschritt durchgeführt. Diese Analysentechnik ist am PMV vorhanden und wurde insbesondere in dem AiF-Projekt 16552 „Reduzierung von Spurenstoffen im Abwasser von Papierfabriken“ weiter entwickelt und für einzelne Parameter angepasst.

Um auch bei diesen Untersuchungen die zufälligen Schwankungen der Messwerte möglichst auszugleichen, wurden jeweils Mischproben aus einzelnen Stichproben, die an fünf verschiedenen Tagen entnommen worden sind, untersucht.

Arbeitspaket 4 – Untersuchung von Rückständen aus der Papierherstellung

Die Analyse von Rejekten und Schlämmen auf den Gehalt an Bisphenol A erfolgte im Methanolextrakt als Bestimmung des Totalgehaltes mit Hilfe der HPLC/UV-Methode. Die Entnahmestellen für die Proben wurden individuell in den Werken mit den Verantwortlichen festgelegt. Auch für diese Bestimmungen ist die Entnahme einzelner Stichproben vorgesehen, die dann zu einer Mischprobe zusammen geführt und homogenisiert wurden. Entsprechende Erfahrungen zur repräsentativen Probenahme von Rejekten und Schlämmen liegen am PMV durch bereits abgeschlossene Projekte vor.

Durch die Analyse der Rückstände aus der Papierherstellung konnte abgeschätzt werden, inwieweit eine Anreicherung von BPA an den Feststoffen eintritt und ob die Rückstände eine wirksame Senke für die Entfrachtung der Faserstoffsuspension von BPA darstellen.

5 Probenahme und Analytik

5.1 Beprobte Werke

Die Papierfabriken, die in die Untersuchungen zum BPA-Gehalt einbezogen wurden, sind **Tab. 3** zu entnehmen.

Tab. 3: Übersicht über beprobte Papierfabriken

Werk	Papiersorte	Probenahme			
		Papier	Altpapier	Stoffproben / Rejekte	Abwasser + ARA-Schlämme
A	Graphisches Papier	x	x		
B	Graphisches Papier	x	x	x	x
C	Verpackungspapier	x			
D	Verpackungspapier	x		x	
E	Faserguss	x			
F	Hygienepapier	x		x	
G	Hygienepapier	x			
H	Hygienepapier		x		
J	Graphisches Papier		x		x
K	Verpackungspapier		x		x
L	Verpackungspapier		x		
M	Hygienepapier	x			
N	Graphisches Papier		x		x
Q	Verpackungspapier				x
R	Hygienepapier				x
S	Verpackungspapier				x
T	Verpackungspapier	x			x
U	Graphisches Papier				x
V	Graphisches Papier				x

5.2 Probenahme und Probenvorbereitung Papier- und Altpapierproben

Im vorliegenden Projekt wurden insbesondere Recyclingpapiere untersucht, da bei der Herstellung von Papieren aus Primärfasern kein Eintrag von Bisphenol A in die Papiere stattfindet. Entsprechende Voruntersuchungen am PMV haben für 3 Hygienepapierproben, 3 Proben grafischer Papiere und 2 Frischfaserkartons jeweils BPA-Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg ergeben. Sämtliche Papierproben wurden von den Papierfabriken in kommerziell verfügbaren Mengen und Abpackungen zur Verfügung gestellt. Parallel dazu wurden Angaben zur Faserstoffzusammensetzung (prozentualer Anteil der eingesetzten Altpapiersorten, ggf. Anteil zugesetzter Frischfaserstoffe) sowie zu möglichen Deinkinganlagen zur Reinigung der Fasern in der Altpapieraufbereitung in dem jeweiligen Werk gemacht.

Die untersuchten Altpapierproben (sowohl lose Ware, als auch Altpapierballen) wurden vom PMV entnommen. Die Altpapierproben stammen direkt vom Altpapierplatz der Papierfabriken. Zusätzlich wurden Proben von zwei Altpapiersortierbetrieben untersucht.

Im Falle der Beprobung von loser Ware wurden jeweils 2 Säcke mit einem Nennvolumen von 120 l entnommen. Das Material wurde im Technikumpulper am PMV aufgeschlagen, homo-

genisiert und bei Bedarf händisch zerkleinert. Die Trocknung erfolgte durch Zentrifugation und Lufttrocknung bis zur Gewichtskonstanz. Ballenware wurde mittels Altpapierbohrer beprobt (vgl. **Abb. 1**). Pro Altpapiersorte und Papierfabrik wurden von jeweils drei verschiedenen Ballen zwei Bohrkerne pro Ballen entnommen und diese im Laborpulper aufgeschlagen und homogenisiert. Die Trocknung erfolgte analog zur losen Ware.

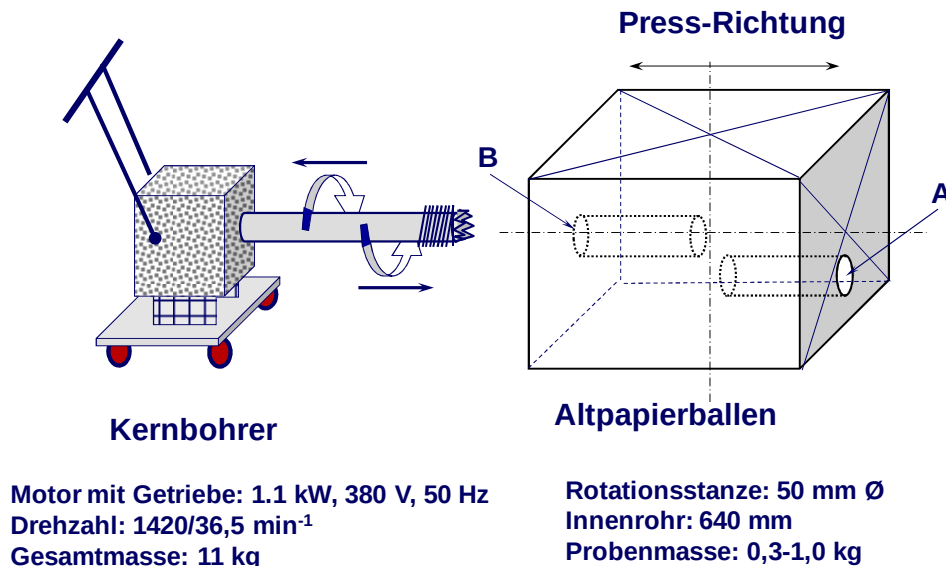


Abb. 1: Schema eines PMV-Kernbohrers zur Entnahme von Proben aus Altpapierballen

5.3 Probenahme und Probenvorbereitung Wasser- und Abwasserproben sowie Schlämme/Rejekte

Von insgesamt 10 Werken wurden auch Prozesswasser und Abwasserproben entnommen (siehe Tab. 3.). Dazu wurden jeweils repräsentative Stichproben (Probevolumen 2 l) in einem Glasgefäß entnommen und dieses bis zur Analyse im Kühlraum des PMV bei 2 °C gelagert. Die untersuchten ARA-Schlämme stammen ebenfalls aus diesen 10 Werken. Sie wurden am PMV zentrifugiert und dann bis zur Gewichtskonstanz im Standardklima getrocknet.

Die entnommenen Rejektproben umfassten sowohl Grob-, als auch Feinrejekte mit unterschiedlichem Faser- und Fremdstoffanteil. Je nach werkspezifischen Gegebenheiten wurden die untersuchten Rejekte direkt aus dem Sortieraggregat entnommen oder auch bereits mit anderen Rejektströmen vermischt. Der Trockensubstanzgehalt der Rejektproben variierte sehr stark. Die Proben (je ca. 500 g) wurden nach der Entnahme mittels Schaufel direkt in Aluminiumfolie verpackt. Zur Trocknung wurden die Rejekte im PMV offen ausgelegt und bis zur Gewichtskonstanz an der Luft getrocknet.

5.4 Probenahme und Probenvorbereitung Stoffsuspensionen

Zusätzlich zu den Faserstoffproben, den Papierproben, den Proben von Prozess- und Abwasser sowie den Rejekten wurden in einzelnen Werken auch Stoffsuspensionsproben entlang der AP-Aufbereitungsaggregate und der Papiermaschine entnommen, um ein ungefähres Bild über den Verlauf der BPA-Konzentration während des Produktionsprozesses zu bekommen. Insbesondere Adsorptionsvorgänge an Fasern und Rohrleitungen, aber auch Entwässerungsschritte, Verdünnungsschritte, Ausschleusung von Rejekten etc. können mit einer Veränderung des BPA-Gehaltes einhergehen, die in diesem Projekt zusätzlich zum ursprünglichen Versuchsplan untersucht worden sind.

Die Probenahme erfolgt mittels 500 ml- bzw. 1 l Weithalsflaschen. Die Proben wurden aus entsprechenden Entnahmestellen nach Spülen der Leitungen und der Probengefäße entnommen. In einigen Fällen (z. B. Flotationszellen) konnte die Probenahme direkt aus den Behältern erfolgen. In jedem Fall wurden die Stoffsuspensionen bis zu einer Stoffdichte von ca. 4 % 20 min zentrifugiert, die überstehende Wasserphase abdekantiert und der Feststoff auf Aluminiumfolie im Labor bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Stoffsuspensionen mit einer Stoffdichte über 4 % wurden ohne weitere Vorbehandlung auf Aluminiumfolie getrocknet.

5.5 Analytik

Für die BPA-Untersuchung der verschiedenen Papier-, Stoff- und Wasserproben wurden unterschiedliche Analysenverfahren eingesetzt. Die Methode zur routinemäßigen BPA-Analytik in Papieren kann in abgewandelter Form auch für alle anderen trockenen Proben (Altpapiere, Rejekte, Schlämme, Stoffsuspensionen nach Trocknung) eingesetzt werden. Die Spurenanalytik auf BPA in den Wasserproben erfordert eine aufwändige Probenvorbereitung und Analytanreicherung.

5.5.1 Bisphenol A-Untersuchungen in Feststoffproben

Bisphenol A lässt sich am einfachsten in (luft)trockenen Proben bestimmen. Zu diesem Zweck wurden alle feststoffhaltigen Proben (Papier- und Altpapierproben, ARA-Schlämme, Stoffsuspensionen, Rejekte,...) vor der Analyse getrocknet, wie in Kap. 4 beschrieben. Die weitere Aufarbeitung der Proben hängt dann von dem Ziel der Analyse ab. Im vorliegenden Projekt wurden drei verschiedene Extraktionen vorgenommen:

- a) Methanolextrakt; wird durchgeführt, um den maximal zu extrahierenden Anteil aus den Proben herauszulösen (entspricht Totalgehalt an BPA in der Probe),
- b) Kaltwasserextrakt nach EN 645; wird durchgeführt, um den wasserlöslichen Anteil aus den Proben herauszulösen. Der wasserlösliche Teil des BPA ist signifikant geringer als der Teil, der im Methanolextrakt nachgewiesen wird. Der Kaltwasserextrakt ist als Probenvorbereitung für die BPA-Analyse von Lebensmittelverpackungspapieren nach BfR-Empfehlung XXXVI, CEPI Guideline und auch für die Untersuchungen zum „Blauen Engel“ vorgesehen.
- c) Tenaxmigration nach DIN EN 14338; wird vor allem für Lebensmittelverpackungspapiere durchgeführt, um zu bestimmen, wie hoch der Anteil an BPA ist, der über die Dampfphase aus der Verpackung in das Lebensmittel migrieren kann.

Vor der quantitative Analyse wird das polare BPA durch Zugabe von Essigsäureanhydrid und K_2CO_3 verestert, dabei entsteht das deutlich unpolarere Diacetat, das sich sehr gut mittels GC/MS trennen und quantifizieren lässt. Um eine möglichst geringe Empfindlichkeit des Analysenverfahrens zu erreichen und auch geringe Gehalte, z. B. in den Wasserproben messen zu können, wurde im SIM gearbeitet. Als Target-Ion für die Quantifizierung diente das Ion mit der Massenzahl 213, die Ionen 228 und 312 wurden als Qualifier zur Identifizierung und Quantifizierung herangezogen. Im folgenden werden die einzelnen Schritte zur Probenvorbereitung und Analyse detailliert beschrieben.

