

**Erfassung von Schadstoffemissionen beim Recycling von  
Industrieverpackungen unter besonderer Berücksichtigung von  
Epoxidharzen  
Einstufungs- und Handlungsempfehlungen für die Verwertung**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
vorgelegte Dissertation

von:

Dipl.-Chem. Jörn Sickerling  
Evinger Str. 619  
44339 Dortmund

Betreuer: Univ.-Prof. Dr. Michael Spiteller  
Korreferent: Univ.-Prof. Dr. Paul Bleckmann

Universität Dortmund, Institut für Umweltforschung,  
September 2002

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation wurde vorher zu keiner anderen Prüfung eingereicht.

Jörn Sickerling,  
Dortmund, 12.09.2002

## **Danksagung**

Die Promotion ist meinen Eltern gewidmet, durch deren jahrelange Unterstützung dieses Werk erst ermöglicht wurde.

Für Überlassung des interessanten Themas und die großen Freiheiten bei dessen Bearbeitung danke ich unserem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. Michael Spittler. Ebenso danke ich unserem früheren Institutsleiter Herrn Prof. Dr. Christian Ullrich, mit dessen Unterstützung bereits die erfolgreichen Vorarbeiten zu diesem Thema durchgeführt wurden.

Bei Herrn Prof. Dr. Paul Bleckman bedanke ich mich freundlich für die Übernahme des Korreferats.

Ein besonderer Dank gilt Kai Bester, der mir durch seine unermüdliche Hilfestellung in nur kurzer Zeit den Weg von der anorganischen zur organischen Spurenanalytik gewiesen hat. Ebenso danke ich den Mitarbeitern des Instituts, Anke Grundmann, Gabriele Harges, Erika Herstell, Kathrin Hesse, Sabine Mann, Gabi Mazur, Renate Renz, Silke Richter, Cornelia Stolle, Werner Baumann, Wilhelm Elling, Thomas Pfeifer, Detlef Polkläsner, Michael Schlüsener, Ulf Sengutta, Klaus Sielex, Jürgen Storp, Jochen Türk, sowie Karl Walter (BC), für ihre Zusammenarbeit und Hilfe, ihre Diskussionsbereitschaft und die viele Geduld.

Weiter danke ich unserem ehemaligen Mitarbeiter Michael Hippler, der durch seine Vorarbeiten bereits viele persönlichen Kontakte hergestellt hat, die zur späteren Durchführung dieser Arbeit hilfreich waren

Die Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Zusammenarbeit mit den Firmen Knippers Metall-Chemie OHG, Mülheim, und International Farbenwerke GmbH, Bönnsen. Mein besonderer Dank gilt dort den Mitarbeitern Dr. Rainer Geibel und Mathias Reinsdorf.

In diesem Zusammenhang bedanke ich mich ebenfalls herzlich bei den Mitarbeitern der KBS GmbH, Friedrich-Wilhelm Jenner, Franz-Josef Thiele und Dr. Klaus Lenzmann für die jahrelange fruchtbare Zusammenarbeit und das entstandene Vertrauensverhältnis. Herrn Dr. Klaus Lenzmann danke ich insbesondere sowohl für die vielen „sportlichen“ Diskussionen zur Systemverträglichkeit von Verpackungen, als auch für die mehrfachen, akribischen Korrekturen dieses Manuskripts.

Weiter richtet sich mein Dank auch an die Projektpartner „Gefahrstoffverpackungen“, Gerhard Unger, RIGK GmbH, Rolf-Dieter Loer, Repasack GmbH, sowie Kai Bellwinkel, RRD GmbH, für die gute Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen. Ebenso gilt er den weiteren Mitgliedern der VCI Arbeitsgruppe „Schädliche Verunreinigungen“ unter der Leitung von Frau Helga Schmidt.

Ein spezieller Dank gilt meinem ehemaligen Kollegen Hendrik-Percy Peschel für die Mischung und Bereitstellung von Kühlschmierstoffen.

Ebenso geht ein spezieller Dank an das ehemalige „GTZ-Büro“ in Brechten unter der Leitung von Frau Monika Große-Herrenthey. Ohne die zahlreichen internationalen Abendveranstaltungen in ihrem Hause hätte ich die vielen Wochenenden im Büro nur erschwert durchgestanden.

---

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
Abkürzungsverzeichnis.....	3
Summary.....	5
1 Einleitung.....	6
1.1 Entwicklung der Verpackungsverwertung.....	8
1.2 Gewerbliche und industrielle Verpackungsabfälle .....	9
1.1.2 Gefahrstoffverpackungen.....	12
1.2.2 Rechtliche Einstufung .....	14
1.2.3 Rückführungswege .....	19
1.3 Praktische Schwierigkeiten bei der Verwertung von Gefahrstoffverpackungen.....	22
1.3.1 Gefährdungen im Verwertungskreislauf .....	22
1.3.2 Fehlende Einstufungskriterien.....	25
1.3.3 Auswirkungen .....	28
1.4 Aufgabenstellung und Untersuchungsgegenstand .....	30
2 Untersuchungen von Schadstoffen aus Epoxidharzformulierungen .....	32
2.1 Epoxidharzformulierungen .....	32
2.1.1 Aufbau und Zusammensetzung .....	33
2.1.2 Härtingsprozeß.....	34
2.1.3 Eigenschaften ausgewählter Härter und Additive.....	36
2.2 Beeinflussung des Hormonsystems durch Alkylphenole.....	38
2.3 Auswahl der Analyten.....	41
2.3 Auswahl der Untersuchungsmatrix .....	44
2.4 Verfahrensentwicklung zur Bestimmung von Alkylphenolen aus Wasserproben .....	46
2.4.1 Auswahl der Bestimmungsmethode.....	46
2.4.2 Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid .....	51
2.4.3 Optimierung der Derivatisierung .....	59
2.4.4 Auswahl der Extraktions- und Anreicherungs-methode.....	61
2.4.5 Kalibrierung mit internen Standards .....	62

---

2.4.6 Wiederfindungsraten bei der Extraktion von Wasserproben.....	68
2.4.7 Blindwerte bei der Bestimmung von Bisphenol A.....	73
2.4.8 Matrixeinflüsse auf die Wiederfindungsraten.....	75
2.4.9 Kennzahlen und Güte des Verfahrens .....	79
2.5 Untersuchung von Umweltproben .....	81
2.5.1 Wasser aus Zu- und Ablauf kommunaler Kläranlagen .....	81
2.5.2 Abwässer aus der Emballagenaufbereitung.....	88
2.6 Elutionsverhalten aus Restanhaftungen .....	97
2.8 Zwischenergebnis .....	102
3 Verpackungsverwertung .....	104
3.1 Erfassung von Verpackungsabfällen durch die Rücknahmesysteme.....	104
3.2 Behandlungsverfahren und Verwertungsverfahren.....	107
4 Gefährdungsabschätzung von Alkylphenolen bei der Verpackungsverwertung .....	110
4.1 Instrumente zur Risikoanalyse von Verpackungsabfällen.....	111
4.2 Gefährdungen für den Menschen.....	114
4.3 Gefährdungen für die Umwelt.....	116
5 Ableitung von Einstufungskriterien für Verpackungsabfälle.....	122
6 Diskussion und Ausblick .....	129
7 Experimentelles .....	135
7.1 Verwendete Chemikalien .....	135
7.2 Geräte.....	136
7.3 Analyseverfahren zur Bestimmung von Alkylphenolen aus wässriger Matrix .....	137
7.3.1 Extraktion, Anreicherung und Clean up.....	137
7.3.2 Derivatisierung und Kalibrierung .....	138
7.3.3 Bestimmung mittels GC-MS.....	138
8. Literaturverzeichnis.....	140

---

**Abkürzungsverzeichnis**

4tBP	4- <i>tert.</i> -Butylphenol
4nNP	4- <i>n</i> -Nonylphenol
ADR	Anlage A des Europäischen Übereinkommens über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation / Chemische Ionisation unter Atmosphärendruck
AVV	Abfallverzeichnisverordnung
BCF	experimentell bestimmter Biokonzentrationsfaktor
BestbÜAbfV	Bestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftige Abfälle
BPA	Bisphenol A
BPA <sub>D16</sub>	D <sub>16</sub> -Bisphenol A
ChemG	Chemikaliengesetz
DIB-Cl	4-(4,5-Diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzoylchlorid
ECD	Electron Capture Detector / Elektroneneinfangdetektor
EI	Electron Impact Ionisation / Elektronenstoßionisation
ESI	Electrospray Ionisation
EtAc	Ethylacetat
FID	Flammenionisationsdetektion
FLD	Fluoreszenzdetektion
GC	Gaschromatographie
GEBR	Entsorgungs- und Beratungsgesellschaft für die Deutsche Recyclingwirtschaft
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
GGVSE	Gefahrgutverordnung Straße und Eisenbahn
GVÖ	Gebinde-Verwertungsgesellschaft der Mineralölwirtschaft
HPLC	High Performance Liquid Chromatography / Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
I925	Epoxidharz INTERLINE 925, Fa. INTERNATIONAL Farbenwerke
I925d	Epoxidharz INTERLINE 925, dotiert mit 1 % 4-Nonylphenol, 5 % 4- <i>tert.</i> -Butylphenol
I1000	Epoxidharz INTERZONE 1000, Fa. INTERNATIONAL Farbenwerke
I1000d	Epoxidharz INTERZONE 1000, dotiert mit 1 % 4-Nonylphenol, 5 % 4- <i>tert.</i> -Butylphenol
KBS	Kreislaufsystem Blechverpackungen Stahl GmbH
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration

---

MDI	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert.</i> -butylether
NCI	Negative Chemische Ionisation
NP	4-Nonylphenol, Isomerengemisch, ca. 85 % para-substituiert
P.D.R	PU-Dosen Recycling GmbH
PFBCl	Pentafluorbenzoylchlorid
REPASACK	Gesellschaft zur Verwertung gebrauchter Papiersäcke mbH
RIGK	Gesellschaft zur Rückführung industrieller und gewerblicher Kunststoffverpackungen mbH
RSD	Relative Standardabweichung
SDB	Polystyrol-Divinylbenzol Copolymer
SPE	Solid Phase Extraction / Festphasenextraktion
TEA	Triethylamin
TMSH	Trimethylsulfoniumhydroxid
TRGS 520	Technische Regel für Gefahrstoffe 520
UVD	UV-Detektion
VerpackV	Verpackungsverordnung
VfW	VfW Aktiengesellschaft

## Summary

Since the year 2000 all used industrial packagings with former chemical fillings are obliged to be recovered. Hazardous impacts on workers or the environment during the recycling process could not be excluded as used packagings for chemicals contain adhesions or residues of the former fillings. Information about the risks in these recycling processes, especially for the aquatic and terrestrial environment, were not available before this study. The aim of this research study was to assess the environmental risks of the recycling of industrial packaging waste.

Therefore the material flow and the state of the art of the technical processes of packaging recycling were studied. The results show, that hazardous impacts on the environment primarily occur on the aquatic compartment, especially during the mechanical treatment of packaging waste. Afterwards the emission of endocrine disrupting alkylphenols like bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-*tert.*-butylphenol were measured as representative contaminants. They are ingredients of widespread use in technical formulations like epoxy resins.

The first step was the development of a robust analytical method with low limits of quantification for the determination of alkylphenols in different kinds of waste water. This method relied on solid phase extraction with a clean-up step included, followed by derivatisation, while the final quantification was performed on GC-MS. The quantification was carried out by using internal standards thereby rendering the method independent from the sample matrix. Waste water samples from a recycling plant for packaging waste were analysed as well as from a representative municipal sewage treatment plant. Alkylphenols were determined in all samples. The concentrations in the waters from the recycling plant were 3-4 orders of magnitude higher than those found in sewage in- and effluent. The balance of these compounds showed that this recycling plant can produce ecotoxicologically relevant inputs to influents of municipal waste water treatment plants. Furthermore, the emission behaviour of alkylphenols from different polymerised epoxy formulations was examined. It has been shown, that hardening for more than 48 hours will reduce emissions drastically whereas fresh or incomplete hardened polymers release high concentrations of alkylphenols in water.

Thereupon a risk assessment on emissions of alkylphenols from recycling plants was carried out. This indicated that there is a need to control and to reduce emissions of alkylphenols and other ecotoxic substances from packaging recycling into waste water. Hence, criteria were proposed to classify packaging waste as non hazardous or hazardous waste with special need of monitoring, due to the ecotoxicological properties of the former fillings and the established recycling processes. Additionally, recommendations for the cooperating companies are given on how to reduce emissions in daily practices. This includes technical installation in treatment plants as well as an handy labelling of packagings with instructions for emptying and recycling.



## 1 Einleitung

In den Jahren 1990-1995 stieg das Abfallaufkommen in der Europäischen Union (EU) um durchschnittlich 10 %/a an. Dieser Anstieg führte im Jahr 1999 zu einer Gesamtmenge von 2 Mrd. t [1], wovon allein 40 Mio t als „gefährlicher Abfall“ eingestuft wurden. Damit sind gewerbliche Abfälle wie z. B. Produktionsabfälle gemeint, die erhebliche Mengen an gefährlichen Stoffen enthalten. Deren Verwertung oder Beseitigung muss aufgrund des Gefährdungspotenzials besonders überwacht werden und darf nur in geeigneten technischen Einrichtungen erfolgen [2]. Zu solchen Abfällen gehören neben vielen Chemikalien, Schlämmen aus Wasserreinigungsanlagen oder Schlacken und Aschen grundsätzlich auch kontaminierte Behälter wie z. B. Verpackungsmaterialien. Aufgrund des hohen Abfallaufkommens sieht die EU deswegen dringenden Handlungsbedarf, diesen Trend zu stoppen und umzukehren [1]. Die Strategie der EU ist es daher, als Rangfolge von Maßnahmen die Vermeidung von Abfällen vor deren Verwertung, diese wiederum vor die Beseitigung zu stellen. Insbesondere für Verpackungsabfälle wurde dieses Ziel in der Richtlinie 94/62/EG [3] umgesetzt.

Bereits 1991 erfolgte in der Bundesrepublik Deutschland eine erste Umsetzung der Zielsetzung durch die Einführung der Verpackungsverordnung (VerpackV) [4]. Darin wurden Hersteller und Vertrieber von Verpackungen erstmalig dazu verpflichtet, diese zurückzunehmen und weitestgehend zu verwerten. Die Verordnung fand zunächst keine Anwendung auf Verpackungen, die durch Reste oder Anhaftungen gefährlicher Stoffe verunreinigt waren. Erst die novellierte VerpackV [5] schließt alle Verpackungen in die Rücknahmepflicht ein. Seit dem 01.01.2000 ist damit auch die Rückführung von Verkaufsverpackungen mit gefährlichen chemisch-technischen Füllgütern gesetzlich vorgeschrieben.

