

# Papier und Kunststoffe als Emissionsquellen für Xenoestrogene: Bisphenol A

Martin Gehring\*, Lars Tennhardt, Dirk Vogel, Diethelm Weltin, Bernd Bilitewski

## Einführung

## Eintrag durch Polycarbonat und Epoxidharz

Als endokrin wirksame Stoffe (EWS) werden Stoffe bezeichnet, die direkt oder indirekt in das Hormonsystem eines gesunden Organismus eingreifen und nicht körpereigen produziert wurden. Die Wirkung von Bisphenol A (BPA; 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan; Abb. 1) ist ähnlich wie die weiblicher Sexualhormone (Estrogene) (Chahoud et al., 2000).

Sowohl die produzierten Mengen an Polymeren auf BPA-Basis als auch deren vielseitiger Einsatz legen nahe, daß feinste Polycarbonat- und Epoxidharzpartikel in das kommunale Abwasser und somit in die Kläranlagen gelangen.

PC und (in geringerem Maße) EH sind grundsätzlich anfällig gegen (v.a. alkalische) Hydrolyse, Umesterung, Umamidierung und UV-Strahlung. Generell sind niedermolekulare polare, aromatische oder/und halogenierte Stoffe in der Lage, in PC zu migrieren. Die chemische Beständigkeit ist ebenfalls gering u.a. gegenüber Ammoniak, Aminen, Basen (NaOH, KOH), und Ozon (Gehring et al., 2002b).

BPA ist zwar aerob und anoxisch gut abbaubar (Gehring et al., 2002c; Rippen, 1999), jedoch nicht anaerob. Aufgrund der Milieubedingungen während der Klärschlammfäulung kann vermutet werden, daß eine Zersetzung von PC und EH unter Freisetzung von BPA ohne gleichzeitigen Abbau stattfindet.

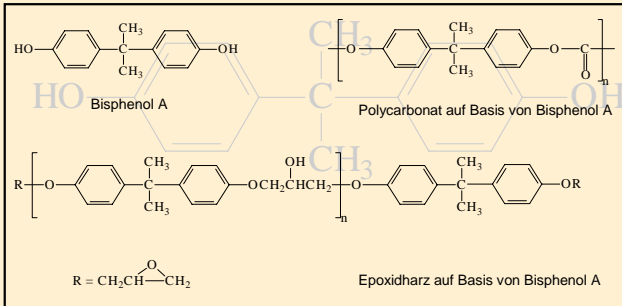


Abbildung 1: Chemische Strukturformeln von Bisphenol A, Polycarbonat und Epoxidharz auf BPA-Basis

## Vorkommen von Bisphenol A in Klärschlamm

BPA wird häufig in kommunalem Abwasser nachgewiesen. In den Jahren 2000/01 fanden Probenahmen auf 12 Kläranlagen mit Ausbaugrößen von 3.000 bis 1,3 Mio. EW statt. Die BPA-Konzentrationen betragen im Median im Zulauf 1,7 µg/l und im Ablauf 0,31 µg/l (Tennhardt et al., 2002). Andere Arbeitsgruppen haben in Abflüssen einen Median von 0,09 bzw. 0,06 µg BPA/l gemessen, die korrespondierenden Zulaufe und Klärschlämme jedoch nicht untersucht (Wenzel et al., 1998; Spengler et al., 2002).

In kommunalen Klärschlämmen liegen die BPA-Konzentrationen meist unterhalb von 1 mg/kg TR, können jedoch durchaus auch 30 mg/kg TR oder sogar über 300 mg/kg TR erreichen (Tennhardt et al., 2002; Meesters & Schröder, 2002).

Während der Klärschlammfäulung wurde eine deutliche Zunahme der BPA-Gehalte im Trockenrückstand festgestellt, die nicht allein durch die Abnahme der organischen Trockensubstanz während des Faulprozesses erklärt werden kann. Die Zunahme des BPA-Gehaltes erfolgte vom Roh- zum gefaulten Schlamm im Median von 290 auf 575 µg/kg TR, d.h. auf  $245 \pm 88\%$  ( $n = 10$ ) und war im t-Test signifikant ( $p = 0,042$ ; Tennhardt et al., 2002). Die Zunahme könnte einem linearen oder exponentiellen Trend folgen (Abb. 2).