5.5.1.1 Methodenbeschreibung Bisphenol A als Diacetat mit GC/MS – Eichreihe ohne SPE

1. Eichreihe

Stammlösung $c(BPA) = 1 \text{ mg/ml}$

100 mg BPA in 100 ml Messkolben mit Methanol auffüllen.

Standardlösung I $c(BPA) = 100 \text{ } \mu\text{g/ml}$

5 ml aus Stammlösung $c(BPA) = 1 \text{ mg/ml}$ in 50 ml Messkolben mit Methanol auffüllen

Standardlösung II $c(BPA) = 10 \text{ } \mu\text{g/ml}$

5 ml aus Standardlösung $c(BPA) = 100 \text{ } \mu\text{g/ml}$ in 50 ml Messkolben mit Methanol auffüllen

2. Festphasenextraktion mit SPE-Phenyl (Baker 7095-03, 3 ml) u. Acetylierung

Ansatz

- 10 ml Methanol in 100 ml Rundkolben vorlegen
- entsprechende Volumen aus Standardlösung 1 u. 2 je Kolben zu pipettieren (siehe unter 1. Eichreihe)
- mit 1 N NaOH pH-Wert auf 9-10 einstellen (3 Tropfen)
- Methanol mit Rotationsverdampfer entfernen

Derivatisierung

- 25 ml K_2CO_3 -Lösung (18 g/l) mit Meßzylinder abmessen
- Rückstand aus Rundkolben mit der K_2CO_3 -Lösung (in mehreren Portionen zugeben und den Kolben damit spülen) in einen 50 ml Meßkolben überführen (am Ende müssen sich genau die 25 ml aus dem Meßzylinder + Rückstand Rundkolben im Meßkolben befinden)
- Meßkolben schütteln
- 5 ml n-Hexan zusetzen
- 0,5 ml Essigsäureanhydrid zugeben und Ansätze 10 mal ausschütteln
- Meßkolben mit destilliertem Wasser auffüllen, organische Phase mit Pasteur-Pipette abnehmen und über Natriumsulfat in ein 10 ml Meßkolben filtrieren. Natriumsulfat mit n-Hexan nachwaschen, Kolben bis zur Marke auffüllen.

5.5.1.2 Methodenbeschreibung Bisphenol A – Bestimmung im KWE (DIN EN 645) mit GC/MS - Probenvorbereitung mit SPE und Acetylierung

1. Kaltwasserextrakt, Vorbereitung f. SPE

- 10 g Probe werden in einem 500 ml Erlenmeyer-Kolben mit 250 ml Reinstwasser versetzt.

- der Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen und 24 h stehen gelassen (gelegentlich schütteln)
- Filtration über Membranfilter 0,45 µm
- Filtrat mit 25 %iger H₂SO₄ auf pH 2-3 einstellen
- für Doppelbestimmung: je 100 ml mit Meßzylinder in einen Erlenmeyer-Kolben füllen

2. Festphasenextraktion mit SPE-Phenyl (Baker 7095-03, 3 ml) u. Acetylierung

SPE-Konditionierung:

- 2 ml Aceton einsaugen und ca. 5 min. einwirken lassen
- 2 mal 2 ml Methanol (darf nicht trocken laufen)
- 5 ml 0,1-n-HCl (darf nicht trocken laufen)

SPE-Probenaufgabe, Waschen, Trocknung:

- Probe in Reservoir füllen
- Trocknung der Säule im Stickstoffstrom

SPE-Eluierung:

- mit 4 x 2 ml Aceton in 50 ml Meßkolben eluieren

Eluatbehandlung:

- Aceton mit Stickstoff abblasen

Derivatisierung

- 25 ml K₂CO₃-Lösung (18g/l) zugeben und Kolben schütteln
- 5 ml n-Hexan zusetzen
- 0,5 ml Essigsäureanhydrid zugeben und Ansätze 10 mal ausschütteln
- Meßkolben mit destilliertem Wasser auffüllen, organische Phase mit Pasteur-Pipette abnehmen und über Natriumsulfat in ein 10 ml Meßkölbchen filtrieren. Natriumsulfat mit n-Hexan nachwaschen, Kolben bis zur Marke auffüllen.

5.5.1.3 Methodenbeschreibung Bisphenol A – Bestimmung in Papier und Pappe mit GC/MS - Probenvorbereitung ohne SPE mit Acetylierung

1. Methanolextrakt

- 2,5 g Probe in 100 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff einwiegen und mit Methanol bedecken
- 24 h stehen lassen, gelegentlich schütteln
- über Glasfaserfilter in einen 100 ml Rundkolben filtrieren, Erlenmeyerkolben und Probe 2 mal mit Methanol spülen.
- Methanolextrakt mit 1-n NaOH auf pH 9-10 einstellen
- Vollständiges Abdampfen des Methanols mittels Rotationsverdampfers; Temperatur des Wasserbads 40 °C

2. Acetylierung

- 25 ml K₂CO₃-Lösung (18 g/l) mit Meßzylinder abmessen
- Rückstand aus Rundkolben mit der K₂CO₃-Lösung (in mehreren Portionen zugeben und den Kolben damit spülen) in einen 50 ml Meßkolben überführen
- Meßkolben schütteln
- 5 ml n-Hexan zusetzen
- 0,5 ml Essigsäureanhydrid zugeben und Ansätze 10 mal ausschütteln

- Meßkolben mit destilliertem Wasser auffüllen, organische Phase mit Pasteur-Pipette abnehmen und über Natriumsulfat in ein 10 ml Meßkolben filtrieren. Natriumsulfat mit n-Hexan nachwaschen, Kolben bis zur Marke auffüllen.

5.5.2 Bisphenol A-Untersuchungen in Wasserproben

Für die Spurenanalytik von Bisphenol A im unteren Spurenbereich (ca. 0,05 µg/l bis 0,2 µg/l) ist im Jahr 2012 eine separate DIN-Norm für die Bestimmung in nichtfiltrierten Trink-, Grund-, Oberflächen- und Abwasserproben herausgegeben worden.²⁵ In dieser Norm ist ein Bestimmungsverfahren festgelegt worden, das auf der Festphasen-Extraktion (Solid Phase Extraction – SPE) mit anschließender GC/MS-Analytik basiert. Mittels SPE können Anreicherungsfaktoren von 1:100 bis 1:1.000 erreicht werden. Bei den Papierfabriksabwässern stören allerdings Feinstoffe, Füllstoffe, kolloidal gelöste Verbindungen, natürliche und synthetische polymere und Oligomere und eine große Zahl verschiedener gelöster organischer Stoffe die Durchführung und die Effektivität der Probenvorbereitung, da die SPE-Säulen verkleben, das SPE-Material inaktiviert wird und die Anreicherungsraten wegen der Adsorption anderer Stoffe aus dem Abwasser deutlich unterschritten werden.

Daher musste für die Untersuchung der Proben im vorliegenden Projekt auf ein anderes Verfahren der Analytanreicherung zurückgegriffen werden. Zu diesem Zweck wurde die Gerstel-Twister®-Anreicherungsmethode an einem unpolaren Adsorbens durchgeführt. Diese Anreicherungsmethode arbeitet mit einem durch die Fa. Gerstel patentierten Extraktionsmedium, das aus einem mit Polydimethylsiloxan (PDMS) ummantelten Magnetrührstäbchen besteht (Gerstel-Twister®). Durch einfaches Rühren des Stäbchens in der Abwasserprobe wird ein hoher Anreicherungsfaktor (abhängig vom Oktanol-Wasser-Koeffizient der Analyten) ohne zusätzlichen Lösemiteleinsatz oder aufwändige Probenvorbereitungsschritte erreicht. Die Methode wird in der Literatur auch als Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) bezeichnet. Im Anschluss wird das beschichtete Magnetrührstäbchen mittels Thermodesorption-GC/MS analysiert. In **Abb. 2** ist das Anreicherungsmedium sowie die Überführung des Twisters® in ein Thermodesorptionsröhrchen mit anschließender GC/MS-Analytik dargestellt. Der Anreicherungsfaktor ist bis zu 1.000fach höher als bei der Festphasenmikroextraktion und damit für die Ultraspurenanalyse bestens geeignet. Zahlreiche Applikationen zu dieser Technik sind in²⁶ nachzulesen, unter anderem auch für chlorierte Phenole, Benzole und Bisphenol A.



Abb. 2: Gerstel-Twister®, Überführung in ein Thermodesorptionsröhrchen, Analyse der Thermodesorptionsröhrchen mit Hilfe eines GC/MS mit Autosampler (Quelle: Homepage Fa. Gerstel GmbH & Co. KG, Mellinghofen)

Über die Untersuchung von Bisphenol A in Flusswasser mit Hilfe der SBSE wurde unter anderem von Nakamura et al. und von Kawaguchi et al. berichtet.^{27, 28} Im Vergleich zu der sehr erfolgreichen und unkomplizierten Anreicherung von unpolaren chemischen Verbindungen (z. B. aromatischen Kohlenwasserstoffen) mittels SBSE ist die Anreicherung von BPA mit höherem Aufwand verbunden. Das verwendete Material zur Anreicherung an den Magnet-rührstäbchen ist Polydimethylsiloxan (PDMS). Je unpolarer die Analyten, desto höher ist der theoretisch zu erreichende Anreicherungsfaktor für den Analyten an der stationären Phase (quantifizierbar über n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten). Um für BPA ausreichend niedrige Bestimmungsgrenzen (hohe Anreicherungsfaktoren) zu erreichen, muss die Hydroxylgruppe (-OH) im Bisphenol derivatisiert werden, das heißt mit einer anderen Chemikalie zu einer unpolaren Verbindung umgesetzt werden.

Für die erforderliche Derivatisierung des BPA wird den Standards jedoch Kaliumcarbonat K_2CO_3 (18 g/l) zugesetzt. Die Standards (jeweils 10 ml) wurden dann wiederum in 20 ml Headspace Vials überführt. Direkt vor Röhrbeginn wird der Lösung dann Essigsäureanhydrid zugesetzt, so dass die Veresterungsreaktion vom Bisphenol A zu Bisphenoldiacetat direkt in der Probe ablaufen kann. Untersucht wurde zunächst ein Standard mit einer Konzentration von 100 ng/l BPA in K_2CO_3 , dem 0,2 ml Essigsäureanhydrid zugesetzt wurden. Bei dieser BPA-Bestimmungsmethode ergab sich ein wesentliches Problem. Die Derivatisierung vom Bisphenol A zum Diacetat verläuft nicht in jedem Fall quantitativ. In Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (pH-Wert der Lösungen, Spuren von Verunreinigungen im TDS-GC/MS-System, weitere Matrixbestandteile im Abwasser etc.) stellt sich in der Probelösung ein Gleichgewicht zwischen dem freien Bisphenol A sowie dem Monoacetat und dem Diacetat ein (siehe **Abb. 3**). Die verwendeten Target-Ionen und Qualifier für die Auswertung mittels GC/MS waren die 213, 228 und 312. Durch den Zusatz eines pH-Puffers auf 4,8 konnte aber ein stabiles Verhältnis der drei BPA-Derivate zueinander erreicht werden, so dass die

Quantifizierung über das Bisphenoldiacetat mit guter Reproduzierbarkeit möglich war. Die untere Bestimmungsgrenze dieses Messverfahrens lag je nach Matrixbestandteilen bei 0,01 bis 0,05 µg BPA pro Liter Wasserprobe.