Für Hersteller und Vertrieber mit nur wenigen Vertriebsstandorten, aber auch für die Abfallerzeuger sowie die am Verwertungsprozeß beteiligten Unternehmen hat dies weitreichende Konsequenzen. Hersteller und Vertrieber chemisch-technischer Füllgüter stehen in der Pflicht, dass der Endverbraucher seine Verpackungen in zumutbarer Entfernung zurückgeben kann, und die dann einer schadlosen Verwertung gemäß Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) [6] zugeführt werden müssen. Vor allem die schadlose Verwertung ist bei Verpackungen chemisch-technischer Füllgüter, im Folgenden Gefahrstoffverpackungen genannt, von besonderer Bedeutung. Beim Umgang mit Abfällen von Gefahrstoffverpackungen können durch Reste und Anhaftungen besondere Gefährdungen auftreten. Der Endverbraucher steht daher zunächst in der Pflicht, die bei ihm anfallenden Verpackungsabfälle eigenverantwortlich in „besonders überwachungsbedürftig“ oder nicht „besonders

---

überwachungsbedürftig“ einzustufen. Für diese Einstufung muß der gesamte Verwertungsweg zugrunde gelegt werden. Insbesondere ist dazu neben der Kenntnis über die wesentlichen Eigenschaften des ehemaligen Füllgutes auch das notwendige Wissen über die technischen Prozesse bei der Abfallbehandlung erforderlich. Nur so kann abgeschätzt werden, ob sich Schadstoffe im Wertstoffkreislauf akkumulieren können oder die Verpackungsabfälle, die in besonderem Maße gesundheits- oder wassergefährdend sind, eine „besondere Überwachungsbedürftigkeit“ beinhalten.

Seitens des Gesetzgebers, aber auch bei beteiligten Unternehmen innerhalb des Verwertungskreislaufes werden Gefährdungen durch Gefahrstoffverpackungen uneinheitlich beurteilt. Ein durch das INFU initiiertes Kolloquium [7] mit Teilnehmern aus chemischer Industrie, Formulierern, Rücknahmesystemen für Industrieverpackungen, Wissenschaft und Forschung sowie dem Bundesumweltministerium zeigte deutlich die aktuellen Schwierigkeiten. Durch die erst seit kurzem bestehende Pflicht zur Verwertung von Gefahrstoffverpackungen liegen bisher nahezu keine Daten über Gefahren im Verwertungskreislauf vor. Speziell fehlen Kenntnisse über mögliche Schadstoffemissionen aus Verpackungsabfällen, die als Basis zur Gefährdungsabschätzung dienen können. In der Folge sind auch die bestehenden rechtlichen Instrumente bisher unklar oder unvollständig formuliert. Vor allem besteht bei Unternehmen, die aufgrund ihrer technischen Einrichtungen sowie entsprechend geschultem Personal bereits die technische Aufbereitung von Gefahrstoffverpackungen durchführen, vielfach eine Unsicherheit, welche Gefahrenmomente tatsächlich im Betrieb auftreten können. Allen an der Verwertung beteiligten Unternehmen, aber auch den Behörden als Kontrollorganen, fehlt damit die Grundlage für konkrete Handlungsempfehlungen zum Umgang mit solchen Verpackungsabfällen.

Hierfür entscheidende Erfahrungswerte zu sammeln, ist das Ziel dieser Arbeit. Durch repräsentative, praxisgerechte Untersuchungen zum Gefährdungspotenzial restentleerter Gefahrstoffverpackungen im Verwertungskreislauf anhand der Produktgruppe der Epoxidharzformulierungen werden zunächst grundlegende praktische Daten zur Schadstoffemission gewonnen. Die Analyten sind die akut ökotoxischen und toxischen Grundstoffe und Additive 4-*tert.*-Butylphenol, Nonylphenol und Bisphenol A, die zusätzlich auch das Hormonsystem höherer Organismen schädigen. Im zweiten Schritt werden die bestehenden Verwertungswege mit den aktuellen technischen Verfahren der Abfallbehandlung erfaßt. Im dritten Schritt werden die Ergebnisse zusammenfassend beurteilt und unter Zuhilfenahme bestehender rechtlicher Instrumente Handlungsempfehlungen für den Umgang mit restentleerten Gefahrstoffverpackungen abgeleitet, sowie übersichtliche Einstufungskriterien vorgeschlagen.

## 1.1 Entwicklung der Verpackungsverwertung

Nach einer Einschätzung der EU wird den industriellen Abfällen das größte Potenzial möglicher Umwelteinflüsse zugeschrieben, auch wenn die produzierten Mengen von beispielsweise hausmüllähnlichen Abfällen und anderen deutlich höher liegen. Nach ihren Angaben besteht der in Westeuropa produzierte Hausmüll zu ca. 50 Vol.% aus Verpackungsabfällen. Nur 10-15 % der Verpackungen werden verwertet [1]. Durch Verabschiedung der EU-Verpackungsrichtlinie [3] wurde dem dringenden Handlungsbedarf entsprochen, den ständig wachsenden Abfallstrom zu reduzieren. Bis zum Jahr 2001 war eine Rückführung von 50 - 65 Gew.% des anfallenden Verpackungsabfalls und eine Verwertung von 25 - 45 Gew.% des darin enthaltenen Verpackungsmaterials vorgesehen. Davon sollten mindestens 15 Gew.% stofflich verwertet werden, d. h. entweder dem ursprünglichen Zweck wieder zugeführt oder organisch umgewandelt, nicht jedoch energetisch verwertet werden.

Die konkrete Umsetzung dieser Ziele in den einzelnen EU-Mitgliedsstaaten folgt generell dem Prinzip der Produktverantwortung [8]. Sie wendet sich direkt an den Hersteller von Erzeugnissen, der seine Produkte bereits vor Inverkehrbringen nach dem Abfallgrundsatz „Vermeiden vor Verwerten vor Beseitigen“ entwickeln soll. Dies wurde in der Bundesrepublik zwar erst 1996 im neuen KrW-/AbfG verankert, ist aber im Detail bereits in der ersten VerpackV von 1991 beschrieben. Darin sind bereits konkrete Kennzeichnungs-, Rückgabe- und Rücknahmepflichten für das Produkt Verpackung formuliert [9].

Im Vorgriff auf die Rücknahmepflicht aus der VerpackV gründeten deshalb Industrie und Handel als privatwirtschaftliche Initiative die Duales System Deutschland GmbH. Für Verpackungen, die beim privaten Endverbraucher anfallen, übernimmt sie die flächendeckende Erfassung der Verpackungsabfälle, einschließlich Sortierung und Zuführung zu einer stofflichen Verwertung außerhalb der öffentlichen Abfallentsorgung. Über das DSD wurden 1995 5,06 Mio. t gebrauchter Verkaufsverpackungen erfaßt. Dies entspricht einer Erfassungsquote von 75,6 %, 4,92 Mio. t davon wurden einer Verwertung zugeführt [10]. Das DSD finanziert sich über Lizenzentgelte, die Hersteller und Handel für die dabei bereitgestellten Entsorgungsdienstleistungen zahlen. Verpackungen, die über das DSD zurückgeführt werden, sind äußerlich mit dem Systemsymbol „Grüner Punkt“ kenntlich gemacht [11]. Rückführungssysteme auf ähnlicher Basis bestehen auch bereits in einer Reihe weiterer EU-Staaten wie Österreich, Frankreich oder Italien [12,13].

Bezogen auf spezielle Füllgutgruppen wie chemisch-technische Produkte wies die erste VerpackV [4] eine wesentliche Regelungslücke auf. Gemäß § 2 Abs. 3 fand die Verordnung „keine Anwendung auf Verpackungen mit Resten oder Anhaftungen von Stoffen oder Zubereitungen, die a) gesundheitsgefährdend entsprechend § 1 Nr. 1-15 der Verordnung über die Gefährlichkeitsmerkmale von Stoffen und Zubereitungen oder b) umweltgefährlich entsprechend § 3a des Chemikaliengesetzes sind“. Das sollte zwar in einer weiteren Verordnung speziell für schadstoffhaltige Verpackungen geregelt werden [14], sie wurde aber nie umgesetzt. Ein Reihe von Verpackungen war damit von der Rücknahmeverpflichtung ausgenommen. Erst in der 1998 novellierten VerpackV [5] wurde dies geändert. Darin unterliegen nunmehr alle Verpackungen einer Rücknahmepflicht durch Hersteller und Vertrieber, sofern sie restentleert, d.h. bestimmungsgemäß ausgeschöpft wurden. Eine Reihe chemischer Produkte wie bestimmte Pflanzenschutzmittel, Stoffe und Zubereitungen, die im Einzelhandelsvertrieb dem Selbstbedienungsverbot der Chemikalienverbotsverordnung [15] unterliegen würden, sowie einige Formulierungen in Druckgasverpackungen mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), werden darin unter der Klassifizierung „schadstoffhaltige Füllgüter“ geführt. Für schadstoffhaltige Füllgüter gilt die Rücknahmepflicht erst seit dem 01.01.2000.

## **1.2 Gewerbliche und industrielle Verpackungsabfälle**

Die europäische Verpackungsrichtlinie differenziert zunächst nicht nach der Herkunft von Verpackungsabfällen [3], jedoch unterscheiden einige EU-Mitgliedstaaten wie die Bundesrepublik Deutschland gebrauchte Verpackungen in Abfälle, die im häuslichen Bereich, d. h. beim privaten Endverbraucher oder im gewerblichen, industriellen Bereich anfallen [5]. Zu den letztgenannten Industrieverpackungen zählen vor allem größere Packungseinheiten aus den Werkstoffen Zellstoff, Kunststoff und Metall. Eine Auswahl gängiger Gebindetypen und darin verpackter Füllgüter gibt Tab. 1 wieder.

Innerhalb der EU ist generell festzustellen, dass es derzeit im Vergleich zum Hausmüll für alle Arten von Industrieabfällen schwierig ist, verlässliche Daten zu Produktionsmengen zu bekommen [16]. Dies trifft insbesondere auf den Bereich der gefährlichen Abfälle zu [16,17], womit auch Verpackungsabfälle betroffen sind [17]. In der Bundesrepublik Deutschland ergibt sich das gleiche Bild. Für die über das DSD erfaßten Verkaufsverpackungen liegen dem Umweltbundesamt die erforderlichen Daten zum Verbrauch für die Jahre 1991, 1994 und 1995 vor, während der Verbrauch industrieller Verkaufsverpackungen, die nicht über das DSD [18] erfaßt werden, nur für einige Werkstoffe angegeben ist [10]. Neuere Erhebungen [19] führen

zwar bereits das Aufkommen an besonders überwachungsbedürftigen Abfällen auf, jedoch fehlen in der Aufstellung die Verpackungsabfälle. Ebenso sind keine differenzierten Daten über das Aufkommen industrieller Abfälle aufgeführt.

Tab. 1: Häufig genutzte Industrieverpackungen und deren Füllgutgruppen

Werkstoff	Gebindetyp	Gebindegröße	Füllgut
Zellstoff	Kraftpapiersack	bis 50 kg	Zement, Futtermittel, Farbpigmente, Ruß
Kunststoff	Foliensäcke	bis 50 kg	chemische Grundstoffe, Düngemittel
Kunststoff	Foliensäcke	bis 50 kg	chemische Grundstoffe, Düngemittel
	Kunststofffässer	30-220 L	Lebensmittelindustrie, aggressive Flüssigkeiten
	Großpackmittel; Intermediate		
	Bulk Container (IBC)	640 - 1250 L	chemische Grundstoffe, flüssig bzw. schüttfähig, Düngemittel
Metall	„Big Bags“ (FIBC)	0,3 - 3 m <sup>3</sup>	bzw. schüttfähig, Düngemittel
	Dosen, Eimer, Kannen, Kanister	bis ca. 60 L	Farben, Lösungsmittel, Lacke, Beschichtungen
	Stahlfässer	60 - 250 L	Schmier- und Hydrauliköle, Fruchtkonzentrate, Aromen
	IBC	bis 1250 L	Nahrungsmittelindustrie, chemische Grundstoffe

Anhand der Aufstellung der Füllgüter ist bereits zu vermuten, dass das Aufkommen an gebrauchten Industrieverpackungen in Deutschland hoch ist. Die Bedeutung dieses Segments der Verpackungsabfälle kann anhand der Informationen aus Rekonditionierbetrieben, die in Tab. 2 wiedergegeben sind, schnell verdeutlicht werden. Ein Teil der anfallenden Industrieverpackungen besteht aus Mehrwegverpackungen, die nach Aufarbeitung wiederverwendet werden. Dazu zählen unter anderem Stahlfässer oder die Großpackmittel IBC und einige FIBC. Die Verwertungsgemeinschaft Industrieverpackungen (VIV), ein Zusammenschluß aus 4 Rekonditionierbetrieben in Deutschland, hat allein im Jahr 2001 ca. 2,4 Mio Verpackungen zurückgenommen und rekonditioniert [20].

Die zurückgenommenen, nicht mehr rekonditionierfähigen Verpackungen gehen in die Verwertung. Allein bei der VIV sind dies pro Jahr 400 000 Stahlblech- und 70 000

Kunststofffässer. Bei einem durchschnittlichen Gewicht von ca. 20 kg für ein Standardstahlfass [21] ergibt dies eine Gesamtmenge von rund 8 000 t Abfall für diesen Verpackungstyp.

Tab. 2: Über die von der VIV zurückgenommenen und rekonditionierten Industrieverpackungen

		Stahlblechfässer 200 L	Kunststofffässer 60-200L	IBC 600-1000 L
zurückgenommen	[Stück]	2 400 000	320 000	235 000
davon rekonditioniert	[Stück]	2 000 000	250 000	200 000

Produktionsmengen von industriellen Einwegverpackungen, die nach Gebrauch direkt in die Verwertung gehen, sind nur im Einzelfall frei zugänglich bzw. können nur durch direkte Nachfrage erhoben werden. So beziffert der Industrieverband Agrar e.V. die derzeit in der Bundesrepublik Deutschland jährlich bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln anfallende Menge an Verpackungen auf 3000 t ein [22]. Durch sein eigens dafür eingerichtetes Rücknahmesystem PAMIRA wurden im Jahr 2001 1530 t dieser Verpackungen zurückgenommen und einer Verwertung zugeführt [23]. Im Bereich Papierverpackungen werden ca. 35 000 t durch das Rücknahmesystem REPASACK angenommen, das über 82 % der im Inland ausgelieferten Papierverpackungen im System lizenziert hat [24]. Nach Auskunft durch das Informationszentrum Weißblech e.V. werden in Deutschland insgesamt ca. 450 000 t Stahlblechverpackungen hergestellt, ca. 50 000 t davon entfallen auf Industrieverpackungen [25].

Eine vollständige und differenzierte Übersicht über Industrieverpackungen ist aber nicht erhältlich. Anhand der dargestellten Einzeldaten kann die Bedeutung der Verwertung von Industrieverpackungen nur grob abgeschätzt werden. Generell zeigen neue Studien aber, dass die Verwertung von Industrieverpackungen im Vergleich zu häuslichen Verpackungsabfällen meist nicht nur preiswerter ist, sondern in einigen Fällen auch zu qualitativ besseren Sekundärmaterialien führt [26]. Trotzdem sind nur wenige Daten und Informationen zu Produktions- und Verwertungsmengen von Verpackungen vorhanden. Dies ist besonders deutlich bei den Gefahrstoffverpackungen.