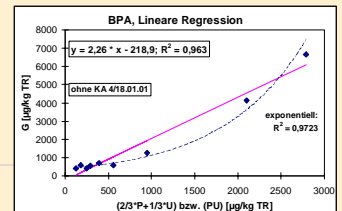


Abbildung 2: Bisphenol-Zunahme während der Klärschlammfäulung (N = 9); P... Primär-, U... Überschuß-, G... gefaulter Schlamm

Diese Beobachtungen konnten sowohl im Labor als auch durch Probenahmen außerhalb dieser Meßkampagne bestätigt werden (Weltin et al., 2003).

## Produktion und Verwendung

Die Weltproduktion an BPA betrug 1993 1,1 Mio. t mit jährlichen Steigerungsraten von 5 bis 8,5 %. Die Verarbeitung erfolgt hauptsächlich zu Polycarbonat-Kunststoffen, Epoxidharzen (Abb. 1), Spezialchemikalien und als Entwicklerchemikalie in Thermo-papieren.

Polycarbonate (PC) finden u.a. Verwendung für die Herstellung jeglicher Arten von Gehäusen in Elektrotechnik/Elektronik, Bauwesen, Fahrzeug- und Gerätebau (Karosserie-außenteile), Optik, Medizin- und Lichttechnik sowie als Verpackungen, Datenträger und Schekkkarten.

Epoxidharze (EH) werden bei Gebrauch durch härtende Zusätze dreidimensional vernetzt. Verwendung finden sie hauptsächlich als Bindemittel, Lackkomponenten, Mehrkomponentenleber, Verbundwerkstoffe (mit Glasfaser), Fußbodenmasse usw. Im Fahrzeugbau kommen sie u.a. in Bremsbelägen und Motorblockbeschichtungen zur Anwendung.

Spezialchemikalien aus BPA sind u.a. das Flammenschutzmittel Tetrabrombisphenol A (TBBPA), Oberflächenbeschichtungsmittel wie Bisphenol A-Diglycidylether (BADGE) und Zahnersatzmaterialien wie Bisphenol A-glycidyl-methacrylat (Bis-GMA).

Der Verbrauch an BPA als Entwicklungschemikalie in Thermo-papieren in Deutschland wird auf ca. 150 bis 360 t/a geschätzt (Leisewitz & Schwarz, 1997; Gehring et al., 2002a).

## Eintrag aus der Altpapierverarbeitung

In 7 Altpapierfraktionen wurden zwischen 0,1 und 5,1 mg BPA/kg TR gemessen (Tab. 1). Die BPA-Konzentrationen scheinen mit dem zur Produktion eingesetzten Anteil an Altpapier zu korrelieren. BPA wird durch Thermo-papier seit Jahrzehnten in den Altpapierkreislauf eingetragen. Die im DEV S4-Verfahren eluierten Mengen an BPA lagen bei 0,7 bis 8,1 M.-%.

Tabelle 1: BPA-Gehalte in 7 Altpapierfraktionen; vorläufige Ergebnisse Stand 27.11.2002

		braune Wellpappe	Werbe-beilagen	Zeit-schriften	Kataloge	Zeitungen	kostenlose Werbezeitungen	Wellpappe, Chromokarton
TR-Gehalt	[%]	94,6	95,6	95,9	96,2	94,6	94,7	94,9
Glühverlust	[%]	92,8	78,0	68,7	70,7	96,7	88,9	86,6
BPA-Gehalt	[mg/kg TR]	4,23	1,32	0,21	0,093	3,24	2,56	5,10
BPA-Auslaugung im DEV S4 (1)	[mg/kg TR]	0,202	0,083	0,019	0,003	0,154	0,156	0,035
BPA-Auslaugung im DEV S4 (2)	[mg/kg TR]	0,212	0,085	0,016	0,003	0,170	0,147	
Auslaugung im DEV S4	[M.-%]	4,9	6,4	8,1	3,5	5,2	5,9	0,7
Wiederfindung	[%]	116,8	86,8	86,8	13,7	86,8	86,8	76,4
N		3	12	12	3	12	12	3
t-Test (zweiseitig)		0,19	0,22	0,22	0,000048	0,22	0,22	0,23
LOD	[µg/l im Vial]	0,496	LOD (bei 2 g Probe)			24,8		
LOQ	[µg/l im Vial]	0,782	LOQ (bei 2 g Probe)			39,1		