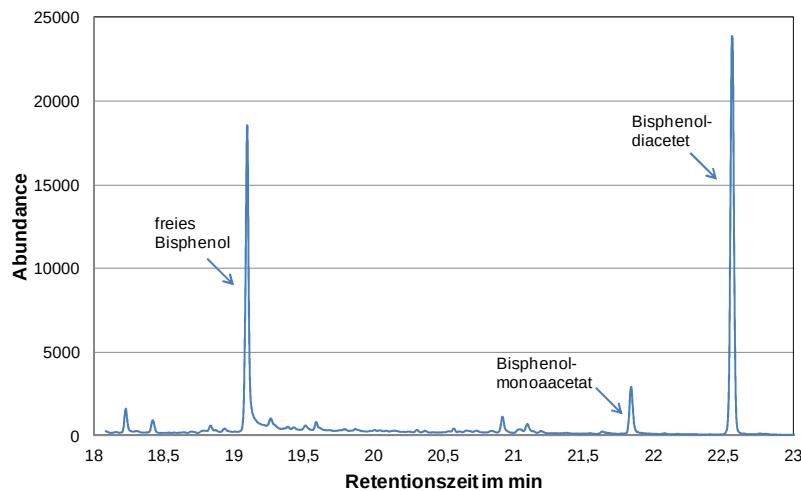


Abb. 3: Chromatogramm Bisphenol A-Analyse nach Derivatisierung mit Essigsäureanhydrid und SBSE

Die o. g. Analysenmethode wurde im Rahmen des AiF-Projekts 16552 „Reduzierung von Spurenstoffen“ getestet und weiter entwickelt.²⁹

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 BPA in altpapierhaltigen Papieren (Recyclingpapieren)

6.1.1 Tissue-Papiere

In den ersten Untersuchungen (Arbeitspaket 1) wurden verschiedene Recyclingpapiere auf ihren Gehalt an Bisphenol A untersucht. Da ein Teil des Ausschusses der Thermopapierfabriken aufgrund der intensiven Reinigungstechnologie der Altpapiere in der Hygienepapierproduktion eingesetzt wird, standen zunächst Tissue-Papierprodukte im Mittelpunkt der Untersuchungen. Die Ergebnisübersichten sind in Recyclingtoilettenpapiere sowie sonstige Tissue-Produkte aus Recyclingfasern unterteilt. Hintergrund dieser Darstellung ist, dass insbesondere die Recyclingtoilettenpapiere bezüglich ihres BPA-Gehaltes kritisch diskutiert werden, da diese Papiere nach bestimmungsgemäßem Gebrauch zerfasern und das freie Bisphenol A direkt in die Kanalisation und in die kommunalen Kläranlagen eingeleitet wird.

In den folgenden Untersuchungen wurden für die Tissue-Papiere und die Verpackungspapiere jeweils die Kaltwasserextrakte der Papiere untersucht, außerdem die Methanolextrakte und auch der Übergang in das Lebensmittelsimulanz Tenax. Die Tenax-Migration wurde bei den grafischen Papieren nicht bestimmt, da der Kontakt und der Übergang von BPA aus grafischen Papieren in zu verpackende Lebensmittel keine relevante Rolle spielt. In **Abb. 4** ist zunächst der BPA-Gehalt in 5 verschiedenen Recyclingtoilettenpapieren (aus 100 % Altpapier) dargestellt und dem BPA-Gehalt eines Frischfasertoilettenpapieres aus 100 % Zellstoff gegenübergestellt.

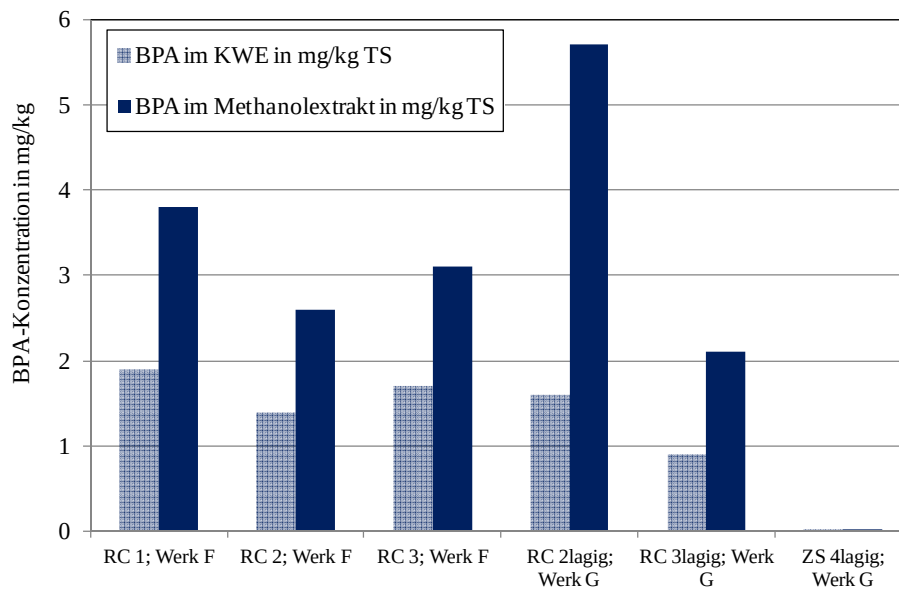


Abb. 4: BPA-Gehalte in Recyclingtoilettenpapier im Vergleich zum Toilettenpapier aus 100 % Zellstoff (ganz rechts)

Die einzelnen Analysenwerte sind im Anhang in **Tab. A. 1** enthalten. Wie den Analysenergebnissen zu entnehmen ist, liegen die BPA-Gehalte in den Kaltwasserextrakte der Recyclingtoilettenpapiere bei < 1 bis max. 2 mg/kg. Dies sind sehr geringe Werte. Allerdings sind die Kaltwasserextrakte in erster Näherung nur für den Übergang von BPA aus dem untersuchten Papier in ein wässriges oder feuchtes Lebensmittel aussagekräftig. Der Methanolextrakt des Papiers weist höhere BPA-Werte auf, da mit diesem Lösemittel wesentlich höhere Konzentrationen an Bisphenol A aus dem Papier herausgelöst werden. Der Faktor zwischen dem BPA-Gehalt im Kaltwasserextrakt und im Methanolextrakt liegt erwartungsgemäß bei ca. 2 – 5, abhängig von Papiersorte und –dicke, flächenbezogener Masse etc. Dieser Faktor hat sich in diesen Untersuchungen bestätigt, die BPA-Gehalte im Methanolextrakt liegen bei ca. 2,1 bis 5,8 mg/kg und damit im Vergleich zu den Untersuchungen von Bilitewski et al. noch relativ niedrig.^{16, 23} Auffallend ist auch, dass von keiner der einzelnen Proben auch nur ein messbarer Übergang von BPA in Tenax stattfindet ($BG = 0,02 \text{ mg/dm}^2$). Der Übergang von BPA über die Gasphase in das Lebensmittel (analog z. B. DIPN, Mineralölen, Phthalaten etc.) ist beim Bisphenol A aufgrund der geringen Flüchtigkeit und des hohen Siedepunktes nur von untergeordneter Bedeutung.

Aus dem Werk G lag auch ein Toilettenpapier vor, das ausschließlich aus Zellstoff als Faserstoff produziert wurde. Bei dieser Probe ist weder im Kaltwasser-, noch im Methanolextrakt BPA über der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens enthalten und auch ein Übergang in Tenax findet nicht statt. Die These, dass Altpapier die einzige relevante Kontaminationsmöglichkeit für BPA haltige Papiere ist, wird dadurch unterstützt.

Im folgenden wurden weitere Tissue-Papiere auf Bisphenol A untersucht. Die Ergebnisse sind in **Abb. 5** und in **Tab. A. 2** dargestellt.

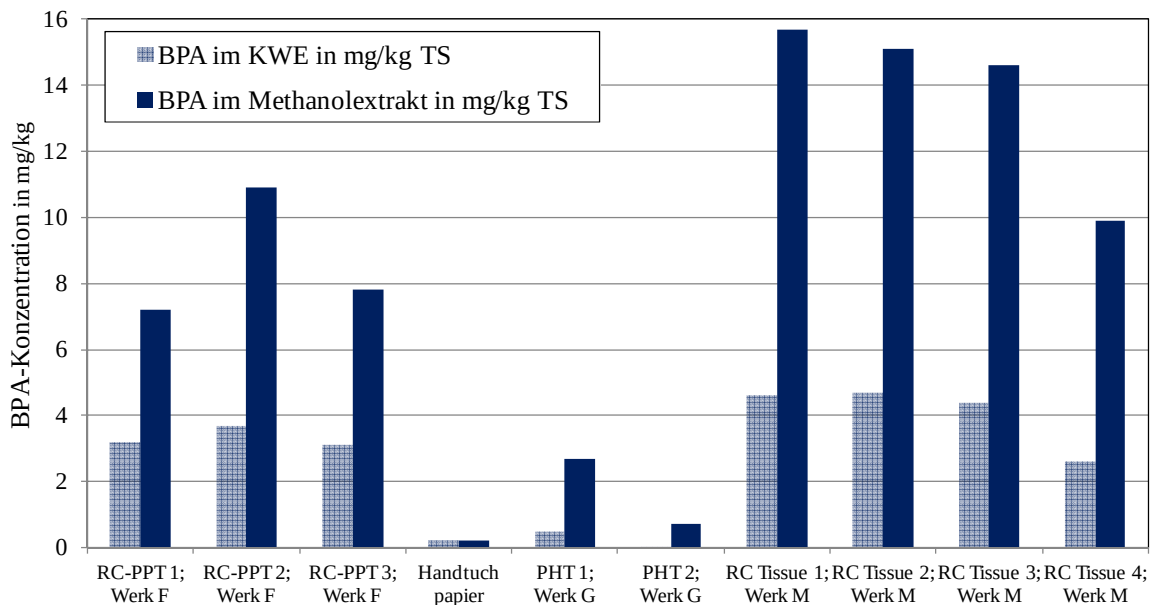


Abb. 5: BPA-Gehalte in sonstigen Tissue-Papieren (Handtuchpapier, Papiertaschentücher etc.)

In allen gemessenen Tissue-Probem ist BPA zumindest im Methanol-Extrakt in messbaren Konzentrationen enthalten. Die Total-Gehalte reichen von 0,2 mg/kg in einem industriellen Handtuchpapier bis zu knapp 16 mg/kg in den Tissue-Mustern aus Werk M. Interessant ist der nahezu konstante Gehalt an BPA im Methanol- und im KWE der Proben RC 1 bis RC 3 aus Werk M. Alle diese Proben sind an verschiedenen Tagen aus der „gleichen“ prozentualen Zusammensetzung des Altpapiers produziert worden, haben aber unterschiedliche Flächen-gewichte und Einsatzzwecke. Vergleichbar zu den RC-Toilettenpapieren ist auch hier der Unterschied zwischen den BPA-Konzentrationen im KWE und im Methanol-Extrakt. Auch hier sind die Werte für den Methanol-Extrakt um den Faktor 2 bis 4 höher als im Kaltwasser-extrakt. Einen Übergang auf das Lebensmittelsimulanz Tenax ist in keiner einzigen Probe detektiert worden.

6.1.2 Graphische Papiere

In insgesamt sechs graphischen Papieren (zwei Zeitungspapiere, überwiegend aus Altpapier; zwei Kopierpapiere aus 100 % AP sowie zwei Briefumschlag- bzw. Briefhüllenpapieren aus 100 % AP) ist ebenfalls der BPA-Gehalt im KWE und im Methanol-Extrakt ermittelt worden. Die Ergebnisse sind in **Abb. 6** und in **Tab. A. 3** zusammengefasst.