### 1.1.2 Gefahrstoffverpackungen

Mit Gefahrstoffverpackungen werden im Folgenden alle Verpackungen bezeichnet, die aufgrund der Eigenschaften und der Menge der darin verpackten Füllgüter einer Kennzeichnungspflicht entweder nach Chemikalienrecht [27] oder nach Transportrecht [28] unterliegen. Durch die Novelle der VerpackV [5] besteht auch für diese Verpackungen spätestens seit Beginn des Jahres 2000 eine Rücknahmepflicht durch Hersteller und Vertreiber.

Bereits nach Einführung der ersten VerpackV [4] wurde erkannt, dass von Resten und Anhaftungen in gebrauchten Gefahrstoffverpackungen eine Gefährdung für Mensch und Umwelt ausgehen kann [29]. Sie besteht vor allem dann, wenn durch den Endverbraucher oder auch durch ungünstiges Verpackungsdesign keine vollständige Entleerung erfolgt bzw. erfolgen kann und die enthaltenen Restmengen nicht aushärten oder abreagieren. Reste in entsprechender Menge können Schadstoffkonzentrationen freisetzen, die gesundheitliche Gefährdungen bei der Behandlung in manuellen Sortieranlagen nicht ausschließen lassen. Aus diesem Grund hat der Gesetzgeber an die Rücknahmepflicht die Bedingung gestellt, dass Hersteller und Vertreiber nur restentleerte Gebinde zurücknehmen müssen [5]. Restentleert ist in diesem Zusammenhang definiert als „bestimmungsgemäß ausgeschöpft“. In der Begründung zur Verordnung ist damit jedoch nicht das vollständige Fehlen von Anhaftungen gemeint [30]. Der angestrebte Endzustand kann durch eine vorgeschlagene Definition des Comité Européen de Normalisation (CEN) beschrieben werden [31]. Eine Verpackung ist danach restentleert, wenn sie bezogen auf das Füllgut die Eigenschaften rieselfrei, tropffrei und spachtelrein erfüllt. Zwar orientieren sich viele Rückführungssysteme an der Beschreibung, diese konkrete Definition von „restentleert“ lässt die VerpackV aber nicht zu.

Das Gesamtaufkommen an Gefahrstoffverpackungen in Deutschland ist unklar. Da die Verwertung von „Verpackungen mit schadstoffhaltigen Füllgütern“ erst seit Beginn des Jahres 2000 gesetzlich vorgeschrieben ist, liegen bisher kaum offizielle Statistiken vor. Eine Ausnahme hierzu bildet das Bundesland Hessen, das im Rahmen eines eigenen Abfallwirtschaftsplans Daten zum Aufkommen an besonders überwachungsbedürftigen Verpackungsabfällen angegeben hat, zu denen ein Teil der Gefahrstoffverpackungen gehört. Sie sind in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3: Aufkommen an Verpackungen mit schädlichen Verunreinigungen in Hessen [32]

Jahr	1995	1996	1997	1998
Menge	1121 t	931 t	756 t	857 t

Das Verpackungsaufkommen in diesem Segment ist aus mehreren Gründen rückläufig. Einerseits führt die chemische Industrie diese Verpackungen vermehrt in Nebenprozessen im Kreislauf. Andererseits ist neben der Reduzierung der Packmittel auch ein vermehrter Einsatz von Mehrwegverpackungen zu verzeichnen. Es ist anzumerken, dass die Einstufung von besonders überwachungsbedürftigen Verpackungsabfällen in den einzelnen Bundesländern bis Ende 2001 nicht einheitlich geregelt war.

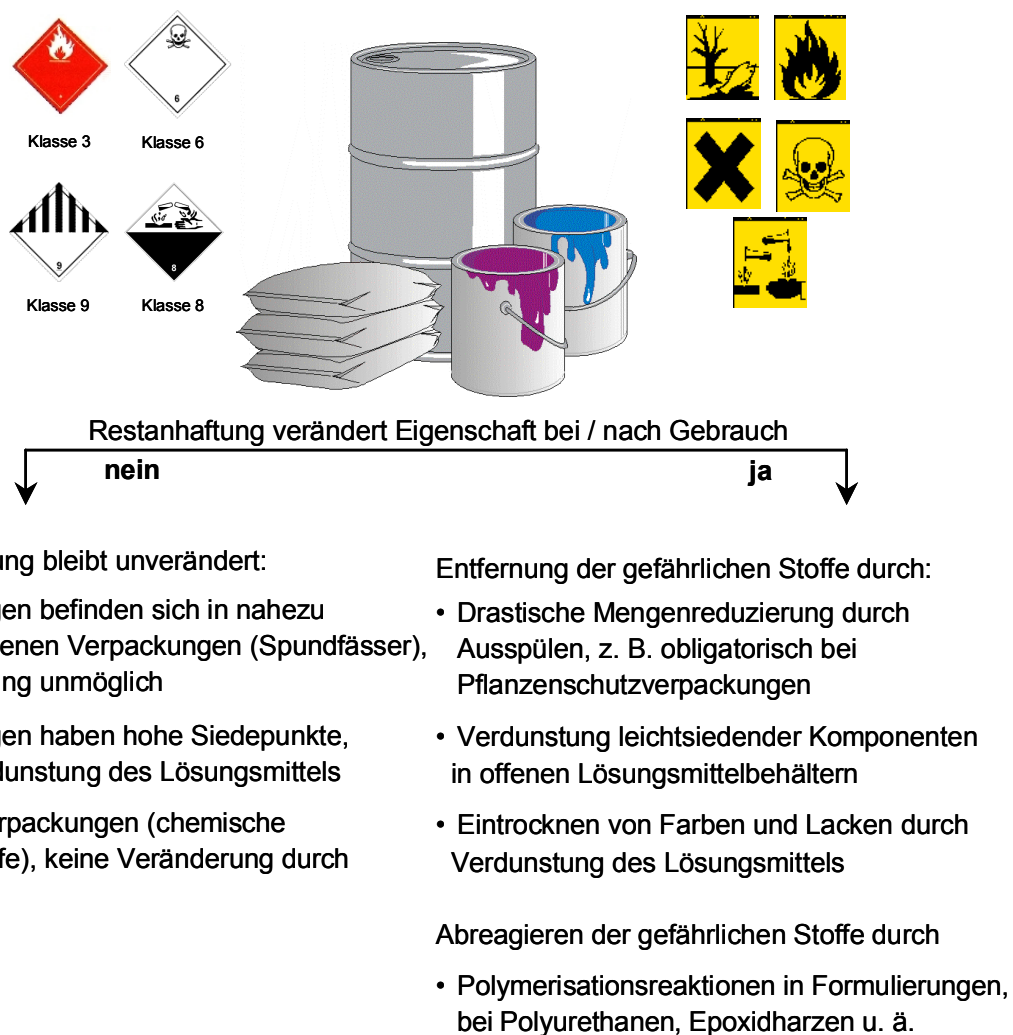


Abb. 1: Einteilung der Gefahrstoffverpackungen nach Füllgutverhalten



Die angegebenen Daten spiegeln somit keinen repräsentativen Querschnitt über die Gesamtmenge an Gefahrstoffverpackungen wider. Wohl aber wird deutlich, dass ein erheblicher Anteil an Gefahrstoffverpackungen ein so hohes Gefährdungspotenzial gegenüber Mensch und Umwelt aufweist, dass seine Verwertung besonders überwacht werden muß, d. h. unter besonderen Sicherheitsanforderungen erfolgen muß. Dass nicht zwangsläufig alle Gefahrstoffverpackungen nach Restentleerung diese Gefährlichkeit aufweisen, haben bereits Hippler und Spoo [29] deutlich gemacht. Veranschaulicht wird dies anhand von Abb. 1.

Danach können restentleerte Gefahrstoffverpackungen prinzipiell in zwei Gruppen eingeteilt werden, die in die Verwertung gehen. Zum einen sind dies Verpackungen, in denen die Restanhaftung nach Entleerung praktisch das ehemalige Füllgut darstellt. Dies trifft i. d. R. auf die meisten chemischen Grundstoffe zu. Die zweite Gruppe bilden Verpackungen, in denen die Restanhaftung nicht mehr die gleichen chemisch-physikalischen Eigenschaften aufweist wie das ursprüngliche Füllgut. Dabei können sich entsprechend auch die gefährlichen Eigenschaften ändern. Ein schnellhärtender Lack in einem restentleerten Gebinde kann nach Restentleerung in einem offenen Gebinde seine gefährlichen Eigenschaften vollständig verlieren. Neben den Eigenschaften der Füllgüter trägt untergeordnet aber auch die Geometrie der Verpackung dazu bei, ob sich die Restanhaftungen ändern oder nicht.

### 1.2.2 Rechtliche Einstufung

Im Rahmen des Verwertungskreislaufs unterliegen die Gefahrstoffverpackungen den drei wesentlichen Bereichen Chemikalien-, Transport- und Abfallrecht. Die dafür zuständigen Gesetze sind mit dem regelungsrelevanten untergesetzlichen Regelwerk in Tab. 4 aufgeführt. Die drei dargestellten Rechtsbereiche stehen dabei gleichberechtigt nebeneinander. Ihre Inhalte sind unbeeinflusst voneinander gültig und anzuwenden.

Tab. 4: Rechtsbereiche mit Regelungen zu Gefahrstoffverpackungen

<b>Chemikalienrecht</b>	<b>Transportrecht</b>	<b>Abfallrecht</b>
ChemG [33], mit GefStoffV [27] bzw. 67/548/EWG TRGS 520 [35]	GGBefG [34], mit neuer GGVSE [28], und ihren Anlagen A, B zum ADR / RID [36] (Stand 2001)	KrW-/AbfG [6], mit VerpackV, BestbÜAbfV [5,38] 91/689/EWG 2000/532/EG 2001/118/EG

#### Transportrecht:

Sofern Gefahrstoffverpackungen in gefülltem Zustand dem Gefahrgutbeförderungsgesetz [34] unterliegen, bleibt dies auch nach der Entleerung grundsätzlich weiterhin bestehen. Sowohl bei entzündlichen Stoffen der GGVSE-Klasse 3 als auch in der GGVSE-Klasse 9 der „verschiedenen gefährlichen Stoffe und Gegenstände“, unter die auch umweltgefährliche Stoffe fallen, unterliegen „ungereinigte leere Verpackungen, einschließlich leere Großpackmittel (IBC)...“ den transportrechtlichen Bestimmungen für Gefahrgüter [36]. Beim Transport müssen diese Verpackungen die gleichen lesbaren Aufschriften und Gefahrzettel enthalten wie in gefülltem Zustand. Dennoch besteht eine Ausnahme von der Transportgenehmigungspflicht bei der Rücknahme. Wenn die Verkaufsverpackungen eingesammelt und direkt zur Entsorgungsanlage oder zu einem Zwischenlager transportiert werden, in dem die Abfälle zu größeren Transporteinheiten zusammengestellt werden, solange sind sie nicht transportgenehmigungspflichtig [37].

#### Abfallrecht:

Die VerpackV weist den großen Teil der anfallenden Gefahrstoffverpackungen als „Verpackungen schadstoffhaltiger Füllgüter“ aus. Der Begriff steht jedoch nicht im Zusammenhang mit der Formulierung „Verpackungen mit schädlichen Verunreinigungen“, der in der BestbÜAbfV [38] unter Zuweisung des Abfallschlüssels 15 01 99D1 zur Kennzeichnung besonders überwachungsbedürftiger Verpackungen verwendet wurde [38]. Der darin festgelegte Regelungsinhalt beeinflusste bisher wesentlich den Verwertungskreislauf der Gefahrstoffverpackungen, da für besonders überwachungsbedürftige Verpackungsabfälle besondere Andienungs- und Überlassungspflichten aufgestellt werden können. Besonders überwachungsbedürftig werden Verpackungsabfälle dann, wenn sie nach Art, Beschaffenheit und Menge in besonderem Maße

- gesundheitsgefährdend
- luftgefährdend
- wassergefährdend
- explosibel
- brennbar sind, oder
- Erreger übertragbarer Krankheiten enthalten oder vorbringen können [6].

Dazu muß mindestens eines der genannten Stoffmerkmale auf den Abfall zutreffen. Das Abfallrecht [6,38] präziserte diese Stoffmerkmale zunächst nicht. Erst durch die Neufassung des Europäischen Abfallkatalogs über „gefährliche Abfälle“ [39], in dem erstmalig auch



---

Vergleich zur BestbÜAbfV, die seit dem 01.01.2002 außer Kraft gesetzt ist, werden die „gefährlichen Abfälle“ direkt als „besonders überwachungsbedürftig“ eingestuft. Besonders überwachungsbedürftige Verpackungsabfälle stehen dort unter den Abfallschlüsselnummern (ASN) „15 01 10 Verpackungen, die Rückstände gefährlicher Stoffe enthalten oder durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind“ sowie „15 01 11 Verpackungen aus Metall, die eine gefährliche feste poröse Matrix (z. B. Asbest) enthalten, einschließlich geleerter Druckbehälter“ [40].

Die Einstufung restentleerter Gefahrstoffverpackungen in besonders überwachungsbedürftigen Abfall erfolgt über die Restkonzentrationen gefährlicher Stoffe im Abfall. Dies ist dann gegeben, wenn die gefährlichen Stoffe die in Tab. 5 angegebenen Konzentrationen, bezogen auf das Gesamtgewicht des konkreten Abfalls, überschreiten. Die Stoffe sind anhand der Gefahrenbezeichnungen klassifiziert. Teilweise ist wie bei der Bezeichnung „ätzend“ über die R-Sätze eine weitere Unterteilung vorgenommen worden. Die in Tab. 5 aufgeführten Gefahrensymbole beziehen sich nicht auf die Einstufung der Abfälle gemäß AVV, sondern sind eine zusätzliche Information, welcher Aufdruck nach GefStoffV für Verpackungen vorgesehen ist, wenn sie in gefülltem Zustand Stoffe oder Zubereitungen der zugeordneten Gefahrenbezeichnung enthalten.

Aus Tab. 5 ist zu ersehen, dass eine Reihe von Gefahrenbezeichnungen nicht klar definiert sind. Dazu zählen neben besonderen Gefahren durch spezielle Stoffeigenschaften vor allem die Bezeichnungen explosiv, infektiös, und ökotoxisch. Sie sind nicht nur im Abfallverzeichnis nicht aufgeführt und definiert, sie sind auch in der dafür zugrunde gelegten Richtlinie nur erläuternd genannt. Die Regelungen zur besonderen Überwachungsbedürftigkeit von Gefahrstoffverpackungen nehmen keinen Bezug auf transportrechtliche Bestimmungen. Darum bleiben die Bestimmungen zu „ungereinigten leeren Verpackungen“ aus der GGVSE weiter unbeeinflusst von den abfallrechtlichen Erfordernissen bestehen.