Unter den Annahmen, daß alles Thermo-papier unter Verwendung von BPA hergestellt wird und daß BPA einen Massenanteil im Thermo-papier von 1,6 % hat, kommt es beim Altpapier-Deinking zu einem BPA-Eintrag in das Wasser von 15,6 t/a (Gehring et al., 2002a). Dieser Wert stellt die Obergrenze des möglichen Intervalls dar. Da das Wasser i.d.R. im Kreislauf geführt wird, kommt es vermutlich zu einer Anreicherung von BPA im Wasser, im Deinking-Schlamm und im Produkt. Wie Untersuchungen gezeigt haben, stammt das BPA im Papier nicht aus der (eventuell) eingesetzten Zellulose. Die BPA-Konzentrationen lagen bei den 3 untersuchten Zellulose-Sorten unter oder dicht an der Bestimmungsgrenze (unveröffentlichte Daten).

## Eintrag durch Hygienepapier

Einen der größten Massenströme in kommunalem Abwasser bildet Toilettenpapier, das in Deutschland zu ca. 0,5 Mio. t/a in das Abwasser gelangt (Bilitewski, 2002). In 3 Sorten Toilettenpapier, hergestellt aus 100 % Altpapier, wurde BPA in Konzentrationen von 45,5, 46,1 und 3,2 mg/kg TR ermittelt (MEAN = 31,6 mg/kg TR; Gehring et al., 2002b). Für das Jahr 2000 ergibt dies eine BPA-Fracht in das Abwasser von 16,6 t (Gehring et al., 2002a).

## Emissionen in die Umwelt

Mit den von Tennhardt et al. (2002) bestimmten Medianwerten läßt sich folgende Bilanz aufstellen, in der die partikelgebundene BPA-Fracht im Abwasser jedoch unberücksichtigt bleibt (Abb. 3): 3,3 t BPA/a werden gelöst mit den Abflüssen kommunaler Kläranlagen in die Vorfluter emittiert, je ca. 1 t mit unbehandeltem Abwasser in die Vorfluter und mit Klärschlamm auf die Böden. Die meisten (großen) Altpapier verarbeitenden Betriebe mit Deinking-Prozess betreiben bereits die Kreislaufführung des Prozeßwassers oder streben dies an. In naher Zukunft ist hier (in Deutschland) mit geringen Emissionen zu rechnen.

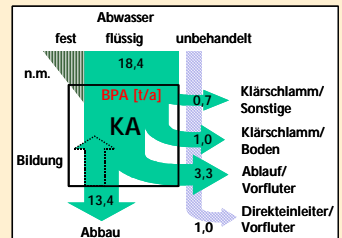


Abbildung 3: Bisphenol-Bilanz (N = 9); P... Primär-, U... Überschuß-, G... gefaulter Schlamm

## Schlußfolgerungen

Die Gesamtemission an BPA in die Umwelt durch Abwasser und Klärschlamm aus kommunalem Abwasser und Klärschlamm beträgt (ohne Berücksichtigung der Partikel-fracht im unbehandelt eingeleiteten kommunalen Abwasser) bis zu 5,3 t/a. Die Nutzung von Klärschlamm als Dünger erscheint deshalb fragwürdig.

Toilettenpapier ist die wichtigste Emissionsquelle von BPA in das Abwasser, kann nach den hier gezeigten vorläufigen Ergebnissen jedoch nicht die gesamte Fracht verursachen. Der BPA-Übergang vom Toilettenpapier in das Abwasser ist noch unbekannt.