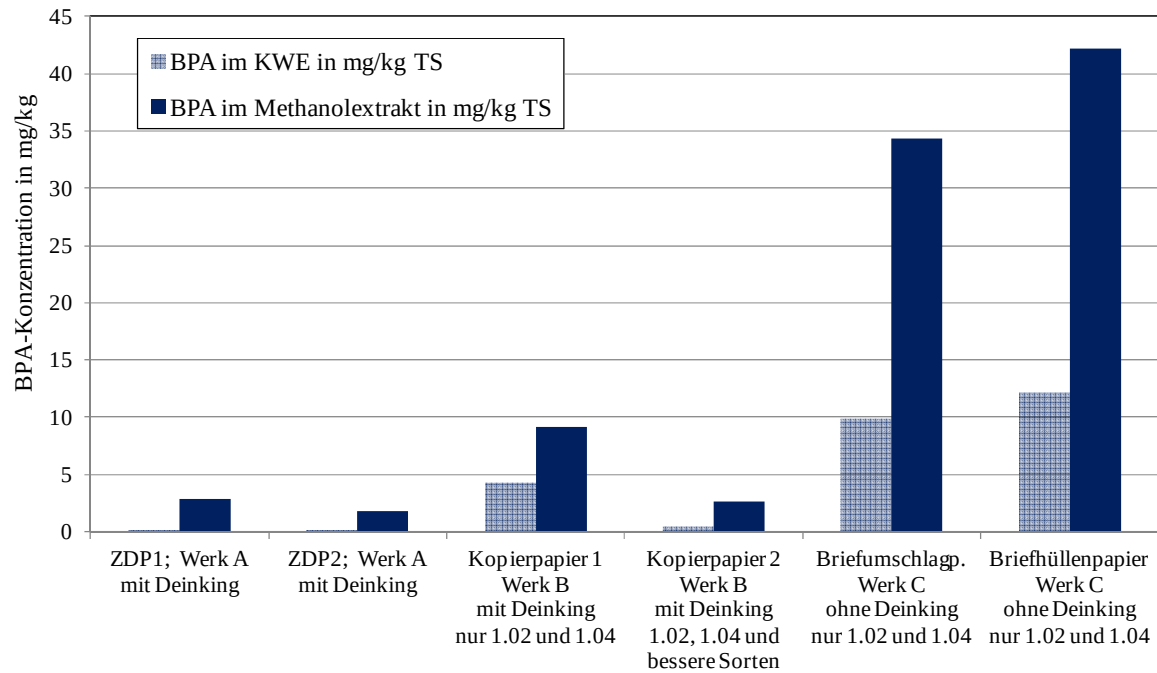


Abb. 6: BPA-Gehalte in Grahischen Papieren

Die Unterschiede in den BPA-Konzentrationen sind in Abhängigkeit von der Papiersorte, dem eingesetzten AP und der Anlagenkonfiguration in der Stoffaufbereitung sehr unterschiedlich. Während die Zeitungsdruckpapiere und das Kopierpapier aus den Werken A und B mit Flotationsdeinking geringe Gehalte an BPA aufweisen (im Methanolextrakt zwischen 2 und 9 mg/kg), sind die beiden Papiere ohne Deinkinganlage und mit einem eng geschlossenen Wasserkreislauf aus Werk C mit einem Totalgehalt von 34 bzw. 42 mg BPA/kg auffällig höher belastet. Durch den Einsatz dieser Papiere im Versandbereich ist allerdings keine Anwendung vorstellbar, bei der es zu einer Gefährdung für die menschliche Gesundheit durch den BPA-Gehalt kommen kann. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Ergebnisse der Kopierpapiere 1 und 2, die mit unterschiedlicher AP-Zusammensetzung hergestellt, aber auf der gleichen Maschine und unter identischen Bedingungen produziert wurden. Offensichtlich handelte es sich bei den eingesetzten besseren Sorten um sortenreine Altpapierfraktionen, die bis dato nicht oder nur sehr wenig mit BPA in Berührung gekommen sind.

6.1.3 Verpackungspapiere und -kartons

Aus zwei verschiedenen Werken wurden jeweils zwei unterschiedliche Wellpappenrohapiere auf ihren Gehalt an BPA im Methanolextrakt, im Kaltwasserextrakt sowie in der Tenax-Migration untersucht. Die Analysenergebnisse sind in **Abb. 7** sowie in **Tab. A. 4** dargestellt.

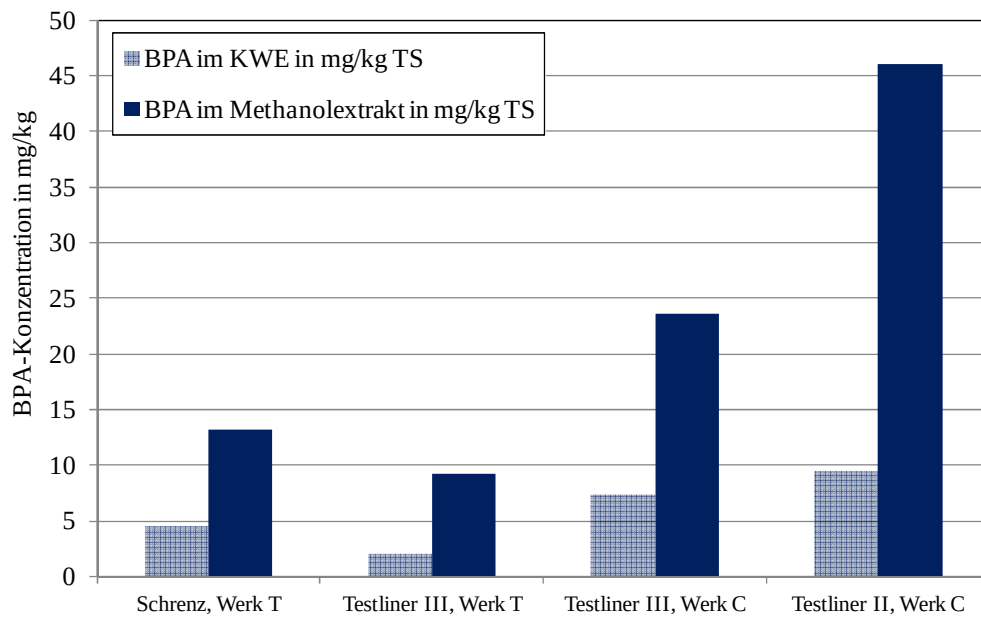


Abb. 7: BPA-Gehalte in Wellpappenrohpapieren

Die ermittelten Werte liegen im Bereich der untersuchten graphischen Papiere ohne Deinking. Mit 2 bis 9 mg BPA/kg im Kaltwasserextrakt bzw. 9 bis 46 mg/kg im Methanolextrakt liegen die BPA-Gehalte im mittleren Bereich. In keinem der Papiere ist eine messbare Tenax-Migration von Bisphenol A in das Lebensmittelsimulanz ermittelt worden. Insofern ist der Übergang des Bisphenol A über die Gasphase bei Verwendung als Lebensmittelverpackung nahezu ausgeschlossen.

Die BPA-Gehalte der Verpackungskartons und Fasergussmaterialien sind **Abb. 8** sowie **Tab. A. 5** zu entnehmen.

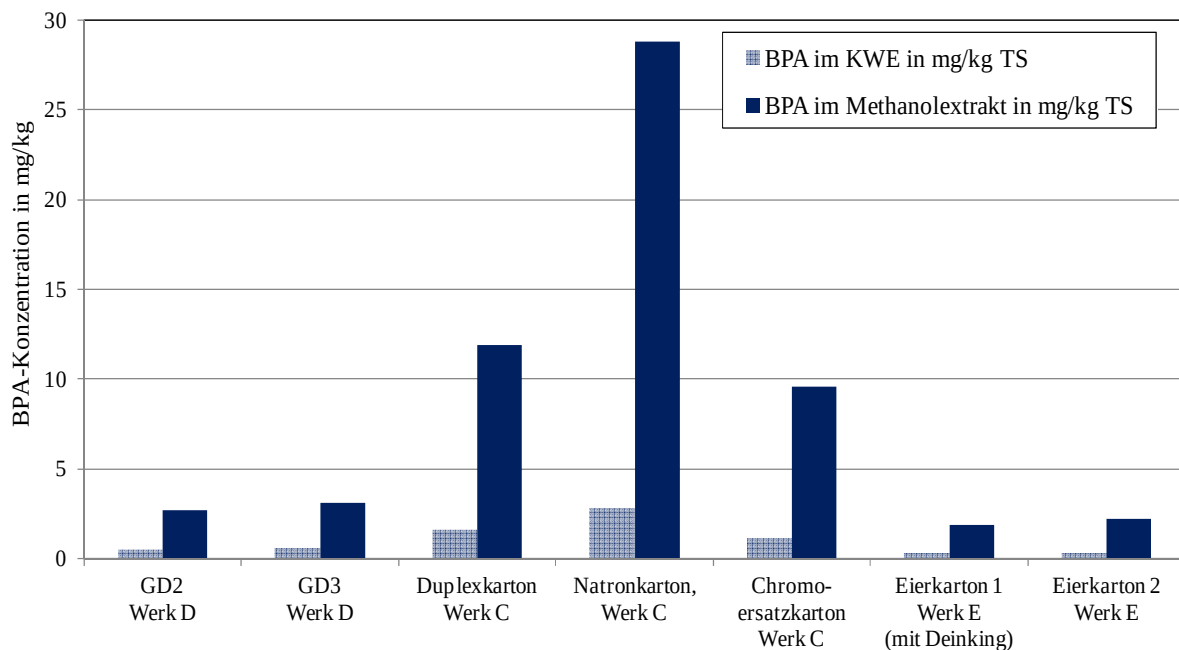


Abb. 8: BPA-Gehalte in Recyclingkartons und Fasergussmaterialien

Die BPA-Gehalte im Kaltwasserextrakt sind mit Werten < 1 mg/kg bis max. 3 mg/kg bei allen Verpackungen sehr gering. In den Lebensmittelverpackungen GD2 und GD3 aus Werk D und den Eierkartons (Faserguss) aus Werk E sind auch die Gehalte an BPA im Methanol-Extrakt mit Werten von max. 4 mg/kg auf einem sehr niedrigen Niveau. Dagegen weisen die BPA-Gehalte im Methanol-Extrakt in den Kartons aus Werk C mit ca. 10 bis 30 mg/kg deutlich höhere Werte auf, die aber insgesamt auf dem Niveau anderer Recyclingpapiere liegt. Die Unterschiede in den BPA-Werten des Methanol- und des Kaltwasserextraktes sind bei den Kartons teilweise deutlich höher als bei den anderen Papieren. So sind die Gehalte im Methanolextrakt teilweise um einen Faktor von 9 höher als die Werte im KWE. In Tenax konnte auch hier bei keiner einzigen Probe Bisphenol A nach einer Lagerung über 10 Tage bei 40 °C nachgewiesen werden.

6.2 BPA in verschiedenen Altpapiersorten

Die nahezu einzige relevante Eintragsquelle für Bisphenol A in den Prozess der Papierherstellung ist das eingesetzte Altpapier. Aus diesem Grund sollte in diesem Projekt ein besonderer Augenmerk auf die BPA-Gehalte in den eingesetzten Altpapiersorten gelegt werden. Wenn signifikante Unterschiede in den BPA-Konzentrationen einzelner AP-Sorten bestehen sollten, wäre hier ein wesentlicher Ansatzpunkt, um durch gezielten AP-Auswahl den BPA-Eintrag in den Papierherstellungsprozess zu minimieren. Für die BPA-Untersuchungen wurden die AP-Sorten ausgewählt, die bei der Herstellung von Papieren und Karton in Deutschland mengenmäßig die größte Rolle spielen. Außerdem wurden diejenigen AP-Sorten analysiert, die von den Lieferanten der Papierproben als eingesetzte AP-Sorte angegeben wurden. Anhand von Stichproben sollte außerdem geklärt werden, ob es signifikante Unterschiede zwischen loser Ware und Ballenware gibt und ob AP-Ballen der gleichen Sorte vom gleichen Lieferanten gravierende Differenzen im BPA-Gehalt aufweisen.

Dadurch resultierte folgende Zusammenstellung der zu untersuchenden AP-Sorten:

- 6 Proben AP 1.02 Sortiertes gemischtes Altpapier (lose Ware, Ballenware, verschiedene Einzelballen, Herkunft: 5 verschiedene Papierfabriken),
- 5 Proben AP 1.04 Kaufhausaltpapier (lose Ware, Ballenware, verschiedene Einzelballen, Herkunft: 4 verschiedene Papierfabriken),
- 4 Proben AP 1.11 Deinkingware (Ballenware, jeweils 2 verschiedene Einzelballen in 2 verschiedenen Papierfabriken),
- 2 Proben AP 2.05 Büropapiere, sortiert (jeweils ein Ballen von 2 verschiedenen Sortierbetrieben),
- 2 Proben AP 2.06 Bunte Akten (jeweils ein Ballen von 2 verschiedenen Sortierbetrieben),
- 2 Proben AP 4.03 Gebrauchte Wellpappen Kraft II, Schichten aus Test- oder Kraftliner, mind. eine Schicht aus Kraftliner (2 Ballen einer Papierfabrik).

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind **Abb. 9** sowie **Tab. A. 6** zu entnehmen.