Tab. 5: Einstufung gefährlicher Abfälle nach AVV [40] sowie Kennzeichnung voller Verpackungen abhängig von der Gefahrenbezeichnung der Füllgüter

Gefahrenbezeichnung	Bezeichnung für besondere Gefahren (R-Sätze)	Gefahrstoffkonzentration [Gew. %] an Gesamtabfall	Kennzeichnung nach GefStoffV für volle Verpackungen (Gefahrensymbol)
Flammpunkt $\leq 55$ °C		Gesamtabfall	kein Symbol bei R10 sonst F und F+
sehr giftig		$\geq 0,1$	T+
giftig		$\geq 3$	T
gesundheitsschädlich		$\geq 25$	Xn
ätzend	R35	$\geq 1$	C
	R34	$\geq 5$	C
reizend	R41	$\geq 10$	Xi
	R36 o.-R37-o. R38	$\geq 20$	Xi
krebserzeugend	R45 o. R49	$\geq 0,1$	T
	R40	$\geq 1$	Xn
fortpflanzungsgefährdend	R60 o. R61	$\geq 0,5$	T
	R62 o. R63	$\geq 5$	Xn
erbgutverändernd	R46	$\geq 0,1$	T
	R40 (neu R68 [42])	$\geq 1$	Xn
explosiv	nicht definiert/genannt in [40, 2]		teils E, sonst R-Sätze
brandfördernd	nicht definiert/genannt in [40, 2]		teils O, sonst R-Sätze
infektiös	nicht definiert/genannt in [40, 2]		nicht in GefStoffV
ökotoxisch	nicht definiert/genannt in [40, 2]		teils N, sonst R-Sätze
bestimmte Gefahren [2]*	nicht definiert/genannt in [40, 2]		R-Sätze oder nicht belegt

\*darunter „H12 Stoffe und Zubereitungen, die bei Berührung mit Wasser, Luft oder einer Säure ein giftiges oder sehr giftiges Gas abscheiden“ sowie „H13 Stoffe und Zubereitungen, die nach Beseitigung auf irgendeine Art die Entstehung eines anderen Stoffes bewirken können, z. B. ein Auslaugungsprodukt, das eine der o. g. Eigenschaften aufweist“

### 1.2.3 Rückführungswege

Ähnlich wie Verpackungen aus dem häuslichen Bereich werden bereits seit Anfang der 90er Jahre Industrieverpackungen von Unternehmen zurückgenommen und verwertet. Dabei haben sich spezielle Verwertungswege etabliert, die im Zuge der neu eingeführten Rücknahmepflicht für Gefahrstoffverpackungen modifiziert wurden. Hersteller und Vertreiber von Verpackungen, die beim privaten Endverbraucher anfallen, beteiligen sich in der Regel an einem System wie dem DSD, das die flächendeckende, regelmäßige Abholung beim Endverbraucher gewährleisten muß. Für Industrieverpackungen können andere Regelungen über den Rückgabeort erfolgen. Insbesondere für Verpackungen schadstoffhaltiger Füllgüter besteht nicht die Rücknahmepflicht am Ort der Entleerung oder dessen unmittelbarer Nähe. Hier muß nur in zumutbarer Entfernung eine unentgeltliche Rückgabemöglichkeit geschaffen werden. Da Hersteller und Vertreiber dazu auch Dritte beauftragen können [5], gründeten verschiedene Industriezweige zu diesem Zweck Unternehmen, die als „Beauftragte Dritte“ die bundesweite Rücknahme, Aufbereitung und Weitergabe zur Verwertung der anfallenden Industrieverpackungen organisieren. Diese Rückführungssysteme sind fast ausschließlich als „non-profit“-Gesellschaften aufgebaut. Eine Übersicht der wichtigen derzeit am Markt etablierten Rücknahmesysteme für Industrie- und Gefahrstoffverpackungen ist in Tab. 6 angegeben.

Die drei Systeme RIGK, REPASACK und KBS arbeiten werkstoffspezifisch und bieten seit Anfang des Jahres 2000 der Industrie auch die Möglichkeit, den Großteil der Gefahrstoffverpackungen einer Verwertung zuzuführen [43,44,45]. INTERSEROH bietet ebenfalls die Rücknahme und Verwertung von Gefahrstoffverpackungen an, ist aber im Vergleich zu den vorher genannten Systemen werkstoffunabhängig. Neben diesen vier Systemen, über den der Großteil der anstehenden Gefahrstoffverpackungen einer Verwertung zugeführt wird, haben sich mit PAMIRA oder P.D.R. weitere, sehr spezialisierte Systeme entwickelt. Über sie werden unter anderem die §3 Abs. 6 VerpackV [5] genannten Fraktionen „schadstoffhaltiger Füllgüter“ zurückgeführt, Pflanzenschutzmittel-Verpackungen über PAMIRA [22,23] sowie MDI-haltige Druckgasverpackungen über P.D.R.. Es hat sich auf die Rückführung und Verwertung der ca. 25 Mio. PU-Schaum Dosen spezialisiert, die jährlich in Deutschland sowohl beim privaten Endverbraucher als auch im industriell-gewerblichen Bereich anfallen [46]. Alle aufgeführten Systeme, zu deren Aufgabe auch die Verwertungsgarantie der Gefahrstoffverpackungen gehört, unterhalten ein flächendeckendes Netz geeigneter Annahme- und Aufbereitungsstellen.

Tab. 6: Rücknahmesysteme für Industrie- und Gefahrstoffverpackungen

System	Art	Verpackung/ Werkstoff	Gefahrstoff- verpackungen	Kennzeichnung Verpackung
KBS	Bringsystem bundesweit	Metall	Ja KBS eXtra	alle: Systemsymbole
RIGK	Bringsystem bundesweit	Kunststoff	Ja RIGK-G	Vergabe über
PAMIRA	Bringsystem bundesweit	Pflanzenschutz	Ja	Zeichennutzungs- verträge mit
REPASACK	Bringsystem bundesweit	Papier	Ja, erfolgt über RIGK	Herstellern, Befüllern oder
INTERSEROH	Holsystem bundesweit	werkstoff- unabhängig	Ja	Vertreibern
P.D.R.	Holsystem bundesweit	Polyurethan- Dosen	Ja	
EPSY	Bringsystem bundesweit	Styropor	Nein	
GVÖ	Holsystem bundesweit	Mineralöl- verpackungen	Ja	
GEBR	kombiniert bundesweit	werkstoff- unabhängig	Ja	
VfW	kombiniert bundesweit	branchenspezifisch, u. a. Medikamente	Ja	
RESY		Transport- verpackungen Papier/Pappe		

Der Verwertungskreislauf von Industrie- incl. Gefahrstoffverpackungen ist in Abb. 3 am Beispiel der Blechverpackungen [47] exemplarisch dargestellt. Die wesentlichen Schritte im Verwertungskreislauf für Verpackungsabfälle sind die Annahme, Aufbereitung, Verwertung sowie der für Gefahrstoffverpackungen besonders zu berücksichtigende Transport. Bei Holsystemen erfolgt das Abholen der Abfälle direkt beim Endverbraucher. Von dort werden sie zu einer geeigneten Annahmestelle gebracht.

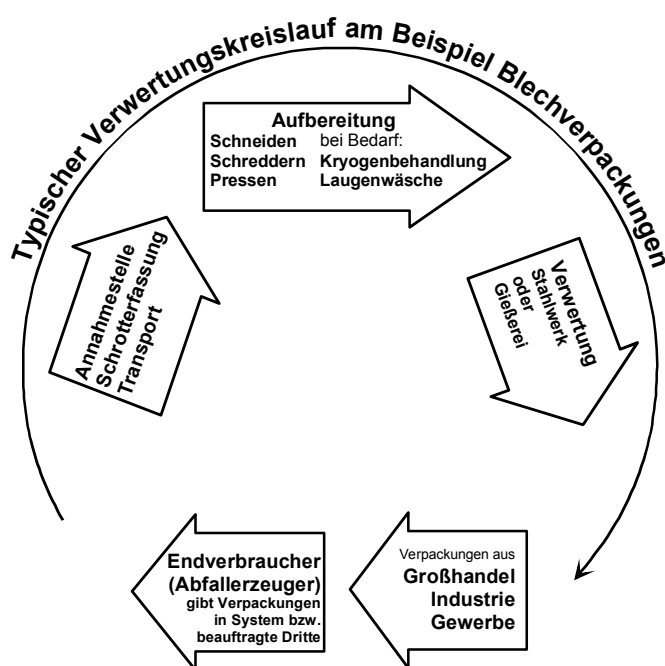


Abb. 3: Verwertungskreislauf für industrielle Blechverpackungen

Bei Bringsystemen entfällt der erste Transportschritt. Der Endverbraucher liefert die Verpackungen direkt an der Annahmestelle an. Von den Annahmestellen werden die Verpackungen generell zu einer Behandlungsanlage weitertransportiert. Insbesondere bei Gefahrstoffverpackungen ist dieser Transportschritt oft Teil des Rückführungsweges, da im Vergleich zur großen Zahl der Annahmestellen nur wenige Betriebe die technischen Einrichtungen besitzen, Gebinde mit Resten und Anhaftungen von Chemikalien aufzuarbeiten. Im Rahmen dieser Behandlungsverfahren werden die Verpackungsabfälle durch mechanische und chemische Methoden wie Sortieren, Zerkleinern oder Reinigen soweit aufbereitet, dass sie dem Verwertungsprozeß zugeführt werden können. So aufbereitete Stahlblechverpackungen werden anschließend im Stahlwerk eingeschmolzen und zu neuen Produkten verarbeitet. Dies ist der wirkliche Verwertungsschritt.



### **1.3 Praktische Schwierigkeiten bei der Verwertung von Gefahrstoffverpackungen**

Nachdem die Verwertung von Gefahrstoffverpackungen gesetzlich vorgeschrieben wurde und die betroffenen Unternehmen dies umsetzen, haben sich eine Reihe von praktischen Schwierigkeiten mit weitreichenden Konsequenzen auf die Verwertungskreisläufe ergeben. Das Kernproblem besteht in der unzureichenden Kenntnis über das Verhalten von Gefahrstoffverpackungen im Wertstoffkreislauf. Insbesondere mögliche schädliche Einflüsse auf die Schutzgüter Mensch und Umwelt sind derzeit nur schwierig abzuschätzen. Direkt davon betroffen sind zunächst die Betriebe, in denen gebrauchte Gefahrstoffverpackungen gesammelt oder aufbereitet werden. Gleichzeitig bestehen wegen der geringen Erfahrungen aber auch Regelungslücken in den rechtlichen Handlungsinstrumenten. Beide Faktoren zusammen führen zu Unsicherheiten im Vollzug bei allen am Verwertungskreislauf beteiligten Betrieben und Institutionen.

#### **1.3.1 Gefährdungen im Verwertungskreislauf**

Maßgebliche Ursache dieser Unsicherheiten ist die mangelnde Kenntnis der auftretenden Gefahrenmomente im Verwertungskreislauf. Industrielle Verpackungsabfälle fallen überwiegend werkstoffrein an. Mischfraktionen müssen vor der Verwertung getrennt werden, wobei Stahlblechverpackungen durch ihre magnetischen Eigenschaften besonders gut von den übrigen Werkstoffen abzutrennen sind. Trotzdem können die sortenreinen Abfälle ein sehr breites Spektrum an chemisch-technischen Produkten aufweisen. In vielen Fällen besteht zunächst Unklarheit über die genaue Zusammensetzung der Abfälle, besonders in Bezug auf die Menge an Resten und Anhaftungen der ehemaligen Füllgüter. Die Zusammensetzung der Abfallchargen und die Möglichkeit der Rückverfolgung bis zum Erzeuger wird zwar über die Dokumentationspflichten offengelegt und ermöglicht, das Gefährdungspotenzial kann daran aber noch nicht abgeleitet werden.

Gespräche mit Betreibern von Aufbereitungsanlagen für Gefahrstoffverpackungen haben diese Probleme im Rahmen von Betriebsbesichtigungen deutlich gemacht [48,49,50]. Die Gefährdungen ergeben sich aus den Eigenschaften der ehemaligen Füllgüter. Die angelieferten Verpackungschargen sind diesbezüglich uneinheitlich. In jeder Charge finden sich nicht nur verschiedene Gebindetypen mit unterschiedlicher Herkunft. Zusätzlich ist auch die Menge von Resten und Anhaftungen unterschiedlich und zunächst nicht bekannt. Bei den normalen größeren Anlieferungen per LKW kann der Entsorgungsbetrieb nur stichprobenartig kontrollieren. Mit besonders schlecht entleerten Gebinden ist nach den bisherigen Erfahrungen

aus der Praxis immer zu rechnen. Für solche Fälle müssen entsprechende Vorkehrungen getroffen werden, die einen schadlosen Umgang mit diesen Gebinden und deren Entfernung aus dem Verwertungskreislauf ermöglichen. Aufgrund des sehr breiten Spektrums chemischer Verbindungen, das sich aus der Gebindevielfalt ergibt, sind auch mögliche Schadstoffemissionen im Zuge der mechanischen und chemischen Behandlungsschritte in den betroffenen Betrieben bisher nur unzureichend einzuschätzen.

In Abb. 4 ist dargestellt, an welchen Stellen im Verwertungskreislauf mögliche schädliche Einwirkungen auf die im KrW-/AbfG genannten Schutzgüter potenziell auftreten können. Die besonderen Gefahrenpunkte liegen zum einen beim Transport zu oder zwischen Sammel- und Aufbereitungsstellen. Vor allem an diesen Stellen selbst ist aber mit erhöhten Gefahren zu rechnen, da dort aktiv mit den Abfällen umgegangen wird. Da die Behandlung der Abfälle dem Verwertungsschritt mit der Maßgabe voransteht, die Wertstoffe von den Begleitstoffen abzutrennen sowie eine schadlose Verwertung zu garantieren [6], kann der Verwertungsschritt bereits von den Gefahrenpunkten ausgeklammert werden.