Mit Blick auf estrogen wirksame Schadstoffe müssen die Eliminierungsleistungen der Kläranlagen verbessert und die Schlammfäulung in Frage gestellt werden. Dabei ist zu beachten, daß weitere, zum Teil stärker wirksame, EWS in noch größerer Menge emittiert werden (Tennhardt et al., 2002; Wenzel et al., 1998).

BPA-haltiges Thermo-papier ist Sonderabfall und sollte aus dem Papierkreislauf ausgeschleust werden. BPA sollte als Entwicklungsreagenz in Thermo-papier substituiert werden. Durch das Deinking kommt es vermutlich zur Aufkonzentrierung von BPA im Deinking-Schlamm, im Prozeßwasser und im Papierprodukt.

Chahoud, I. et al. (Hrsg.) (2000): Bisphenol A. Low Dose Effects - High Dose Effects. Abstracts of a symposium NOV 19 - 20, 2000, in Berlin, Germany.  
 Bilitewski, B. (2002): Massenstromanalyse für Papier und Altpapier im Jahr 2000 in Deutschland. Präsentation der INTECUS GmbH, Dresden, auf der Sitzung des ZELLCHEM-ING-Fachausschusses RECO für Altpapierverwertung, 19.04.2002, Köln, Sitzungsunterlagen.  
 Gehring, M. et al. (2002a): Nichts wissen macht nichts? Ein Plädoyer für die sofortige Anwendung des Vorsorgeprinzips in Bezug auf die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm und die Belastung von Böden mit hormonell wirksamen Schadstoffen. Umweltwissenschaften und Ökologie, 11, 1-12.  
 Gehring, M. et al. (2002b): Altpapier und Kunststoffe als Quellen für Bisphenol A in kommunalen Klärschlämmen. In: Bilitewski, B., Wiener, P. (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Workshop am 22./23.04.2002 in Dresden, Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, 160 - 171.  
 Gehring, M. et al. (2002c): Elimination of Bisphenol A During Wastewater Treatment. Detailed Mass Balances Derived from Laboratory Experiments. Proceedings of the 2002 AWWA Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium, April 18 - 20, 2002, Cincinnati, Ohio, USA.  
 Leisewitz, A. & Schwarz, W. (1997): Stoffflussanalyse endokrin wirksamer Substanzen - Produktion, Verwendung, Umwelterträge. UBA-Forschungsbericht 10601076.  
 Meesters, R. J. W. & Schröder, H. P. (2002): Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge. Anal. Chem. 74, 3566 - 3574.  
 Rippen, G. (Hrsg.) (1999): Handbuch Umweltschutzchemikalien, 49. Erg. Ulg., Landsberg/Lech: Ecomet.  
 Spengler, G. (2002): Restemissionen in Kläranlagenabflüssen - Konsequenzen für die Gewässer? In: Dohmann, M. (Hrsg.): 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Schriftenreihe Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, Bd. 188, Tagungsband, 20 - 22.03.2002, Aachen: Eigenverlag RWTH, 3111 - 3116.  
 Tennhardt, et al. (2002): Untersuchungen zum Einfluß der Verfahrenstechnik in Kläranlagen auf die Eliminierung ausgewählter Östrogene und Xenoöstrogene aus dem Abwasser. Teilhaben III: Versuchs begleitende Analytik und Abbaugesuche im Klärschlamm. Abschlussbericht, Forschungsprojekt 02-WA-9979/0 im Auftrag des BMBF.  
 Weltin, D. et al. (2003): Vorkommen und Eliminierung von Bisphenol A in ausgewählten deutschen Kläranlagen. Wasser & Boden, in Druck.



Technische Universität Dresden  
 Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten (IAA)

Die Untersuchungen wurden zum Teil durch das BMBF (ENDO, 02WA9979/0) gefördert.

\* martin.gehring@mailbox.tu-dresden.de; +49-3501-530027; http://rcswww.urz.tu-dresden.de/~gehring/