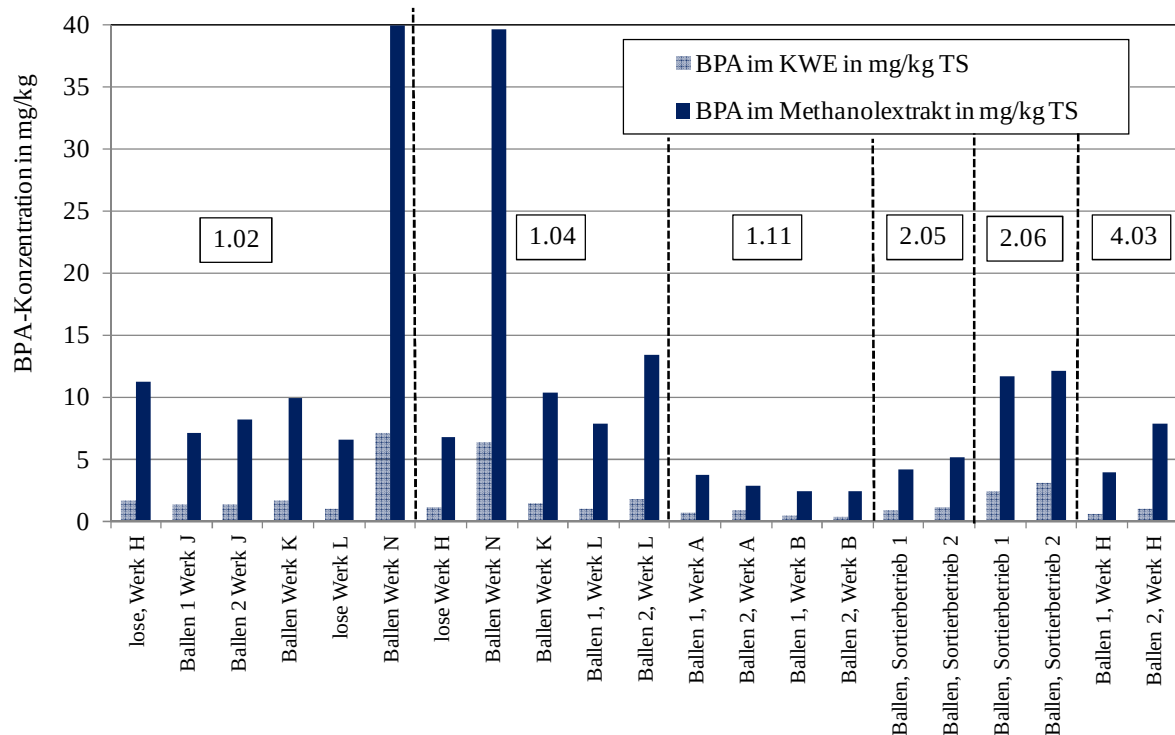


Abb. 9: BPA-Gehalte in verschiedenen Altpapiersorten

In Auswertung der BPA-Untersuchungen in den Altpapierproben (zunächst nur im Methanolextrakt) lassen sich folgende Schlussfolgerungen formulieren:

- Die beiden AP-Ballen, die im Werk N genommen wurden, weisen mit Werten von ca. 40 mg/kg mit Abstand die höchsten BPA-Gehalte auf. Dabei gehören die beiden Ballen zu zwei verschiedenen AP-Sorten (1.02 und 1.04), stammen aber von dem gleichen Altpapiersortierbetrieb. Werte von ca. 40 mg/kg sind auch im fertigen Recyclingpapier ermittelt worden, hier insbesondere bei den graphischen Papieren und bei den Wellpappenrohpa-pieren, die jeweils ohne Deinkinganlagen arbeiten.
- Beim Vergleich der BPA-Gehalte in den unterschiedlichen AP-Sorten fällt auf, dass die 4 Proben der AP-Sorte 1.11 (Deinkingware) mit Werten zwischen 2 und 4 mg/kg nur geringe Spuren an BPA enthalten. Dies ist durchaus plausibel, da Deinkingware zum großen Teil aus Zeitungen und Zeitschriften zusammengesetzt ist, die relativ sortenrein beim Verbraucher oder als Produktionsrückstände bzw. Rückläufer erfasst werden und nur gering mit Thermopapieren in Kontakt gekommen sein sollten. Allerdings reichen die wenigen orientierenden Untersuchungen im vorliegenden Projekt nicht aus, um die geringere BPA-Belastung der AP-Sorte 1.11 mit statistischer Sicherheit zu belegen.
- Die BPA-Konzentrationen der anderen AP-Sorten liegen auf vergleichbarem Niveau zwischen 4 und 14 mg/kg und damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die weniger und mittel belasteten untersuchten Recyclingpapiere und -Kartonagen.
- Zwischen loser Ware und Ballenware ist kein signifikanter Unterschied im BPA-Gehalt feststellbar.
- Offensichtlich ist die BPA-Konzentration im AP vor allem davon abhängig, inwieweit beim AP-Sortierbetrieb Ausschuss aus der Produktion von Thermopapieren oder mit Thermopapieren angereicherte Fraktionen verarbeitet werden. Die daraus hergestellten AP-Sorten weisen in diesen Fällen relativ hohe Konzentrationen auf, während in den an-

deren AP-Ballen eine geringe Grundbelastung durch BPA durch die weite Verbreitung geringer Mengen an BPA-haltigen Papieren im AP auftritt.

6.3 BPA im Abwasser

Im Arbeitspaket 3 (vgl. Arbeitsplan im Kap. 4) sollten in 10 verschiedenen Werken BPA-Analysen im Zulauf und im Ablauf der ARA durchgeführt werden, um einerseits die Abreicherung an Bisphenol A während der Abwasserreinigung bewerten zu können und andererseits Erkenntnisse über den BPA-Gehalt im gereinigten Abwasser zu bekommen. Letzteres ist insbesondere von Bedeutung, um den guten chemischen Zustand des Abwassers bei der Einleitung in das Oberflächengewässer bewerten zu können. Da Bisphenol A als endokrin wirksame Substanz gilt, sollte es nur in Spurenkonzentrationen "nahe 0" in die Oberflächengewässer eingeleitet werden.

Da bei der aeroben Abwasserreinigung andere Effekte erwartet werden als bei der anaeroben Abwasserreinigung, werden diese beiden gängigen Abwasserreinigungstechnologien separat ausgewertet. Zusätzlich zu den geplanten Untersuchungen des Zu- und des Ablaufes der ARA sind weitere Analysen auf Bisphenol nach der Anaerobstufe und nach der Aerobstufe durchgeführt worden. Auf dieser Grundlage kann der Verlauf der BPA-Reduzierung besser nachvollzogen werden.

6.3.1 Werke mit anaerob-aerober Abwasserreinigung

In 5 ARAs mit einer zweistufigen biologischen Abwasserbehandlung aus anaerober Reinigung, gefolgt von einer aeroben Reinigungsstufe sind jeweils folgende Proben entnommen worden:

- Zulauf ARA
- Ablauf Anaerobstufe
- Ablauf Aerobstufe
- Ablauf Nachklärung.

Die Analysenergebnisse sind in **Abb. 10** graphisch dargestellt. Die entsprechenden Messwerte sind im Anhang in **Tab. A.7** enthalten.

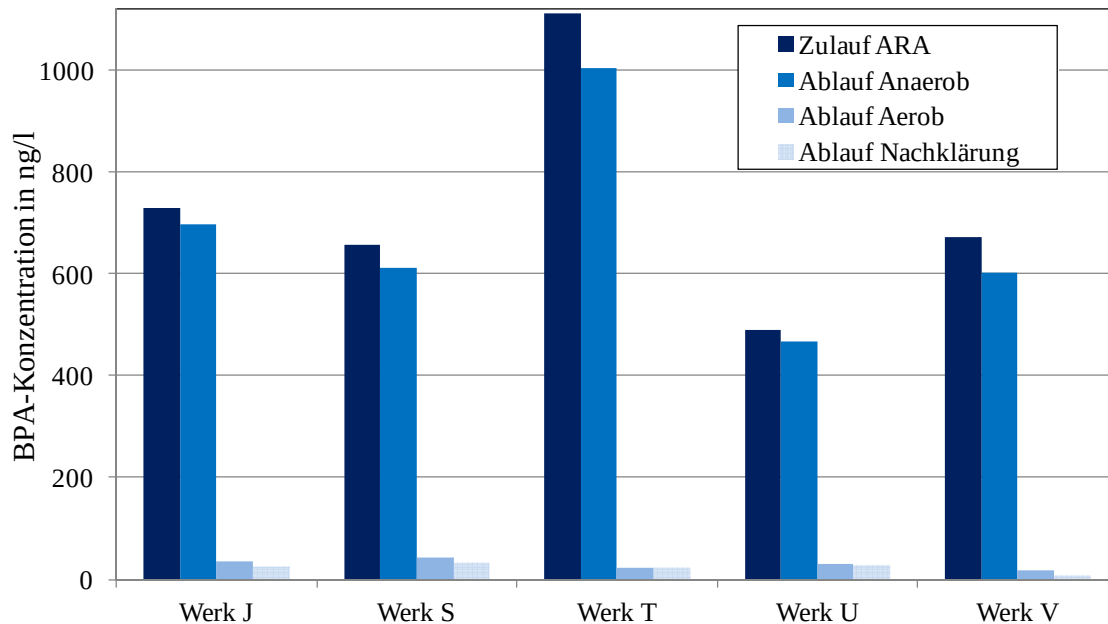


Abb. 10: Verlauf der BPA-Konzentrationen in der anaerob-aeroben Abwasserreinigung

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass im Zulauf aller Abwasserreinigungsanlagen mit Werten zwischen 500 und 1.100 ng BPA pro Liter Wasser nicht unerhebliche Mengen an BPA im enthalten sind. Dabei erklären sich die Differenzen durch die unterschiedliche AP-Zusammensetzung, die Technologie der Altpapieraufbereitung, die verschiedenen Papiersorten, unterschiedliches Prozesswassermanagement und viele andere Faktoren.

In allen untersuchten Werken verringert sich der BPA-Gehalt in der anaeroben Abwasserreinigung (IC- sowie UASB-Reaktoren) nur unwesentlich. Die Entfrachtungsrates bezogen auf die BPA-Konzentration im Abwasser beträgt 5-10 %. Diese Ergebnisse sind vergleichbar zu den Reduzierungen des BPA-Gehaltes in kommunalen Kläranlagen, wie im Kap. 2 beschrieben. Dabei ist aus diesen Ergebnissen zunächst nicht ersichtlich, ob das BPA in der Anaerobstufe biochemisch abgebaut oder an den Schlamm adsorbiert wird. Bilanzierungsuntersuchungen konnten leider im Rahmen des vorliegenden Projektes nicht durchgeführt werden, nach Auswertung der Literatur kann aber davon ausgegangen werden, dass Bisphenol A in erster Linie durch Adsorption an die Oberfläche des Schlamms dem Abwasserstrom entzogen wird.^{16, 17, 18}

Bei der aeroben Abwasserreinigung dagegen ist ein signifikanter biochemischer Abbau der BPA-Moleküle zu erwarten. Die Untersuchungsergebnisse belegen dieses bereits in der kommunalen Abwassereinigung gewonnene Erkenntnis auch für die Papierfabriksabwässer. Das aus der Anaerobstufe ablaufende Abwasser wird in der Belebungsstufe um 93-98 % BPA entfrachtet. Die verbleibende BPA-Konzentration im Ablauf der Aerobstufe ist in den 5 untersuchten ARAs mit 18 - 42 ng/l sehr gering. Durch die Nachklärung findet ggf. noch eine sehr geringe weitere Abnahme der BPA-Konzentration statt, die allerdings im Bereich der Messunsicherheit des Bestimmungsverfahrens liegt. Die Gesamteliminationsrate für BPA im Abwasser liegt in allen untersuchten ARAs dieser Anlagenkonfiguration bei mehr als 94 %.

Im Ablauf der Nachklärung liegen die BPA-Konzentrationen mit Werten von < 15 bis 33 ng/l auf einem sehr geringen Niveau. Vergleicht man diese Analysenwerte mit den BPA-Konzentrationen, die aktuell in den deutschen Fließgewässern gemessen werden (vgl. Kap.

2.2), ergeben sich keine erhöhten BPA-Gehalte durch die Einleitung der gereinigten Papierfabriksabwässer in die Oberflächengewässer. Die in Kap. 2.2 exemplarisch dargelegten ökotoxikologischen Daten und Wirkkonzentrationen aus dem Risk Assessment Report für Bisphenol A werden teilweise um zwei Zehnerpotenzen unterschritten.

6.3.2 Werke mit aerob-aerober Abwasserreinigung

In 5 anderen ARAs mit einer zweistufigen aeroben Abwasserbehandlung sind jeweils folgende Proben entnommen worden:

- Zulauf ARA
- Ablauf erste Aerobstufe
- Ablauf zweite Aerobstufe
- Ablauf Nachklärung.