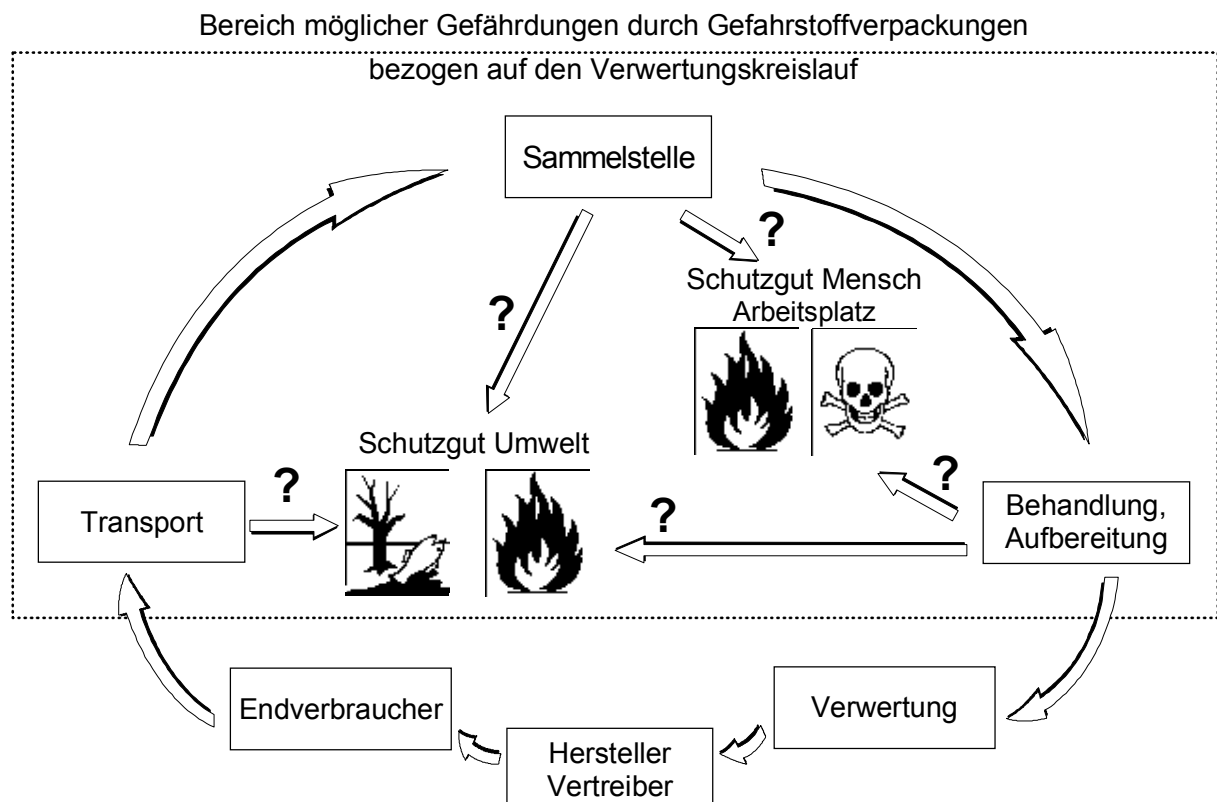


Abb. 4: Auswirkungen mangelnder Kenntnisse zum Gefährdungspotenzial auf die Verwertung von Gefahrstoffverpackungen

---

An allen dargestellten Gefahrenpunkten können Auswirkungen generell auf die beiden Schutzgüter Mensch und Umwelt unterschieden werden. Bei Transporten erfolgt kein manueller Umgang mit Verpackungsanfällen. Hier sind mögliche Schadstoffeinwirkungen am meisten auf die Umwelt zu erwarten. Denkbar sind dabei Transportunfälle oder auch auslaufende Flüssigkeiten aus Resten in Verpackungen. Wegen der relativ geringen Mengen pro Transporteinheit sind diese Einflüsse jedoch eher als gering anzusehen. Viel schwieriger sind die Gefährdungen im Bereich der Annahme- und Aufbereitungsstellen einzuschätzen, wo ein kontinuierlicher Abfallstrom besteht. Zum einen findet dort in Abhängigkeit von der Art der Rückführungssysteme ein teilweise intensiver manueller Umgang mit den Gebinden statt. Dazu zählen vor allem Kontroll- und Sortierarbeiten. Zum anderen können bei der Lagerung und den mechanisch-chemischen Behandlungsverfahren Schadstoffe freigesetzt werden. Somit sind besonders an diesen Stellen schädliche Auswirkungen auf die Schutzgüter Mensch und Umwelt möglich.

Neben den direkt mit der Rücknahme und Aufbereitung beschäftigten Betrieben sehen auch die Hersteller und Vertreiber chemisch-technischer Füllgüter an dieser Stelle Schwierigkeiten bei der Umsetzung ihrer Rücknahmepflichten [7]. Da das Gefahrenpotenzial mit der Menge der Restanhaftungen steigt, geben Unternehmen der chemischen Großindustrie ihren Kunden auf der Verpackung die Weisung, die Gebinde nur gespült in ein Kreislaufsystem zu geben. Dies funktioniert in der Praxis dann, wenn der Endverbraucher ein Unternehmen darstellt, welches die erforderlichen technischen Einrichtungen und den chemischen Sachverstand dazu hat [50]. Endverbraucher, die nicht aus dem Bereich der chemischen Industrie kommen, haben dazu häufig nicht die Möglichkeit. Restentleert im Sinne einer „bestimmungsgemäß ausgeschöpften“ Verpackung wird in solchen Fällen allein durch das Ausgießen oder Ausschütteln erreicht. Hersteller von Formulierungen sehen dort Optimierungsmöglichkeiten, indem sie ihren Endverbrauchern die notwendigen Empfehlungen und Hinweise zur bestmöglichen Entleerung anhand geben. Sie weisen jedoch darauf hin, das restentleerte Gebinde aus diesem Marktbereich in der Praxis immer eine höhere Menge an Restanhaftungen im Vergleich zu gespülten Gebinden aufweisen werden.

Handlungshilfen für die Risikobewertung des Verwertungskreislaufs auf der Grundlage von Daten zu Schadstoffemissionen liegen für Gefahrstoffverpackungen kaum vor. Insbesondere bei zu den Aufbereitungsprozessen sind solche speziellen Untersuchungen nicht ausreichend verfügbar. Die wenigen bisherigen Ergebnisse richten sich in erster Linie auf den Bereich Arbeitsschutz. Eine Reihe von Untersuchungen dokumentieren mögliche biogene Belastungen durch Stäube in Wertstoffsortieranlagen [51,52]. Sie wurden in Anlagen zur Aufbereitung von DSD-Abfällen festgestellt. Diese Belastungen traten bei stark keimemittierenden Tätigkeiten

durch Ausschütteln nicht restlos entleerter Säcke oder in mechanischen Abscheidern auf. Chemische Belastungen untersuchten Schulz und Salthammer an MDI-haltigen Montageschäumen. Sie konnten nahe am Auslaßrohr von PU-Dosen keine Überschreitungen der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  MDI messen [53,54].

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse beschreiben einerseits mögliche Gefahren, die von einem ganz bestimmten Produkt ausgehen können. Andererseits sind die Untersuchungen in Wertstoffsortieranlagen bereits sehr umfassend, dokumentieren aber erwartungsgemäß die seit mehreren Jahren in Frage stehenden Gefährdungen bei der Aufbereitung von DSD-Abfällen. Alle Untersuchungen sind zunächst nur auf das Schutzgut Mensch ausgerichtet. Mögliche Gefährdungen für die Umwelt wurden bisher nicht berücksichtigt.

### **1.3.2 Fehlende Einstufungskriterien**

Der Gesetzgeber hat eine Reihe rechtlicher Handlungsinstrumente geschaffen, über die der Umgang restentleerter Gefahrstoffverpackungen geregelt wird. Sie sind in Tab. 7 aufgeführt. Sie dienen nicht nur den Behörden zur Kontrolle und Überwachung, sie geben auch den betroffenen Betrieben durch die untergesetzlichen Regelwerke GefStoffV, AVV oder TRGS 520 [35] notwendige Praxishilfen für den Umgang. Auch wegen der geringen Kenntnisse über konkrete Gefährdungen im Verwertungskreislauf weisen diese Handlungsinstrumente jedoch Regelungslücken auf. Die Einstufung in besonders überwachungsbedürftige Verpackungsabfälle ist zwar nach Tab. 5 für das Schutzgut Mensch klar definiert. Bezogen auf das Schutzgut Umwelt konnten bisher jedoch keine Kriterien aufgestellt werden, obwohl dies für die Umsetzung des europäischen Abfallverzeichnis vom Gesetzgeber als notwendig angesehen wird [55]. Gleiches gilt für Abfälle mit der Gefahrenbeschreibung explosiv, brandfördernd oder infektiös. Sofern Kriterien genannt sind, erfolgt die Einstufung pauschal nur auf Basis der Stoffeigenschaften des ehemaligen Füllgutes. Sie erfolgt nicht unter Berücksichtigung der speziellen Gegebenheiten im Verwertungskreislauf, wie dies über § 4 und § 41 KrW-/AbfG [6] vorgesehen ist.

Aufgrund dieser Lücken und dadurch, dass der Vollzug des Abfallrechts in den einzelnen Bundesländern über landeseigene Abfallgesetze erfolgt, ergeben sich weitere Schwierigkeiten in der praktischen Umsetzung der Rückführung gebrauchter Gefahrstoffverpackungen. In wichtigen abfallrechtlichen Fragen erfolgt daher auch aufgrund unterschiedlicher wirtschaftlicher Eigeninteressen [56] seit Jahren eine uneinheitliche Auslegung zwischen einzelnen Bundesländern und dem Bund [57].

Tab. 7: Rechtliche Handlungsinstrumente für gebrauchte Gefahrstoffverpackungen

rechtlicher Rahmen	Inhalte und Konsequenzen
<b>EU</b>	
91/689/EWG, 2000/532, 2001/118/EG, mit Bezug auf	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abfallverzeichnis; stuft Abfälle aller Art aufgrund der Inhaltsstoffe ggf. als „gefährlicher Abfall“ ein.</li> <li>- verschiedene Gefahren, besonders Schutzgut Umwelt, sind nicht definiert</li> </ul>
67/548/EWG	<ul style="list-style-type: none"> <li>- regelt die Einstufung gefährlicher Stoffe; indirekt die Einstufung gefährlicher Abfälle</li> </ul>
<b>Bundesrepublik</b>	
KrW-/AbfG mit VerpackV und	<ul style="list-style-type: none"> <li>- regeln generellen Umgang mit Abfällen und stellen Rücknahmeverpflichtung für Verpackungsabfälle auf</li> <li>- Gesetzesvollzug obliegt den Ländern</li> </ul>
AVV, vormals BestbÜAbfV	<ul style="list-style-type: none"> <li>- stuft Abfälle als „besonders überwachungsbedürftig“ ein; automatisch dann, wenn Einstufung als „gefährlicher Abfall“ nach EU vorliegt, darunter Gefahrstoffverpackungen</li> <li>- verschiedene Gefahren, besonders Schutzgut Umwelt, sind nicht definiert</li> <li>- für „besonders überwachungsbedürftige“ Abfälle bestehen in einigen Bundesländern besondere Andienungs- und Überlassungspflichten</li> </ul>
ChemG / GefStoffV mit	<ul style="list-style-type: none"> <li>- regelt die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung von Stoffen und Zubereitungen anhand ihrer Gefährlichkeit</li> </ul>
TRGS 520	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Umgangsregeln zur Errichtung und Betrieb von Sammelstellen und zugehörigen Zwischenlagern für Kleinmengen gefährlicher Abfälle des DSD, Industrieverpackungen bleiben unberücksichtigt</li> </ul>
GGVSE mit Anlagen ADR	<ul style="list-style-type: none"> <li>- regelt die Kennzeichnung und den Transport von Stoffen und Zubereitungen abweichend vom ChemG</li> <li>- ungereinigte leere Gefahrgutverpackungen unterliegen grundsätzlich der GGVSE</li> </ul>

Besonders betrifft dies die Andienungs- und Überlassungspflichten. Bei Überlassungspflicht ist dem öffentlich rechtlichen Entsorgungsträger der Verpackungsabfall zu überlassen. Besteht Andienungspflicht, entscheidet der Entsorgungsträger, wo die Verpackungsabfälle verwertet werden. Das geschieht nicht zwangsläufig in den Anlagen des Entsorgungsträgers. Beispiele

dieser länderspezifischen Regelungen finden sich u. a. in Hessen [58] mit der Hessischen Industriemüll GmbH (HIM), die eigene Abfallbehandlungsanlagen unterhält, und Rheinland-Pfalz [59]. Der dort beauftragten landeseigenen Sonderabfall-Management-Gesellschaft Rheinland-Pfalz mbH (SAM) sind die besonders überwachungsbedürftigen Abfälle anzudienen, die sie dann geeigneten Entsorgungsanlagen zuweist. Neben der Überwachung der Verwertung bestätigt die SAM ferner die Verwertungs- und Entsorgungsnachweise. Im Vergleich zur HIM mit eigenen Anlagen zur Abfallbehandlung beschränkt sich die Tätigkeit der SAM vorwiegend auf die Lenkung und Überwachung der Stoffströme. Als Nachteil ergeben sich höhere Verwertungskosten. Durch Zuweisungen im Rahmen der Andienungspflicht werden Gebühren fällig, ohne dass sich dabei die Stoffkreisläufe ändern. Recyclate aus der stofflichen Verwertung verteuern sich dadurch relativ zu den konkurrierenden Ursprungsprodukten [60].

Durch die unterschiedlichen Eigeninteressen, vor allem aber auch durch die mangelnden Kenntnisse über das Gefahrenpotenzial von Gefahrstoffverpackungen werden ähnliche Verpackungsabfälle in der Bundesrepublik lokal unterschiedlich eingestuft. Eine Genehmigungsbehörde in Rheinland-Pfalz stufte eine restentleerte Caprolactamverpackung als besonders überwachungsbedürftig ein, während ein restentleerter Zementsack nicht als besonders überwachungsbedürftig angesehen wurde [61]. Die Eigenschaften der beiden Füllgüter und deren Verpackung sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 8: Füllguteigenschaften unterschiedlich eingestufte restentleerte Verpackungen

<b>Caprolactam</b>	<b>Zement</b>
(Kunststoffvorprodukt)	Pulver; schüttfähiger fester Stoff
Pellets, schüttfähiger fester Stoff im Kunststoffsack	im Papiersack
<b>Stoffeigenschaften [62]:</b>	
Reizend auf Atemwege, Augen, Haut Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken	Reizend auf Atemwege, Augen, Haut
nach längerer Exposition:	
Nasenbluten, Hautausschlag, Entzündung	Verätzung des Augengewebes Verätzung der Haut Sensibilisierung möglich

---

Da bundesweit operierende Systeme die Gefahrstoffverpackungen zurückführen und verwerten (vgl. Tab. 6), erschweren lokal unterschiedliche Einstufungen ähnlicher oder gleicher Verpackungen den Verwertungskreislauf. Um ihren Rücknahmepflichten nachzukommen, brauchen sowohl die Rücknahmesysteme als auch die Hersteller und Vertrieber von Produkten bundeseinheitlich ausgelegte Kriterien für die Verwertung ihrer Gefahrstoffverpackungen [63].