Die Analysenergebnisse sind in **Abb. 11** graphisch dargestellt. Die entsprechenden Messwerte sind im Anhang in **Tab. A.8** enthalten.

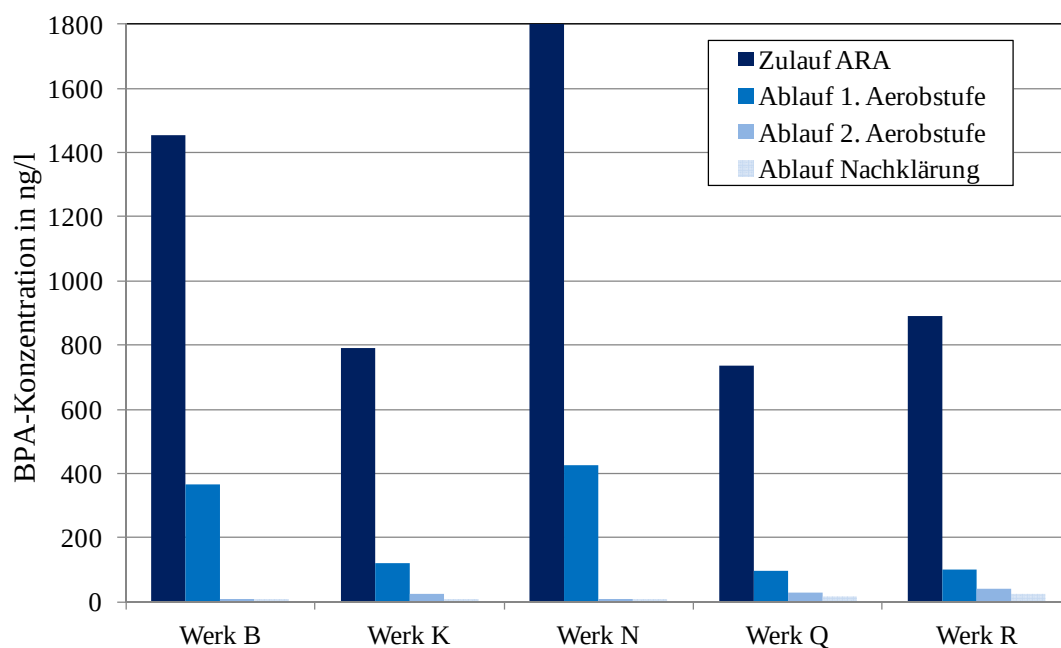


Abb. 11: Verlauf der BPA-Konzentrationen in der zweistufig aeroben Abwasserreinigung

Auch im Zulauf der hier untersuchten Abwasserreinigungsanlagen ist Bisphenol A mit Werten zwischen 750 und 1.800 ng BPA pro Liter Wasser in nicht unerheblichen Mengen enthalten. Im Unterschied zu den ARAs mit anaerob-aerober biologischer Behandlung ist bei den zweistufig aeroben ARAs bereits in der ersten Abwasserreinigungsstufe eine signifikante Reduzierung des BPA-Gehaltes um 75 - 88 % durch den aeroben Abbau zu verzeichnen. In der zweiten Aerobstufe verringert sich der Gehalt an Bisphenol A weiter, so dass die verbleibenden BPA-Konzentrationen im Ablauf der 2. Aerobstufe nur noch bei < 15 ng/l bis 41 ng/l liegen. Im Ablauf der Nachklärung ist BPA in 3 von 5 untersuchten ARAs nicht mehr in messbaren Konzentrationen enthalten (< 15 ng/l) und auch die beiden anderen gereinigten Abwässer enthalten kaum höhere Messwerte (18 und 24 ng/l). Die Gesamteliminationsraten liegen in allen 5 untersuchten ARAs bei über 97 %.

6.4 BPA in Schlämmen der Abwasserreinigung

6.4.1 Schlämme aus anaerob-aerober Abwasserreinigung

Das Arbeitspaket 4 beinhaltete die Untersuchung von Schlämmen und Rejekten auf BPA, um zu klären, inwieweit die Rückstände als Senken für BPA im Recyclingkreislauf wirken. Das betrifft sowohl Rejekte aus der Altpapieraufbereitung als auch die Schlämme aus der Abwasserreinigung. Im Anschluss an die Abwasseruntersuchungen in Kap. 6.3 sollen zunächst die Schlämme aus der Abwasserreinigung betrachtet werden. In **Tab. 4** sind die Konzentrationen an Bisphenol A im Abwasser (Zulauf ARA und Ablauf Nachklärung) den Konzentrationen der jeweiligen Schlämme gegenübergestellt.

Tab. 4: Bisphenol A - Konzentration in Schlämmen der anaerob-aeroben Abwasserreinigung

Werk	BPA im Zulauf zur ARA in ng/l	BPA im Anaerob- schlamm in mg/kg TS	BPA im Beleb- schlamm in mg/kg TS	BPA im Ablauf Nachklärung in ng/l
J	730	37	50	26
S	658	16	39	33
T	1 113	40	58	22
U	491	12	27	28
V	673	16	41	< 15

Wie der Übersicht zu entnehmen ist, gibt es eine Korrelation zwischen dem BPA-Gehalt im Zulauf zur ARA und dem BPA-Gehalt im Anaerobschlamm in der ersten biologischen Abwasserreinigungsstufe. Je höher die BPA-Konzentration im biologisch zu reinigenden Abwasser, desto höher ist auch die Konzentration des Schlammes. Allerdings sind die BPA-Konzentrationen im Anaerobschlamm (bezogen auf die Trockenmasse) mit Werten von 12 bis 40 mg/kg (gemessen im Methanolextrakt des trockenen Schlammes) nicht auffällig hoch. Im Vergleich zu den Konzentrationen im Papier ist die Konzentration im Anaerobschlamm nicht wesentlich höher als die mittleren bis höheren Gehalte im fertigen Papier. Da die BPA-Konzentration im Abwasser in der anaeroben Abwasserreinigung auch nicht wesentlich reduziert wird (vgl. Abb. 10), ist auch kein höherer Austrag an BPA aus dem Abwasser in/an den Schlamm zu erwarten. Dennoch zeigen die Messwerte für die BPA-Konzentration im Anaerob-Schlamm, dass eine nennenswerte Adsorption von BPA an den Schlamm stattfindet, der maßgeblich für die geringe Reduzierung des BPA im Abwasser in der anaeroben Abwasserreinigungsstufe sein dürfte.

Die BPA-Konzentrationen im Belebtschlamm sind nur unwesentlich höher als die im Anaerobschlamm. Auch hier ist eine Korrelation zwischen den BPA-Konzentrationen im Abwasser und der BPA-Konzentration im Belebtschlamm erkennbar. Allerdings ist die BPA-Reduzierung im Abwasser in der Aerobstufe wesentlich höher (vgl. Abb. 10). Während in der Anaerobstufe nur ca. 20 - 100 ng BPA pro Liter Abwasser abgebaut werden, sind es in der Aerobstufe ca. 400 – 1.000 ng BPA pro Liter. Auch unter Berücksichtigung der hydraulischen Verweilzeiten und Durchflussgeschwindigkeiten und -volumina ist die Reduzierung in der aeroben Abwasserreinigungsstufe deutlich höher, die Konzentrationen im Belebtschlamm

dagegen nicht. Dies spricht eindeutig dafür, dass in der aeroben Abwasserreinigung die Adsorption an den Schlamm nicht den überwiegenden Prozess der BPA-Reduzierung darstellt, sondern dass tatsächlich ein biochemischer Abbau des Bisphenol A stattfindet. Auch die Konzentrationen des BPA im Belebtschlamm sind nicht höher als in vielen Papieren auf Altpapierbasis.

6.4.2 Schlämme aus zweistufig aerober Abwasserreinigung

Die Konzentrationen an BPA in den Schlämmen der zweistufig aeroben Abwasserreinigung sind in **Tab. 5** dargestellt.

Tab. 5: Bisphenol A - Gehalte in Schlämmen der zweistufig aeroben Abwasserreinigung

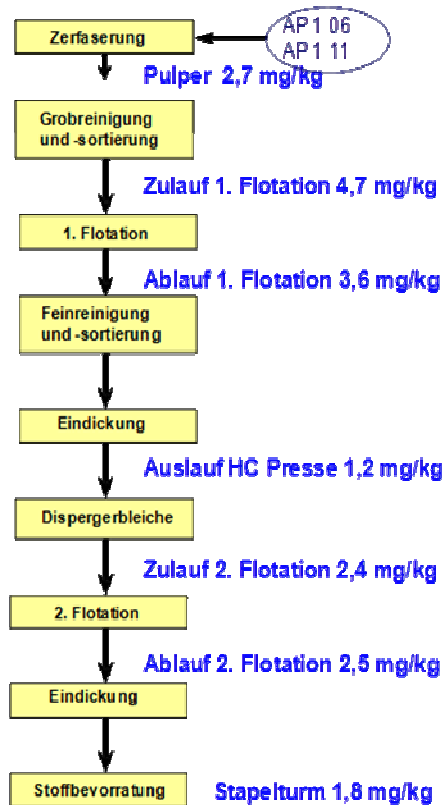
Werk	BPA im Zulauf zur ARA in ng/l	BPA im Belebtschlamm 1 in mg/kg TS	BPA im Belebtschlamm 2 in mg/kg TS	BPA im Ablauf Nachklärung in ng/l
B	1.455	137	11	< 15
K	789	28	0,5	< 15
N	1.812	89	3,5	< 15
Q	734	67	22	18
R	889	102	53	24

Im Vergleich zu den Konzentrationen im Anaerobschlamm sind die Gehalte an BPA im Belebtschlamm 1 um den Faktor 2 bis 3 höher, allerdings sind auch einige Zulauf-Werte im Abwasser höher. Außerdem ist in der zweistufig aeroben Abwasserreinigung die erste biologische Reinigungsstufe mit einer wesentlich höheren BPA-Reduzierung verbunden (vgl. Abb. 11). Die BPA-Elimination in der ersten aeroben Reinigungsstufe beträgt in den untersuchten Werken ca. 650 bis 1.400 ng/l BPA im Vergleich 20 - 100 ng/l BPA-Reduzierung in der Anaerobstufe. Die BPA-Elimination in der ersten Aerobstufe ist demzufolge maßgeblich auf die biochemische Umsetzung des Bisphenol A zurückzuführen. In der zweiten Aerobstufe ist die BPA-Reduzierung mit 60 - 400 ng/l deutlich geringer als in der ersten Aerobstufe. Auch die BPA-Konzentrationen sind im Belebtschlamm 2 wesentlich geringer als im Belebtschlamm 1. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Konzentrationen im Abwasser und in den Belebtschlämmen ist nicht erkennbar. Dies erklärt sich durch die verschiedenen anderen Einflussfaktoren und verfahrenstechnischen Kenngrößen. Dennoch kann die Konzentration im Belebtschlamm 1 mit Konzentrationen zwischen 28 und 137 ng/kg und im Belebtschlamm 2 mit Werten zwischen 0,5 und 53 mg/kg als Anhaltspunkt für eine Bewertung des BPA-Gehaltes in der aeroben Abwasserreinigung von Papierfabriksabwässern angesehen werden.

6.5 **BPA im Prozess der AP-Aufbereitung und Papierherstellung**

Zusätzlich zu der Untersuchung der Rejekte, wie in Arbeitspaket 4 vorgesehen, sind im vorliegenden Projekt Stoffproben aus der AP-Aufbereitung und Papierherstellung gezogen worden, um Veränderungen im BPA-Gehalt innerhalb der Produktion erkennen und bewerten zu können. Zunächst sollen die Ergebnisse einer umfassenden Probenahme und Analyse von Stoffproben aus der Herstellung grafischer Papiere (Teilstrom) mit einer zweistufigen Flotati-

on diskutiert werden. In diesem Teilstrom wurde eine Mischung aus der AP-Sorte 1.06 (Unverkaufte Illustrierte, mit oder ohne Kleberücken) und 1.11 (Deinkingware) verarbeitet. Die Probenahmen wurden zeitlich in Anlehnung an den Durchlauf des Stoffes in der AP-Aufbereitung durchgeführt. Relevante Probenahmestellen und die dazugehörigen BPA-Konzentrationen sind aus **Abb. 12** ersichtlich.



Weitere Proben:

- PM Einlauf Refiner	2,1 mg/kg BPA
- PM Filtrerrückstand	1,3 mg/kg BPA
- PM Minisorter HC 3. Stufe	2,3 mg/kg BPA
- PM VTP	1,0 mg/kg BPA
- PM Nach Trocknung	1,2 mg/kg BPA

Abb. 12: BPA-Konzentrationen in der AP-Aufbereitung (links) und Papierherstellung (rechts) eines Werkes zur Herstellung graphischer Papiere (Auswahl)

Die Messwerte sind nicht in jedem Fall eindeutig zu interpretieren, da die Stoff- und Prozesswasserströme sehr komplex sind und nicht an allen relevanten Stellen die Möglichkeit zur Probenahme bestand. Die auf der linken Seite der Abb. 12 dargestellten BPA-Gehalte beziehen sich auf die AP-Aufbereitung eines Teilstromes, der dann in die Papierherstellung (Messwerte der PM auf der rechten Seite der Abbildung) zu ca. einem Drittel eingegangen ist. Alle in Abb. 12 dargestellten BPA-Konzentrationen sind im Methanolextrakt der Stoffproben (ggf. nach Zentrifugation und Lufttrocknung der Proben) gemessen worden (Totalgehalte). Die Probe, die im Ablauf des Pulpers entnommen wurde, zeigte mit einer BPA-Konzentration von 2,7 mg/kg eine sehr geringe BPA-Belastung, die sich aus den eingesetzten BPA-armen Altpapiersorten erklären lässt. Im Zulauf zur ersten Flotation wurde eine BPA-Konzentration von 4,7 mg/kg ermittelt, im Ablauf der ersten Flotation ein BPA-Gehalt von 3,6 mg/kg. Dies entspricht einer BPA-Reduzierung von ca. 23 %. Bisphenol A ist durch seine zwei OH-Gruppen im Molekül eine vergleichsweise polare und hydrophile Verbindung, die unter den Bedingungen der Flotation als einzelnes Molekül nur schlecht deinkbar sein sollte. Allerdings kann BPA durch Adsorption an der Oberfläche von Faserstoffen oder durch Reaktion mit verschiedenen Additiven auch mit den hydrophoben Luftblasen im Flotationsprozess ausgetragen werden. Im weiteren Verlauf der AP-Aufbereitung ist eine geringfügige Reduzierung des BPA-Gehaltes nach der Eindickung festzustellen. Dies ist insofern plausibel, als ein Teil des BPA an der Oberfläche von Feinstoffen oder als freie Moleküle bei der Eindickung mit dem

Prozesswasser ausgetragen werden kann. Im weiteren Verlauf wurden Zulauf und Ablauf der 2. Flotation untersucht. Dabei wurde mit Werten von 2,4 bzw. 2,5 mg/kg keine weitere Reduzierung des BPA festgestellt, während die Konzentration im Stapelturm nach einer weiteren Eindickerstufe etwas geringer ist. Allerdings darf die Aussagefähigkeit der Untersuchungsergebnisse nicht überschätzt werden, da im vorliegenden Projekt nur Stichprobenuntersuchungen durchgeführt werden konnten und die AP-Stoffsuspensionen bedingt durch die unterschiedlichen BPA-Gehalte im Faserstoff zeitlich keine konstante Zusammensetzung aufweisen. Aus den Untersuchungsergebnissen kann aber geschlussfolgert werden, dass im Rahmen der AP-Aufbereitung selbst mit zweistufiger Flotation nur in sehr geringem Umfang eine Abreicherung des BPA aus dem Faserstoff stattfindet. Ein geringer Teil des BPA wird durch Entwässerungsprozesse und auch durch Flotationsprozesse in das Prozesswasser eingetragen, wo es im Zulauf zur ARA in signifikanten Konzentrationen messbar ist. Um belastbarere Aussagen zum Verlauf des BPA-Gehaltes in der AP-Aufbereitung zu bekommen, müsste der Untersuchungsumfang deutlich erweitert werden.

Die Proben, die im gleichen Werk an der Papiermaschine entnommen worden sind, zeigen, dass im Prozess der Papierherstellung keine signifikante Änderung des BPA-Gehaltes erfolgt. Sämtliche BPA-Konzentrationen zwischen Einlauf Refiner und Papier nach Trocknung (vgl. Abb. 12, rechte Seite) liegen zwischen 1,0 und 2,3 mg BPA pro kg Trockensubstanz. Diese Messwerte liegen im Bereich der Messunsicherheit des Bestimmungsverfahrens einschl. Probenvorbereitung. Außerdem sind auch hier geringfügige Schwankungen durch die AP-Zusammensetzung zu berücksichtigen. Die mechanischen Prozesse der Papierherstellung weisen nur wenig Potential zur Entfrachtung der Papierbahn auf. Insbesondere die Trocknung, die z. B. im Fall von Mineralölen, Phthalaten, DIPN und anderen flüchtigen Stoffen eine nennenswerte Senke zur Abreicherung von Kontaminanten darstellt, hat für den BPA-Gehalt aufgrund der chemisch-physikalischen Eigenschaften keine Auswirkung.

Eine weitere Untersuchungsserie zum Verlauf der BPA-Konzentrationen im Prozess der AP-Aufbereitung und Papierherstellung wurde in einem Werk zur Herstellung von Wellpappenrohropapieren durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse sind Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 6: Verlauf des BPA-Gehaltes in Proben eines Wellpappenrohropapier-Werkes

Probenbezeichnung	Gehalt BPA in mg/kg TS
Einlauf Schlitzsortierung	20,0
Gutstoff Schlitzsortierung Langfaser	20,7
Gutstoff Schlitzsortierung Kurzfaser	20,3
Rejekt Schlitzsortierung	51,9
Zulauf Cleaner	19,4
Zulauf Lochsortierung	19,8
Papier VTP	15,9
Papier nach Trocknung	18,0
Papierprobe 1	14,5
Papierprobe 2	16,0

Die Ergebnisse der Messungen belegen, dass sich der BPA-Gehalt im Faserstoff zwischen dem Einlauf Schlitzsortierung (20 mg/kg BPA) bis zum fertigen Papier (16 bzw. 14,5 mg/kg BPA) nur unwesentlich unterscheidet. Bei einem kurzzeitigen Stillstand der Maschine konnten die beiden Proben "Papier VTP" und "Papier nach Trocknung" entnommen werden. Die beiden Papierproben 1 und 2 sind zwei verschiedenen direkt nacheinander produzierten Tambouren entnommen worden. Zusätzlich zum "Einlauf Schlitzsortierung" sind die beiden Proben "Gutstoff Schlitzsortierung Langfaser" und "Gutstoff Schlitzsortierung Kurzfaser" untersucht worden. Alle drei Proben weisen einen identischen BPA-Gehalt von 20 mg/kg auf. Eine Anreicherung in einer der Fraktionen ist nicht nachweisbar. Im Rejekt der Schlitzsortierung ist zur gleichen Probenahmezeit eine BPA-Konzentration von 52 mg/kg ermittelt worden. Dieser Messwert zeigt, dass das Rejekt zwar einen etwas höheren BPA-Gehalt als die Gutstoffe der Sortierung aufweist, der Anreicherungsfaktor ist aber mit ca. 2-3 relativ niedrig.

Eine abschließende Untersuchung zu BPA-Konzentrationen in den Rejekten der Papierfabriken wurde in einer Tissue-Fabrik durchgeführt. Das Blockschaltbild der Produktion ist aus **Abb. 13** ersichtlich.

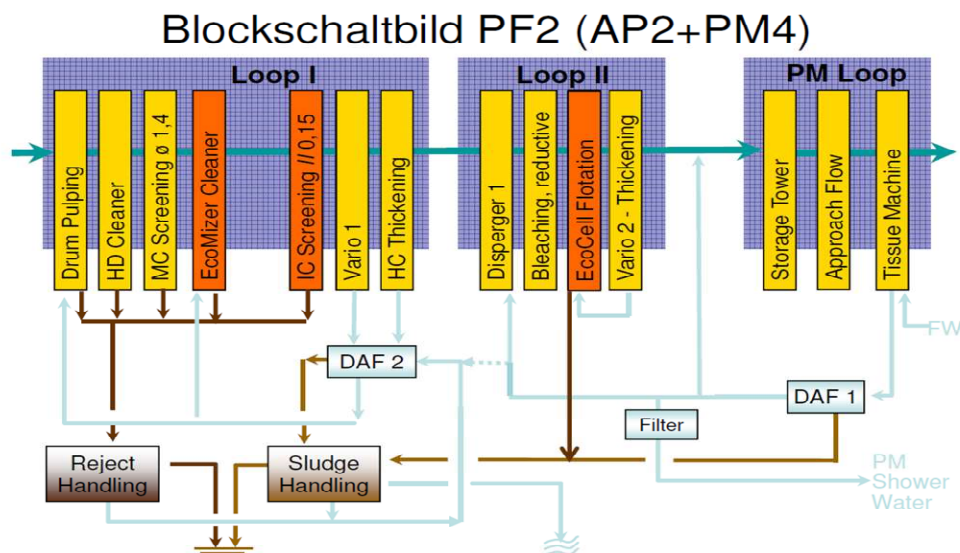


Abb. 13: Blockschaltbild Tissue-Produktion mit Rejektstoffströmen

Hier wurden unter anderem Rejektproben an den Entnahmestellen "Reject Handling" (38 mg/kg) und "Sludge Handling" (24 mg/kg) auf BPA untersucht. Auch in diesem Werk weisen die anfallenden Rejekte etwas höhere BPA-Gehalte auf als die Gutstoffe und die fertigen Papiere. Dennoch wurden auch hier nur BPA-Anreicherungsfaktoren von 2 bis 4 in den Rejekten ermittelt.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass im Prozess der Altpapieraufbereitung und Papierherstellung nur in geringem Maße eine BPA-Entfrachtung stattfindet. Sowohl durch Deinkingverfahren als auch durch Entwässerung und Sortierung ist, bedingt durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Bisphenol A und die gleichmäßige Bindung an die Faserfraktionen nur eine geringfügige Ausschleusung von Bisphenol A aus dem Stoffstrom möglich.

7 Dank

Die Autoren danken dem Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP für die Förderung des INFOR-Projekts Nr. 139 „Bisphenol A bei der Papierherstellung aus Altpapier“.

Ein besonderer Dank geht auch an alle Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses und an die Papierfabriken für die Durchführung der Probenahmen und Unterstützung bei der Probenbeschaffung.

Literatur

- ¹ Umweltbundesamt: „Bisphenol A – Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen“ Hintergrundpapier des Umweltbundesamtes, Juli 2010; abgerufen am 02.10.2013 unter www.umweltbundesamt.de/publikationen/fpdf-l/3782.pdf
- ² GESTIS-Stoffdatenbank des Institutes für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), abgerufen am 15.10.2013 unter www.gestis.itrust.de
- ³ Thieme Chemistry (Hrsg.) RÖMPP Online, Version 3.1 und 4.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2007 und 2013, abgerufen zuletzt am 13.11.2013
- ⁴ Deutsche Forschungsgemeinschaft: Hormonell aktive Stoffe in Lebensmitteln. Umweltwissenschaft und Schadstoff-Forschung 10 (3):156, 1998
- ⁵ Safe, S.:
Bisphenol A and related endocrine disruptors. Toxicol Sci 56 (2): 251-252, 2000
- ⁶ Dodds, E. C.; Lawson, W.:
Molecular structure in relation to oestrogenic activity. Compounds without a phenanthrene nucleus. Proceeding of the Royal Society 125 (839): 222-232, 1935
- ⁷ Dodds, E. C.; Lawson, W.:
Synthetic estrogenic agents without the phenanthrenene nucleus. Natur 137:996, 1936
- ⁸ Stellungnahme des BfR vom 17. April 2003:
Erbgutveränderungen durch Bisphenol A – Studie von Hunt et al.
- ⁹ Stellungnahme Nr. 048/2005 des BfR vom 22. Dezember 2005:
Eine neue Studie zur östrogenen Wirkung von Bisphenol A und ihre Relevanz für die Risikobewertung
- ¹⁰ Stellungnahme Nr. 035/2010 des BfR vom 29. Juli 2010:
Bisphenol A: Studien von Stump et al. (2010) und Ryan et al. (2010) ergeben keine Hinweise für nachteilige Auswirkungen auf die neurologische Entwicklung und das Verhalten
- ¹¹ JRC Scientific and Technical Reports: European Union Risk Assessment Report. Environment Addendum of April 2008 (to be read in conjunction with published EU RAR of BPA, 2003). 4, 4' – Isopropylidenediphenol (Bisphenol A). Luxemburg, 2010. abgerufen am 18.11.2013 unter <http://echa.europa.eu/documents/10162/d1d9e186-4385-4595-b6cb-5a1a7a160f07>
- ¹² Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. Amtsblatt der Europäischen Union, ABl. EG Nr. L348, S. 84-97
- ¹³ Bisphenol A in südhessischen Fließgewässern 2007 - 2009 und 2010-2013, unter www.hlug.de/start/wasser/fliessgewaesser-chemie/spurenstoffe/weitere-spurenstoffe/bisphenol-a.html. abgerufen am 19.11.2013
- ¹⁴ Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer (BGBl. Österreich II 2006/96 i. d. g. F.)