### **1.3.3 Auswirkungen**

Die Folgen und Auswirkungen der dargestellten Schwierigkeiten sind zusammenfassend in Abb. 5 dargestellt. Die Unsicherheiten beim Umgang mit Gefahrstoffverpackungen erhöhen direkt die Gefahr schädlicher Einwirkungen auf den Menschen und die Umwelt. Der Effekt wird zusätzlich mit falschen Abfalleinstufungen durch den Endverbraucher begünstigt, meist infolge von Unwissenheit. Nach KrW-/AbfG obliegt es zunächst ihm allein, seine Verpackungsabfälle nach Gebrauch am Ort des Anfallens einzustufen. Damit legt er auch ihren Verwertungsweg fest. Ohne Hinweis auf die möglichen Gefahren bei der Verwertung sowie der Kenntnis der Verwertungswege, ist die eigenverantwortliche Deklaration seiner Abfälle nahezu unmöglich. Fehleinstufungen und daraus resultierend fehlgeleitete Chargen gefährlicher Verpackungsabfälle in Anlagen, die für deren Aufbereitung weder technisch noch personell ausgelegt sind, sind die Folge.

Durch die uneinheitliche Einstufung wird die Rückführung von Gefahrstoffverpackungen erschwert. Gleichzeitig steigt damit auch der Aufwand an Organisation und Dokumentation. Dies bedingt neben höheren Verwertungskosten auch eine schlechtere Kontrollierbarkeit durch Betriebe und Behörden. Der einfachere Weg für den Abfallerzeuger kann dann die nicht erwünschte Beseitigung sein. Dadurch entsteht nicht nur ein Wertverlust. Vielmehr induziert dies auch mittel- bis langfristige Gefährdungen für Mensch und Umwelt, denn die schädlichen Reste und Anhaftungen an Verpackungen werden dann nicht über die Aufbereitungsanlagen der Kreislaufwirtschaft entfernt und sicher beseitigt.

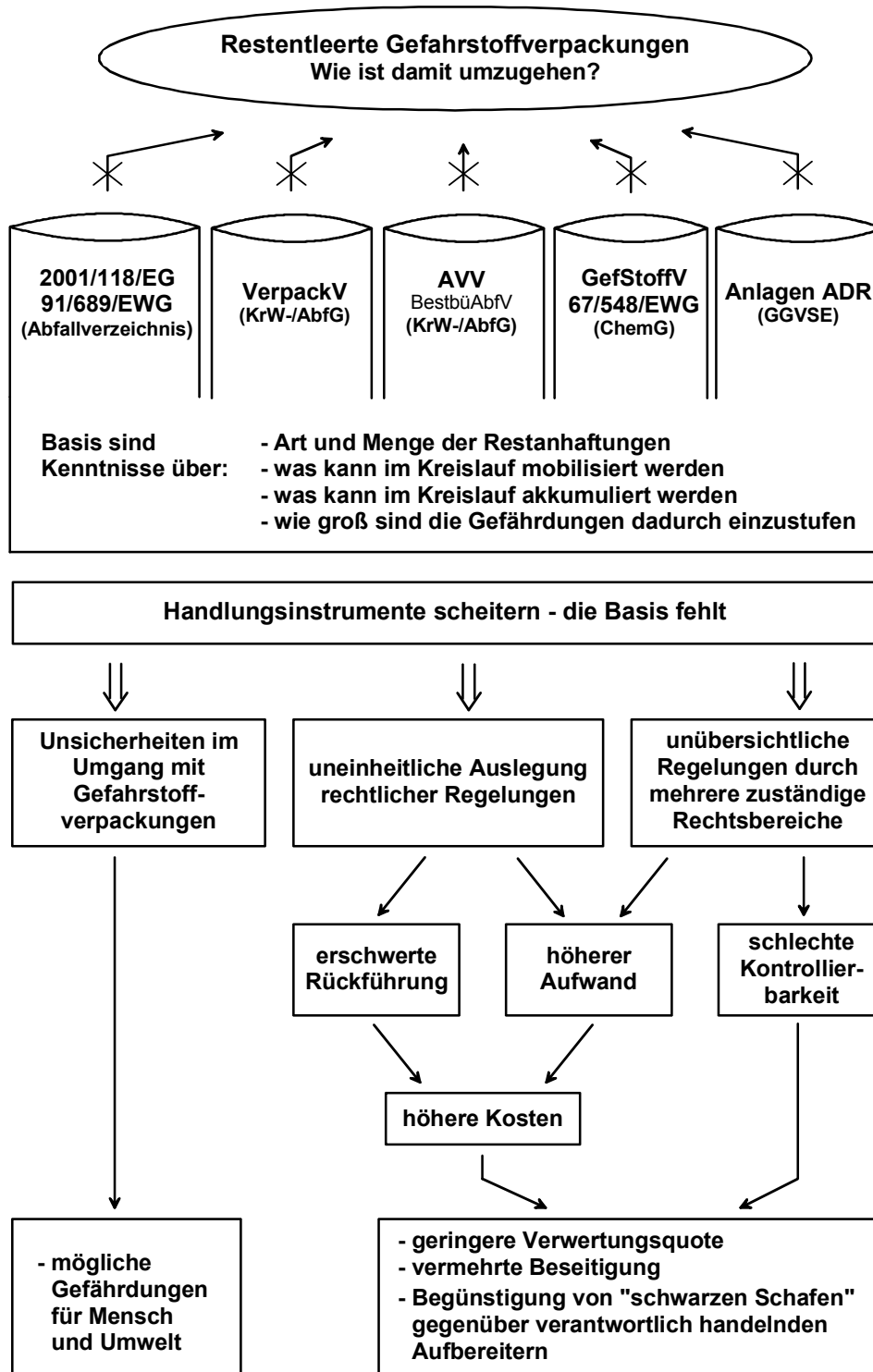


Abb. 5: Auswirkungen der mangelnden Kenntnisse des Gefährdungspotenzials auf die Verwertung von Gefahrstoffverpackungen



## 1.4 Aufgabenstellung und Untersuchungsgegenstand

Ziel dieser Arbeit ist der Erhalt von konkreten Informationen und Handlungshinweisen, welche Gefahren bei der Verwertung von restentleerten Gefahrstoffverpackungen auftreten und wie sie minimiert werden können. Die Ergebnisse sollen Entscheidungshilfen für betroffene Unternehmen sowie Behörden liefern, wie mit Abfällen dieser Art verantwortungsbewußt umgegangen werden kann und wie sie bezüglich ihrer gefährlichen Eigenschaften zu bewerten sind. Um dies zu ermöglichen, wurden in der vorliegenden Arbeit zwei Themenkomplexe untersucht. Zum einen wurde an ausgewählten Inhaltsstoffen die Freisetzung von Schadstoffen aus Epoxidharzformulierungen untersucht. Zum anderen wurden bei einer Reihe industrieller Rücknahmesysteme die genauen Verwertungswege und Behandlungsprozesse erfaßt. Die Ergebnisse wurden anschließend zusammenfassend bewertet und daraus mögliche Einstufungskriterien für Gefahrstoffverpackungen abgeleitet.

### **Untersuchungen zum Schadstoffverhalten restentleerter Gefahrstoffverpackungen:**

Das Schadstoffverhalten sollte zielgerichtet in Bezug auf die Gefahrenbeschreibung „ökotoxisch“ erfolgen, da sie bisher in den rechtlichen Handlungsinstrumenten nicht definiert ist. Die Untersuchungen erfolgten dazu an der marktrelevanten Produktgruppe der Epoxidharze. Sie wurde stellvertretend für alle Füllgüter gewählt, die nach Gebrauch ihre chemischen Eigenschaften in einer restentleerten Verpackung durch Abreagieren oder Aushärten ändern. Dort bestehen die größten Unsicherheiten bei der Beurteilung des Gefährdungspotenzials. Die untersuchte Schadstoffgruppe waren Alkylphenole, die sowohl große toxikologische als auch ökotoxikologische Bedeutung haben. Im Rahmen der Untersuchungen wurde zunächst ein Analyseverfahren auf Basis der Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie (GC/MS) nach Anreicherung auf Festphase (SPE) für Wasserproben entwickelt. Nach Validierung des Verfahrens wurde die Verbreitung der Analyten im Zulauf und Ablauf einer kommunalen Großkläranlage bestimmt. Diese lieferte aktuelle Ergebnisse zur Abwasserfracht sowie zum Abbau der Verbindungen. Anschließend erfolgte die Untersuchung von Wasserproben in verschiedenen Abwässern eines metallaufbereitenden Betriebes. Die Betriebsabläufe und technischen Einrichtungen waren speziell für die Emballagenaufbereitung ausgelegt und optimiert. Bei diesen Untersuchungen wurden die Praxisdaten zur Emissionssituation von Alkylphenolen bei der Aufbereitung gesammelt. Anschließend wurden Untersuchungen zum Aushärte- und Elutionsverhalten der Alkylphenole an ausgewählten Epoxidharzen durchgeführt. Nach Abstimmung mit den vorher gewonnenen Daten sollte eine Abschätzung darüber erlauben, welchen Emissionsbeitrag verschieden ausgehärtete Epoxidharze am Gesamtschadstoffaufkommen bei Aufbereitungsprozessen liefern. Insgesamt

waren die Daten Grundlage zur Beantwortung der Frage, unter welchen Voraussetzungen restentleerte Verpackungen dieser Produkte als gefährlicher Abfall angesehen werden müssen oder nicht.

### **Erfassung der Verwertungswege restentleerter Gefahrstoffverpackungen:**

Zweiter Teil der Untersuchungen war die Erfassung der Verwertungswege für Industrieverpackungen. In diesem Schritt wurden anhand der drei Rücknahmesysteme KBS, REPASACK und RIGK, die genauen Betriebsabläufe für Verpackungsabfälle aus Blech, Papier und Kunststoff erfaßt. Dazu erfolgte unter anderem die Besichtigung einer Reihe von Annahme- und Aufbereitungsstellen für die unterschiedlichen Verpackungswerkstoffe. Dadurch wurden die speziellen Gefahrenpunkte beim Umgang mit Verpackungsabfällen erfaßt, wie sie je nach manueller oder maschineller Art des Umgangs an Sortier-, Pelletier- oder Zerkleinerungsanlagen auftreten können.

Die gewonnenen Ergebnisse aus den Untersuchungen des Schadstoffverhaltens und der Erfassung der Verwertungsprozesse wurden anschließend anhand toxikologischer und ökotoxikologischer Daten bewertet. Abschließend wurden daraus detaillierte Einstufungskriterien als Empfehlung für die Verwertung von Gefahrstoffverpackungen in Abhängigkeit der Verwertungswege vorgeschlagen.

## **2 Untersuchungen von Schadstoffen aus Epoxidharzformulierungen**

Die Untersuchung des Schadstoffverhaltens sollte stellvertretend für abreagierende Füllgüter anhand einer ausgesuchten Produktgruppe erfolgen und speziell die Ergebnisse liefern, die eine Gefährdungsabschätzung der bisher nicht oder nur unzureichend definierten Handlungsinstrumente wie „ökotoxisch“ ermöglicht. Zu der Produktgruppe sollten zudem wenig Kenntnisse über das Verhalten restentleerter Verpackungen im Verwertungskreislauf vorliegen. Dementsprechend mußte eine marktrelevante Gruppe mit Inhaltsstoffen ökotoxikologischer Eigenschaften gefunden werden, die nach Gebrauch teilweise oder ganz abreagieren. Die Auswahl erfolgte zuerst nach Rücksprache mit betroffenen Kreislaufsystemen. Anhand dieser Auskünfte und Recherchen in Produkt- und Sicherheitsdatenblättern verschiedener Hersteller und Vertreiber wurden zunächst die Gruppe der Epoxidharze und anschließend daraus stellvertretende Produkte ausgewählt.

Formulierungen waren verglichen mit reinen chemischen Stoffen besser für die Untersuchungen geeignet. Gerade bei Formulierungen sind Aussagen schwierig zu treffen, wenn die Produkte direkt nach Gebrauch oder erst im Zuge der Verwertung ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften ändern. Dies trifft auf die meisten Lacke, Beschichtungen oder Klebstoffe zu. Darin lassen sich Formulierungen einerseits in Produkte unterscheiden, die durch physikalische Prozesse wie der Verdunstung von Lösungsmitteln ihre gefährlichen Eigenschaften verlieren. Andererseits können Formulierungen auch durch chemische Reaktionen ihre Eigenschaften verändern und zu ungefährlichen Produkten umgewandelt werden. In diese Kategorie fallen Polyurethane und Epoxidharze. Isocyanathaltige Polyurethane (MDI) haben vor allem humantoxikologische Bedeutung [64]. Epoxidharzformulierungen werden ebenfalls humantoxikologische Wirkungen zugewiesen [65,66]. Weiterhin sind aber durch den Einsatz von Bisphenol A als Harzgrundstoff [67] sowie Additiven wie Nonylphenol auch ökotoxikologische Auswirkungen möglich [68]. Neben ihren akut toxischen Wirkungen können die Substanzen auch das Hormonsystem beeinflussen. Somit waren Epoxidharze für die Untersuchungen besonders geeignet.

### **2.1 Epoxidharzformulierungen**

Epoxidharze zählen zur Stoffgruppe der Reaktionharze. Sie sind nach DIN 16945 „flüssige oder verflüssigbare Harze, die für sich oder mit Reaktionsmitteln (Härter, Beschleuniger u. a.) ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten durch Polyaddition bzw. Polymerisation härten“ [69]. Epoxidharze zeichnen sich durch hohe Festigkeit, gute elektrische Eigenschaften, gutes

Haftungsvermögen auf vielen Oberflächen sowie einer guten Chemikalienbeständigkeit aus. Sie finden deshalb breite Anwendung als Vergußmassen für Isolatoren oder für Platinen in der Elektrotechnik, für strukturelle Lamine und als Klebstoffe in Verbundwerkstoffen sowie in vielen Bereichen des Oberflächen- und Korrosionsschutzes [70]. Allein auf das Anwendungsgebiet Oberflächenschutz entfielen im Jahr 1990 57 % der verbrauchten Epoxidharze, im Bereich Bauindustrie/ Klebstoffe Verbundstoffe/ Werkzeugharze wurden 26 % eingesetzt [71]. Der Verbrauch von Epoxidharzen ist steigend. Wurden in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 1995 noch 183 000 t Epoxidharze in Primärform hergestellt, so betrug die Produktion im Jahr 2000 bereits 232 000 t [72,73]. Der Vertrieb von Epoxidharzformulierungen erfolgt überwiegend in Stahlblechverpackungen. Die Verpackungsgröße variiert je nach Anwendungsbereich von 1 L Kleingebinden über 20 L bis hin zu 200 L Großgebinden.

### **2.1.1 Aufbau und Zusammensetzung**

Epoxidharze werden durch Polymerisation von Grundharzen über geeignete Härter erzeugt. Die Polymerisation der Grundharze erfolgt über die für diese Kunststoffe namensgebende Epoxy-Gruppe. Mit zunehmendem Molekulargewicht der Grundharze und Kettenlängen von  $n > 1$  kann die Polymerisation auch zusätzlich über die Hydroxy-Gruppen erfolgen. Über die Zugabe von Härtern, die entweder katalytisch die Homopolymerisation der Harze initiieren oder als bifunktionelle H-acide Verbindungen mit den funktionellen Gruppen des Harzes reagieren, wird der Polymerisationsprozeß durchgeführt. Epoxidharze werden somit grundsätzlich als 2-Komponentensysteme bestehend aus Harz und Härter angeboten. Die Komponenten werden je nach Anwendungsbereich in getrennten Gebinden wie auch in Mischungen geliefert [74].