- ¹⁵ Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung-OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429)
- ¹⁶ Gehring, M.:
Verhalten der endokrin wirksamen Substanz Bisphenol A bei der kommunalen Abwasserentsorgung; Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, B. Bilitewski, P. Werner (Hrsg.), Bd. 34, (2004)
Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, ISBN 3-934253-27-X;
Zugleich: Dissertation, TU Dresden, Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften
- ¹⁷ Fact Sheet Alkylphenole und Bisphenol A und Bisphenol F. Publikation des österreichischen Umweltbundesamtes. Update vom 26.08.2010. abgerufen am 11.11.2013 unter www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/gesundheit/fact_sheets/Fact_Sheet_Alkylphenole_und_Bisphenol_A.pdf
- ¹⁸ EU Risk assessment of Bisphenol A; Update of assessment for thermal paper recycling, Draft for TC NES 1 2005, February 2005
- ¹⁹ Vergabegrundlage für das Umweltzeichen Blauer Engel – Hygienepapier, RAL-UZ 5, Ausgabe Juni 2009; recherchiert am 06.07.2009 unter http://www.blauer-engel.de/de/produkte_marken/vergabegrundlage.php?id=173
- ²⁰ Vergabegrundlage für das Umweltzeichen Blauer Engel – Recyclingpapier, RAL-UZ 14, Ausgabe Februar 2009; recherchiert am 07.07.2009 unter http://www.blauer-engel.de/de/produkte_marken/vergabegrundlage.php?id=169
- ²¹ Vergabegrundlage für das Umweltzeichen Blauer Engel – Recyclingkarton, RAL-UZ 56, Ausgabe Mai 2009; recherchiert am 07.07.2009 unter http://www.blauer-engel.de/de/produkte_marken/vergabegrundlage.php?id=174
- ²² Vergabegrundlage für das Umweltzeichen Blauer Engel – Druck- und Pressepapier, überwiegend aus Altpapier, RAL-UZ 72, Ausgabe Januar 2009; recherchiert am 07.07.2009 unter http://www.blauer-engel.de/de/produkte_marken/vergabegrundlage.php?id=165
- ²³ Gehring, M.; Tennhardt, L.; Vogel, D.; Weltin, D.; Bilitewski, B.:
Altpapier als Quelle für hormonell wirksame Schadstoffe im Abwasser und Klärschlamm, Müll und Abfall 1/2005, S. 33-38
- ²⁴ Gehring, M. J.; Vogel, D.; Bilitewski, B.:
Belastung von Recycling-Toilettenpapier aus verschiedenen Ländern mit 2, 4, 7, 9- Tetra-methyl-5-decin-4, 7-diol (TMDD) und den endokrin aktiven Stoffen Bisphenol A, 4-tert-Octylphenol, technischem 4-Nonylphenol und Pentachlorphenol. in: Bilitewski, B.; Werner, P.; Gehring, M. J. (Hrsg.) 4. Dresdner Symposium – Endokrin aktive Stoffe in Abwasser, Klärschlamm und Abfällen, Schriftenreihe für Abfallwirtschaft und Altlasten, Bd. 61, S. 91-105
- ²⁵ DIN EN ISO 18857-2:2012-01: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Alkylphenolen - Teil 2: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung von Alkylphenolen, deren Ethoxylaten und Bisphenol A für nichtfiltrierte Proben unter Verwendung der Festphasenextraktion und Derivatisierung (ISO 18857-2:2009); Deutsche Fassung EN ISO 18857-2:2011, Beuth Verlag Berlin, 2012
- ²⁶ Fa. Gerstel – Applikationsberichte, Quelle: http://www.gerstel.com/anwendungen_twister.htm, recherchiert am 16.08.2013

- ²⁷ Nakamura, S.; Daishima, S.:
Simultaneous determination of alkylphenols and bisphenol A in river water by stir bar sorptive extraction with in situ acetylation and thermal desorption - gas chromatography - mass spectrometry
J. of Chromatography A 1038 (2004) 291-294
- ²⁸ Kawaguchi, M.; Inoue, K. et al.:
Determination of bisphenol A in river water and body fluid samples by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption - gas chromatography - mass spectrometry.
J. of Chromatography B 805 (2004) 41-48
- ²⁹ Öller, H.-J.; Bierbaum, S.; Kersten, A. et al.:
Untersuchungen zur Reduzierung organischer Spurenstoffe in Abwässern der Papierindustrie mit Hilfe weitergehender Reinigungstechnologien. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben PTS-IGF 16552N, München / Darmstadt 2013, 132 S.

Anhang

Tab. A. 1: Analysenergebnisse BPA in Recyclingtoilettenpapieren

Probe	BPA im KWE in mg/kg TS	BPA im Methanol- Extrakt in mg/kg TS	BPA in Tenax in mg/dm ²
RC-Toilettenpapier 1, Werk F	1,9	3,8	< 0,02
RC-Toilettenpapier 2, Werk F	1,4	2,6	< 0,02
RC-Toilettenpapier 3, Werk F	1,7	3,1	< 0,02
RC-Toilettenpapier, 100 % AP, 2lagig, Werk G	1,6	5,7	< 0,02
RC-Toilettenpapier, 100 % AP, 3lagig, Werk G	0,9	2,1	< 0,02
RC-Toilettenpapier, 100 % ZS, 4lagig, Werk G	< 0,05	< 0,05	< 0,02

Tab. A. 2: Analysenergebnisse BPA in anderen Tissue-Papieren (Handtuchpapiere, Papiertaschentücher, sonstige Tissue-Papiere)

Probe	BPA im KWE in mg/kg TS	BPA im Methanol- Extrakt in mg/kg TS	BPA in Tenax in mg/dm ²
Buntes Handtuchpapier, Werk unbekannt	0,2	0,2	< 0,02
Papierhandtücher 1, Werk F (mit Deinking)	3,1	8,4	< 0,02
Papierhandtücher 2, Werk F (mit Deinking)	2,7	8,0	< 0,02
Papierhandtücher 1, Werk G	0,5	2,7	< 0,02
Papierhandtücher 2, Werk G	< 0,05	0,7	< 0,02
RC-Tissue-Muster 1, Werk M	4,6	15,7	< 0,02
RC-Tissue-Muster 2, Werk M	4,7	15,1	< 0,02
RC-Tissue-Muster 3, Werk M	4,4	14,6	< 0,02
RC-Papiertaschentücher 1, Werk F	3,2	7,2	< 0,02
RC-Papiertaschentücher 2, Werk F	3,7	10,9	< 0,02
RC-Papiertaschentücher 3, Werk F	3,1	7,8	< 0,02
RC-Tissue-Muster 4, Werk M	2,6	9,9	< 0,02

Tab. A. 3: Analysenergebnisse BPA in graphischen Papieren

Probe	BPA im KWE in mg/kg TS	BPA im Methanol- Extrakt in mg/kg TS
Zeitungspapier 1, überw. aus AP, Werk A (mit Deinking)	0,2	2,9
Zeitungspapier 2, überw. aus AP, Werk A (mit Deinking)	0,2	1,8
Kopierpapier 1 aus 100 % AP (nur 1.02 und 1.04), Werk B (mit Deinking)	4,3	9,2
Kopierpapier 2 aus 100 % AP (1.02 und 1.04 und bessere Sorten), Werk B	0,5	2,7
Briefumschlagpapier aus 100 % AP (nur 1.02 und 1.04), Werk C (ohne Deinking, enger Wasserkreislauf)	9,9	34,3
Briefhüllenpapier aus 100 % AP (nur 1.02 und 1.04), Werk C (ohne Deinking, enger Wasserkreislauf)	12,2	42,2

Tab. A. 4: Analysenergebnisse BPA in Wellpappenrohpapieren

Probe	BPA im KWE in mg/kg TS	BPA im Methanol- Extrakt in mg/kg TS	BPA in Tenax in mg/dm ²
Schrenz, Werk T	4,6	13,2	< 0,02
Testliner III, Werk T	2,1	9,2	< 0,02
Testliner III, Werk C	7,4	23,6	< 0,02
Testliner II, Werk C	9,5	46,0	< 0,02

Tab. A. 5: Analysenergebnisse BPA in Recyclingkartons und Fasergussverpackungen

Probe	BPA im KWE in mg/kg TS	BPA im Methanol- Extrakt in mg/kg TS	BPA in Tenax in mg/dm ²
GD2, Werk D	0,5	2,7	< 0,02
GD 3, Werk D	0,6	3,1	< 0,02
Duplexkarton, Werk C	1,6	11,9	< 0,02
Natronkarton, Werk C	2,8	28,8	< 0,02
Chromoersatzkarton, Werk C	1,1	9,6	< 0,02
Eierkarton 1 (Moulded fibre) Werk E (mit Deinking)	0,3	1,9	< 0,02
Eierkarton 2 (Moulded fibre), Werk E (mit Deinking)	0,3	2,2	< 0,02

Tab. A. 6: Analysenergebnisse BPA in verschiedenen Altpapiersorten

Probe	BPA im KWE in mg/kg TS	BPA im Methanol- Extrakt in mg/kg TS
1.02 lose, Werk H	1,7	11,2
1.02 Ballen 1, Werk J	1,3	7,1
1.02 Ballen 2, Werk J	1,3	8,2
1.02 Ballen, Werk K	1,7	9,9
1.02 lose, Werk L	1,0	6,6
1.02 Ballen, Werk N	7,1	39,9
1.04 lose, Werk H	1,1	6,8
1.04 Ballen, Werk N	6,3	39,6
1.04 Ballen, Werk K	1,4	10,4
1.04 Ballen 1, Werk L	1,0	7,9
1.04 Ballen 2, Werk L	1,8	13,4
1.11 Ballen 1, Werk A	0,7	3,7
1.11 Ballen 2, Werk A	0,9	2,9
1.11 Ballen 1, Werk B	0,5	2,4
1.11 Ballen 2, Werk B	0,4	2,4
2.05 Ballen, Sortierbetrieb 1	0,9	4,2
2.05 Ballen, Sortierbetrieb 2	1,1	5,1
2.06 Ballen, Sortierbetrieb 1	2,4	11,7
2.06 Ballen, Sortierbetrieb 2	3,1	12,1
4.03 Ballen 1, Werk H	0,6	3,9
4.03 Ballen 2, Werk H	1,0	7,9

Tab. A. 7: Analysenergebnisse BPA in der anaerob-aeroben Abwasserreinigung in ng/l

	Werk J	Werk S	Werk T	Werk U	Werk V
Zulauf ARA	730	658	1.113	491	673
Ablauf Anaerob	698	613	1.004	467	602
Ablauf Aerob	34	42	23	31	18
Ablauf Nachklärung	26	33	22	28	< 15

Tab. A. 8: Analysenergebnisse BPA in der zweistufig aeroben Abwasserreinigung in ng/l

	Werk B	Werk K	Werk N	Werk Q	Werk R
Zulauf ARA	1.455	789	1.812	734	889
Ablauf 1. Aerobstufe	365	121	425	98	102
Ablauf 2. Aerobstufe	< 15	23	< 15	28	41
Ablauf Nachklärung	< 15	< 15	< 15	18	24