Die derzeit am häufigsten verwendete Grundharzverbindung ist ein Glycidylether auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin, die mehr als 90 % der Weltproduktion an Epoxidharzen ausmacht [75]. Er wird überwiegend durch die in der Epoxidharzherstellung übliche Umsetzung von Dihydroxyverbindungen mit Epichlorhydrin hergestellt, hier mit 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A). Aus der in Abb. 6 dargestellten Reaktion von Bisphenol A und Epichlorhydrin entstehen Harze in Form von Diglycidylethern mit Kettenlängen von  $n = 0$  bis  $n = 30$  [76]. Epoxidharze werden bei einem Molekulargewicht ab ca. 800 g/Mol fest. Das entspricht einer Kettenlänge von  $n \geq 1$ . Flüssige Harze haben deshalb eine hohe Viskosität von 12 000 -20 000 mPa·s bei 25 °C [71].

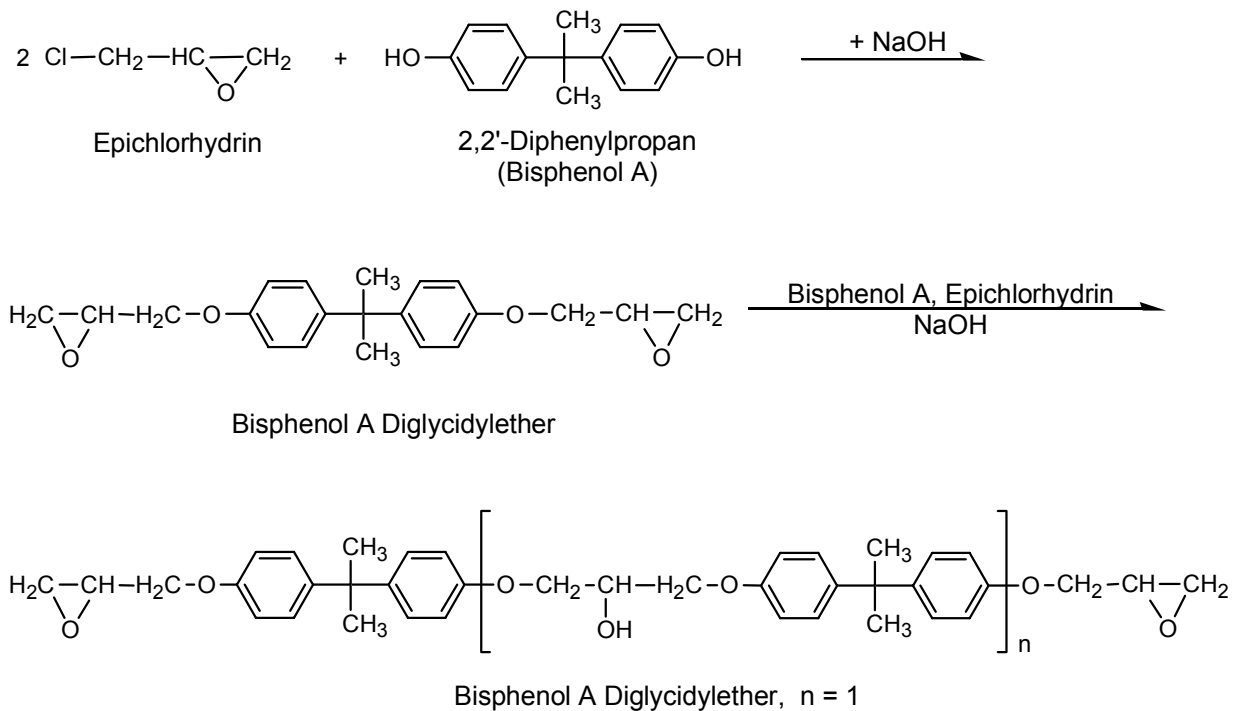


Abb. 6: Darstellung von Epoxidharzen auf Basis von Bisphenol A

Zur Verringerung der Viskosität werden den Harzen Verdünner in Form von organischen Lösungsmitteln oder reaktiven Verdünnern zugesetzt. Reaktive Verdünner sind meist leichte aliphatische oder aromatische Mono- und Diglycidylether, die über die Reaktion aus 1,4-Butandiol oder o-Kresol mit Epichlorhydrin hergestellt werden [71]. Als organische Lösungsmittel werden neben aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen vor allem Xylol oder Benzylalkohol eingesetzt [77,78]. Die hergestellten Epoxidharze sind in dieser Form stabil. Erst durch Zugabe von Härtersubstanzen wird die dreidimensionale Polymerisation zum Kunststoff eingeleitet.

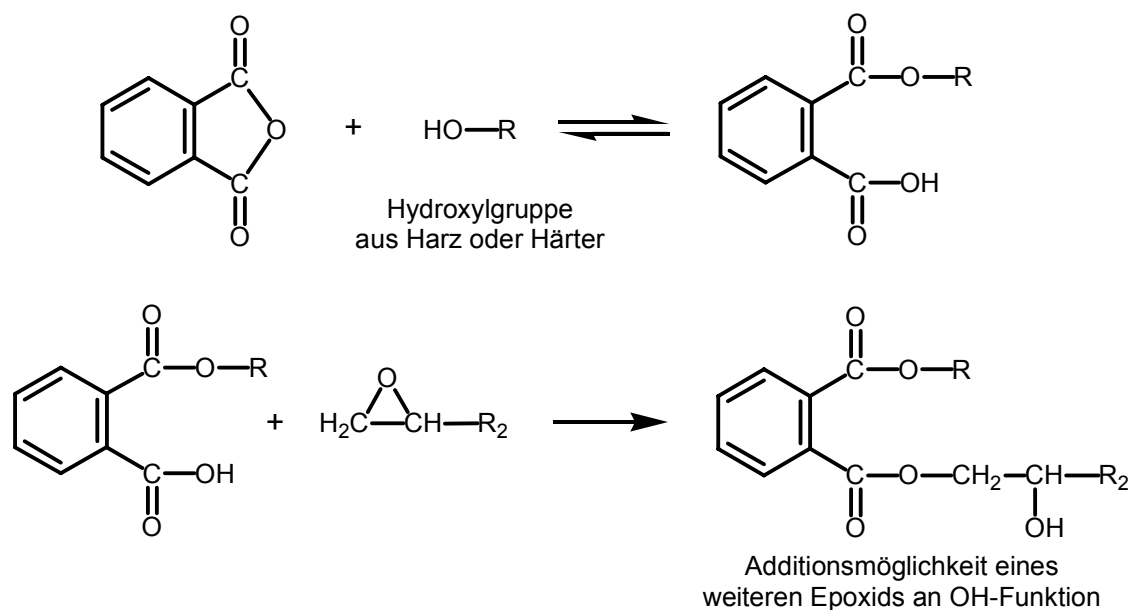
### 2.1.2 Härtingsprozeß

Die Aushärtung erfolgt exotherm durch Aufspaltung der Epoxy-Funktion. Dazu sind besonders Verbindungen wie Phenole, Alkohole, Thiole sowie primäre und sekundäre Amine geeignet. Des Weiteren kann die Aushärtung auch mit Carbonsäureanhydriden erfolgen. Sie erfordert jedoch die zusätzliche Wärmezufuhr von außen. Beide Reaktionen sind in Abb. 7 dargestellt. Die Härting mit Carbonsäureanhydriden wird durch eine anwesende alkoholische Hydroxylgruppe in einer Gleichgewichtsreaktion eingeleitet. Die weiteren Reaktionsschritte mit dem Epoxid des Bisphenol A Diglycidylethers (BADGE) verlaufen irreversibel. Bei der Härting

mit Aminen können sämtliche aktiven H-Atome nacheinander mit dem Epoxid bis zur Bildung des tertiären Amins abreagieren [74].

Die Härtung mit Polyaminen hat die wirtschaftlich größte Bedeutung. Sie härtet schnell innerhalb weniger Stunden und bereits bei Raumtemperatur aus. Sie finden deshalb vor allem bei allen Arten von Beschichtungen Verwendung und werden dort als getrennte Harz-Härter-Systeme angeboten. Weniger verbreitet ist die Härtung über Carbonsäureanhydride. Sie sind im Vergleich zu den Polyaminsystemen weniger chemikalienbeständig, zeichnen sich aber durch größere Hitzestabilität aus [76].

#### Härtung mit Carbonsäureanhydriden



#### Härtung mit primären und sekundären Polyaminen

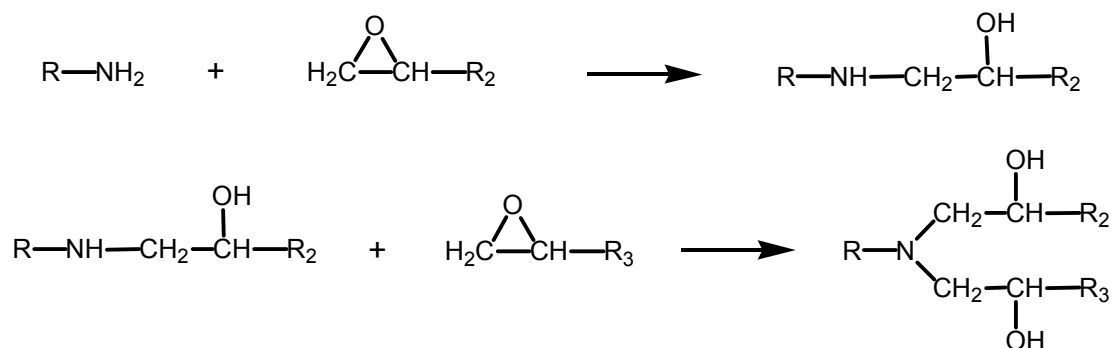


Abb. 7: Aushärtung von Epoxiden mit Carbonsäureanhydriden und Polyaminen

### 2.1.3 Eigenschaften ausgewählter Härter und Additive

Während die technischen Harzformulierungen meist ein kleines Spektrum von Inhaltsstoffen aufweisen, können Härterformulierungen weitaus komplexer zusammengesetzt sein. Die gewünschten Produkteigenschaften der späteren Kunststoffe werden überwiegend über die Härter und deren Additive gesteuert. Eine Auswahl häufig eingesetzter Härter und Additive ist zusammen mit ihren chemisch-toxikologischen Eigenschaften [79] in Tab. 9 angegeben. Am häufigsten werden Amin-Härter eingesetzt. Sie zeichnen sich durch geringe Viskosität aus, härten bereits bei Raumtemperatur und sind im Vergleich zu anderen Härtern preiswert.

Von den Aminen werden überwiegend die aliphatischen und cycloaliphatischen Verbindungen verwendet. Sie sind hochreaktiv und weniger toxisch gegenüber den aromatischen Aminen. Diese Amine zeigen im Vergleich zu den nicht aromatischen Verbindungen weniger Reaktivität und somit eine längere Gebrauchsdauer [71]. Nahezu alle Polyaminhärter zeichnen sich durch ätzende (R34) und sensibilisierende (R43) Eigenschaften aus. Ebenso haben eine Reihe von Härterkomponenten im Wasser ökotoxikologische Wirkungen (R 50-51-52-53). Im Vergleich dazu zeigen die wirtschaftlich weniger bedeutenden Carbonsäureanhydride nur reizende und sensibilisierende, in wenigen Fällen wie bei Maleinsäureanhydrid (R34) auch ätzende Wirkung [79].

Neben den Härterkomponenten werden die Produkteigenschaften auch über weitere Zusatzstoffe wie anorganische Salze, Glasfasern, Farbpigmente oder Lösungsmittel bestimmt. Die am meisten verwendeten Lösungsmittel wie Xylene oder Benzylalkohol sind entzündlich und gesundheitsschädlich. In vielen Lacken und Beschichtungen zum Korrosionsschutz finden Alkylphenole Anwendung. 4-*tert.*-Butylphenol (4tBP) wirkt sowohl als Antioxidans als auch als Lichtstabilisator. Nonylphenol (NP) wird ebenfalls als Alterungsschutzmittel verwendet [80]. Zusätzlich erhöhen sich bei Einsatz von Alkylphenolen auch die wasserabstoßenden Eigenschaften der Epoxidharze [81]. Humantoxikologisch haben Alkylphenole reizende und sensibilisierende Eigenschaften. Speziell NP wird als ätzend und auch umweltgefährlich eingestuft. Eine besondere Eigenschaft der drei Substanzen 4tBP, NP und Bisphenol A (BPA) als Ausgangsstoff der Harze wird in den Regeln zur Kennzeichnung gefährlicher Stoffe nicht berücksichtigt. Für NP und BPA liegen konkrete Hinweise vor, dass endokrin wirksam sind und das Hormonsystem in lebenden Organismen beeinflussen. Bei 4tBP besteht der Verdacht der möglichen Beeinflussung. Alle drei Substanzen sind deshalb in die Prioritätsliste der EU zur weiteren Untersuchung aufgenommen worden [82]. In einer EU-Studie zur Risikoabschätzung des Einsatzes von NP und seinen Derivaten wird der Einsatz von reinem NP in Epoxidharzen in Westeuropa 1997 auf 1 500 t beziffert. Dies entspricht 2 % des Gesamtumsatzes an NP in der

EU. Ca. 60 % des Gesamtumsatzes werden zur Herstellung von Nonylphenoethoxylaten verwendet [83]. Die Ethoxylate werden unter anderem als Tenside in der Textilindustrie eingesetzt. Aufgrund dieser Studie gibt die EU die Empfehlung, insbesondere die Auswirkungen von NP auf die aquatische und terrestrische Umwelt weiter zu untersuchen [84].

Tab. 9: Eigenschaften häufig eingesetzter Härter und Additive

<b>Carbonsäureanhydride</b>		
Hexahydrophthalsäureanhydrid R 41-42/43 Xn	Phthalsäureanhydrid R 22-37/38-41-42/43 Xn	Pyromellitsäuredianhydrid R 41-42/43 Xn
-----		
<b>aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyamine</b>		
Trimethylhexamethyldiamin* R 22-34-43 C	Tetraethylenpentamin R 21-34-43-51/53 C, N	Isophorondiamin R 21/22-34-43-52/53 C
3,3'-Dimethyl-4,4'- diaminodicyclohexylmethan* R 22-23/24-35-51/53 T, C, N	m-Xylyldiamin* R 20/21/22-34 C	m-Phenyldiamin R 23/24/25-36-43-50/53-68 T, N
-----		
<b>Harz und Härterbestandteile</b>		
Xylene CAS 1330-20-7 R 10-20/21-38 Lösungsmittel	Benzylalkohol CAS 100-51-6 R 20/22 Lösungsmittel, Erniedrigung der Glasübergangstemperatur	4-tert.-Butylphenol CAS 98-54-4 R 36/37/38-42/43 Antioxidans, Erhöhung der Wasserresistenz
4-Nonylphenol CAS 84852-15-3 R 22-34-50/53 C, N Erhöhung der Wasserresistenz	DMP30 (2,4,6-Tri-(dimethylamino- methyl)-phenol) CAS 90-72-2 R 22-36/38 Beschleuniger	Bisphenol A CAS 80-05-7 R 36/37/38-43 Harzgrundstoff

\* Quelle [85]



## 2.2 Beeinflussung des Hormonsystems durch Alkylphenole

Hormonell wirksame Stoffe werden in der EU und international definiert [86] als: ein exogener Stoff oder eine Mischung exogener Stoffe, die schädliche gesundheitliche Wirkungen in einem intakten Organismus oder seinen Nachkommen oder in Zielgruppen auslösen als Folge von Veränderungen der endokrinen Funktion; sowie: ein exogener Stoff oder eine Mischung exogener Stoffe, die Eigenschaften besitzen, die vermuten lassen, dass es in einem intakten Organismus oder seinen Nachkommen oder in Zielgruppen zu einer Störung des Immunsystems kommt.

Es wird darin in natürliche und synthetisch hergestellte Hormone oder Chemikalien unterschieden. Hormone sind Botenstoffe, die die Entwicklung, das Wachstum, die Fortpflanzung und das Verhalten von Tieren und Menschen steuern.

Der Transport der Hormone in Organismen erfolgt über das Blut an die Zielorgane, wo chemische Reaktionen ausgelöst werden. So heften sich Östrogene an Proteine, bis sie durch Diffusion in die Zelle eindringen. In den Zellen binden sie sich meist an einen Östrogen-Rezeptor, mit dem sie einen homodimeren Komplex eingehen. Durch die Bildung des Komplexes wird der Östrogen-Rezeptor aktiviert. Er heftet sich an die speziell dafür vorgesehene Stelle der DNA-Sequenz und kann reagieren [87,88]. Hormonell wirksame Stoffe können die Wirkung des Hormons sowohl imitieren als auch blockieren. Weiter besteht die Möglichkeit der Beeinflussung von Synthese, Stoffwechsel oder Transportmechanismen mit der Folge, dass die Konzentration natürlicher Hormone geändert wird.

Von Substanzen mit hormoneller Wirkung werden Effekte sowohl beim Menschen als auch in der terrestrischen und aquatischen Umwelt erwartet. Die Alkylphenole zeichnen sich dabei vor allem durch östrogene Wirkung aus. Sie stimulieren die Vitellogenin Produktion in männlichen Fischen, über deren Messung deshalb auch qualitative und quantitative Aussagen zu östrogenen Wirkungen erfolgen. Alkylphenole stimulieren ferner die Aktivität des Östrogen-Rezeptors und mimen in ihrer Bindung an den Rezeptor das natürliche  $17\beta$ -Estradiol. Ebenso stimulieren sie das Wachstum menschlicher MCF-7 Brustkrebszellen. Es sind eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, um Aussagen zur toxikologischen Bedeutung für den Menschen zu erhalten. Die Ergebnisse sind zum Teil widersprüchlich. Untersuchungen in der aquatischen Umwelt haben gezeigt, dass eine Reihe behandelter Abwässer aus Kläranlagen ein östrogenes Potenzial aufweisen und Effekte in der Fischpopulation nachweisbar sind [89,90,91].

In Abb. 8 sind sowohl die vermuteten Wirkungen von Xenoöstrogenen auf Mensch und Umwelt als auch Untersuchungsschwerpunkte und Ergebnisse zur Aufklärung möglicher Auswirkungen dargestellt.

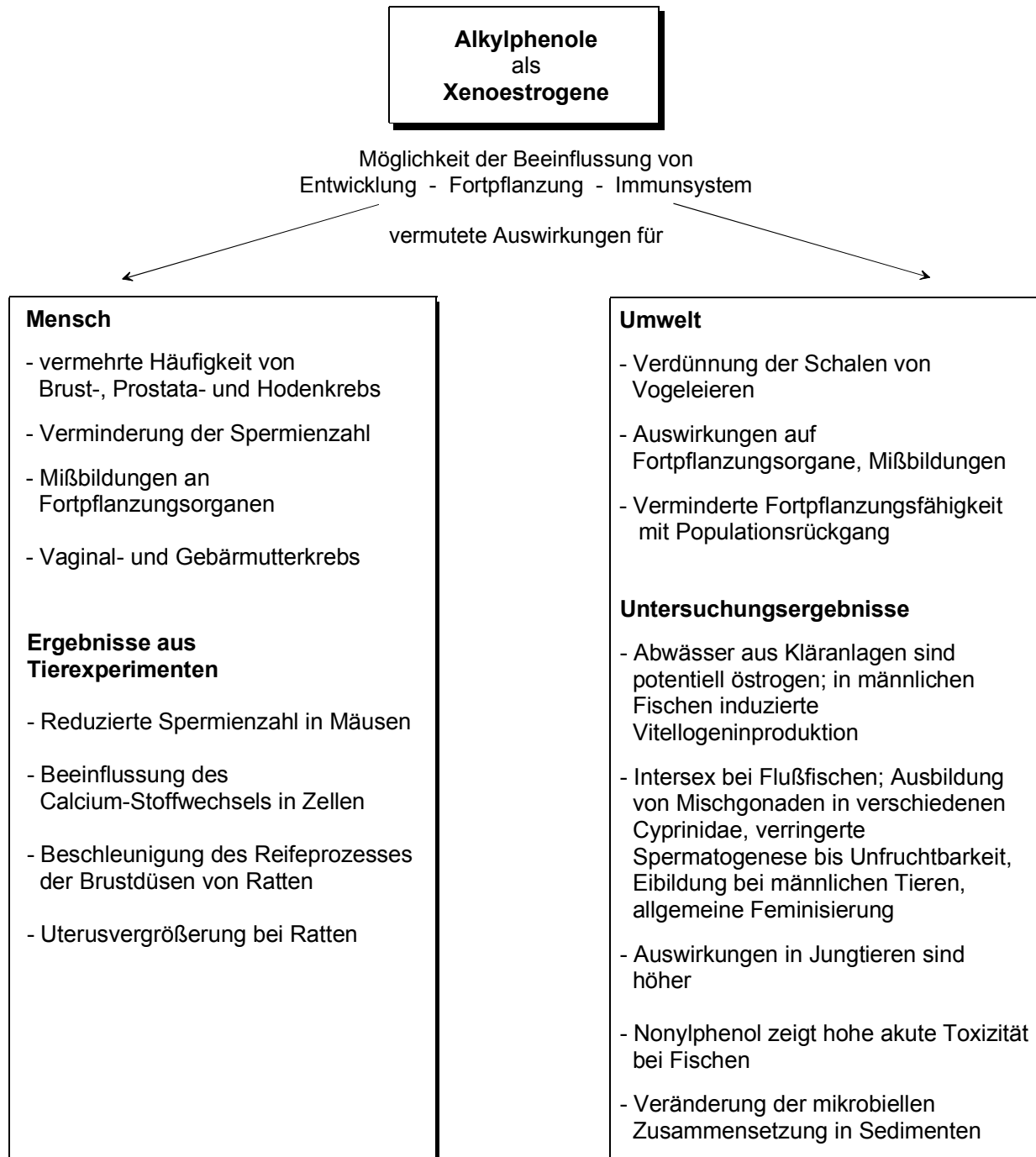


Abb. 8: Vermutete Effekte und Untersuchungsergebnisse zur Exposition von Alkylphenolen gegenüber Mensch und Umwelt

Zur Aufklärung möglicher Auswirkungen von Alkylphenolen auf den Menschen liegt eine Reihe von Studien an Tieren vor. Besondere Effekte wurden vor allem bei Exposition von Neugeborenen oder den Nachkommen von schwangeren Tieren schon bei geringen Dosen beobachtet. Schwangeren Mäusen wurden 2 und 20 µg/kg BPA appliziert. Die Nachkommen wiesen eine deutlich vergrößerte Prostata auf [92]. Bei neugeborenen Mäusen führte die Applikation von 50 µg BPA über 5 Tage zu Funktionsstörungen der Hoden mit verringerter Spermienproduktion, als die Tiere ausgewachsen waren [93]. Bereits geringe Dosen von 0,1 mg/kg/Tag an BPA zeigen eine Verkürzung des Reifeprozesses der Brustdrüsen in Ratten. Veränderungen an der Kinetik des Zellzyklus gelten als Risikofaktor für die Entstehung von Krebs [94]. Für NP konnte bei oraler Administration an Ratten ab 15 mg/kg/Tag eine Verkleinerung der Nebenhoden festgestellt werden [95]. Bei der einmaligen Verabreichung von  $\geq 1$  mg NP an unreifen Tieren wurde eine Zunahme des Uteruswachstums festgestellt. Die östrogene Aktivität von NP wurde auf einen Faktor 1/1000 bis 1/2000 kleiner gegenüber dem natürlichen Östrogen Estradiol bestimmt [96].

Neben der östrogenen Wirkung sind NP und BPA auch direkt toxisch. In Mikrosomen der Hoden von Ratten wurde die Störung des intrazellulären  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase-Stoffwechsels festgestellt. BPA und NP wirken dort in Konzentrationen von  $\text{IC}_{50}$  0,4 mg/L bzw.  $\text{IC}_{50}$  0,35 mg/L als Inhibitoren. Des Weiteren bewirken sie eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Mobilisierung, die bei Konzentrationen über 20 µM NP bzw. der 10fachen Konzentration für BPA die Überlebensfähigkeit der Zellen auf unter 50 % reduziert [97].

Während die toxikologischen Auswirkungen von Xenoöstrogenen auf den menschlichen Organismus nur über Versuche *in vitro* an Zellkulturen oder *in vivo* an Tieren untersucht werden können und entsprechend schwierig auf den Menschen übertragbar sind [98], so sind konkrete Auswirkungen auf andere Kompartimente wie die aquatische Umwelt teilweise bereits bekannt. Besonders die Gruppe um Sumpter hat hierzu eine Reihe von Untersuchungsergebnissen vorgelegt [99,100,101,102]. Einigen Oberflächengewässern in Großbritannien, dort insbesondere im Bereich von Zuläufen behandelte Abwässer, wurde über eine erhöhte Vitellogeninproduktion in Fischen eine östrogene Wirkung zugeschrieben. Zunächst ohne genaue Kenntnis der auslösenden Chemikalien wurden an Rotaugen (*Rutilus rutilus*) Effekte von Intersex in Abhängigkeit zudosierter Mengen an behandelten Abwässern festgestellt. Beobachtet wurde eine Feminisierung männlicher Tiere vor allem während der Zeit der Ausbildung der Sexualorgane. Bei erwachsenen Tieren konnten diesbezüglich keine Auswirkungen beobachtet werden. Einmal ausgebildete Veränderungen und Mißbildungen an den Sexualorganen sind jedoch irreversibel und bleiben auch bei ausgewachsenen Tieren erhalten [99,100]. Die Ergebnisse sind nicht speziesspezifisch und konnten ebenso an

Gründlingen (*Gobio gobio*) nachgewiesen werden. In extremen Fällen erschienen die untersuchten Fische nahezu vollständig sexuell umgewandelt [101]. In nachfolgenden Untersuchungen der Abwässer über mehrere Jahre wurde festgestellt, dass mit deutlicher Verminderung der Fracht an NP und Nonylphenoethoxylaten auch eine deutliche Abnahme der östrogenen Aktivität stattfand. Parallel dazu reduzierten sich auch die östrogenen Effekte wie die erhöhte Vitellogeninproduktion bei männlichen Regenbogenforellen [103].

Es konnten aber auch direkte Auswirkungen in Fischen nachgewiesen werden, die Alkylphenolen ausgesetzt waren. Bei weiblichen Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) wurde bereits bei Konzentrationen  $> 10 \mu\text{g/L}$  NP eine erhöhte Vitellogeninproduktion festgestellt. Bei Konzentrationen von  $86 \mu\text{g/L}$  bildeten sich in einigen Tieren keine Eierstöcke mehr aus [102]. Besonders empfindliche Reaktionen zeigen Schwertkärpflinge, wenn sie einem Gemisch aus NP und BPA ausgesetzt werden. Bereits die Kombination von  $0,2 \mu\text{g/L}$  BPA und NP vermindern den Schwertwuchs und deuten so bereits auf eine Feminisierung hin. NP zeigt sich bei dieser Spezies in Konzentrationen von  $100 \mu\text{g/L}$  toxisch, wobei zusätzlich die Spermatogenese unterbunden wird.

Der  $\text{LC}_{50}$  (96h) wurde für die Schwertkärpflinge mit  $206 \mu\text{g/L}$  bestimmt. Deutliche östrogene Effekte treten in dieser Spezies bereits bei Konzentrationen von  $4 \mu\text{g/L}$  ppb auf [104]. Die akute Toxizität von NP auf Elritzen (*Pimephales promelas*) ist ähnlich. Der  $\text{LC}_{50}$  (96 h) beträgt für NP  $0,14 \text{ mg/L}$  und für 4tBP  $5,1 \text{ mg/L}$  [105]. Zur ökotoxikologischen Beurteilung sind zunehmend auch Daten über die Auswirkung von Alkylphenolen auf Kleinstlebewesen verfügbar. Untersuchungen an Sedimenten eines Oberflächengewässers zeigen an, dass NP und Nonylphenoethoxylate bei Konzentrationen von  $112 \mu\text{g/L}$  nach 36 Tagen die Anzahl und Zusammensetzung von Bakterien und Mikropilzen im Sediment beeinflussen [106]. Ferner zeigt NP eine deutliche Wirkung auf das Wachstum von Zooplankton. Der  $\text{EC}_{50}$  bezogen auf den natürlichen Populationsanstieg der *Daphnia galeata* wird mit  $16,1 \mu\text{g/L}$  angegeben [107].

### 2.3 Auswahl der Analyten

Die Auswahl der Analyten erfolgte nach mehreren Kriterien, die in Abb. 9 dargestellt sind. Die Analyten sollten ein möglichst hohes Gefährdungspotenzial aufweisen, damit die spätere Gefährdungsabschätzung praktisch den „worst-case“ darstellt, um in einem weiteren Zug auch besser auf andere Füllgutgruppen übertragbar zu sein. Da Epoxidharzformulierungen fast immer als 2-Komponentensysteme vertrieben werden, kam sowohl die Untersuchung der Harz- als auch der Härtergebände mit ihren Füllgütern in Betracht. Die Härtergebände weisen jedoch bzgl. ihrer Inhaltsstoffe (vgl. Tab. 9 u. Abb. 8) das größte Gefährdungspotenzial auf. Sie sind

durch die Mischung von Harz und Härterkomponenten nach Gebrauch praktisch in allen Gebinden vorhanden. Sie eignen sich deshalb besonders für die Untersuchungen, da neben Gebinden mit abhärtenden Resten auch Gebinde mit Anhaftungen des ursprünglichen Füllgutes zurückbleiben.

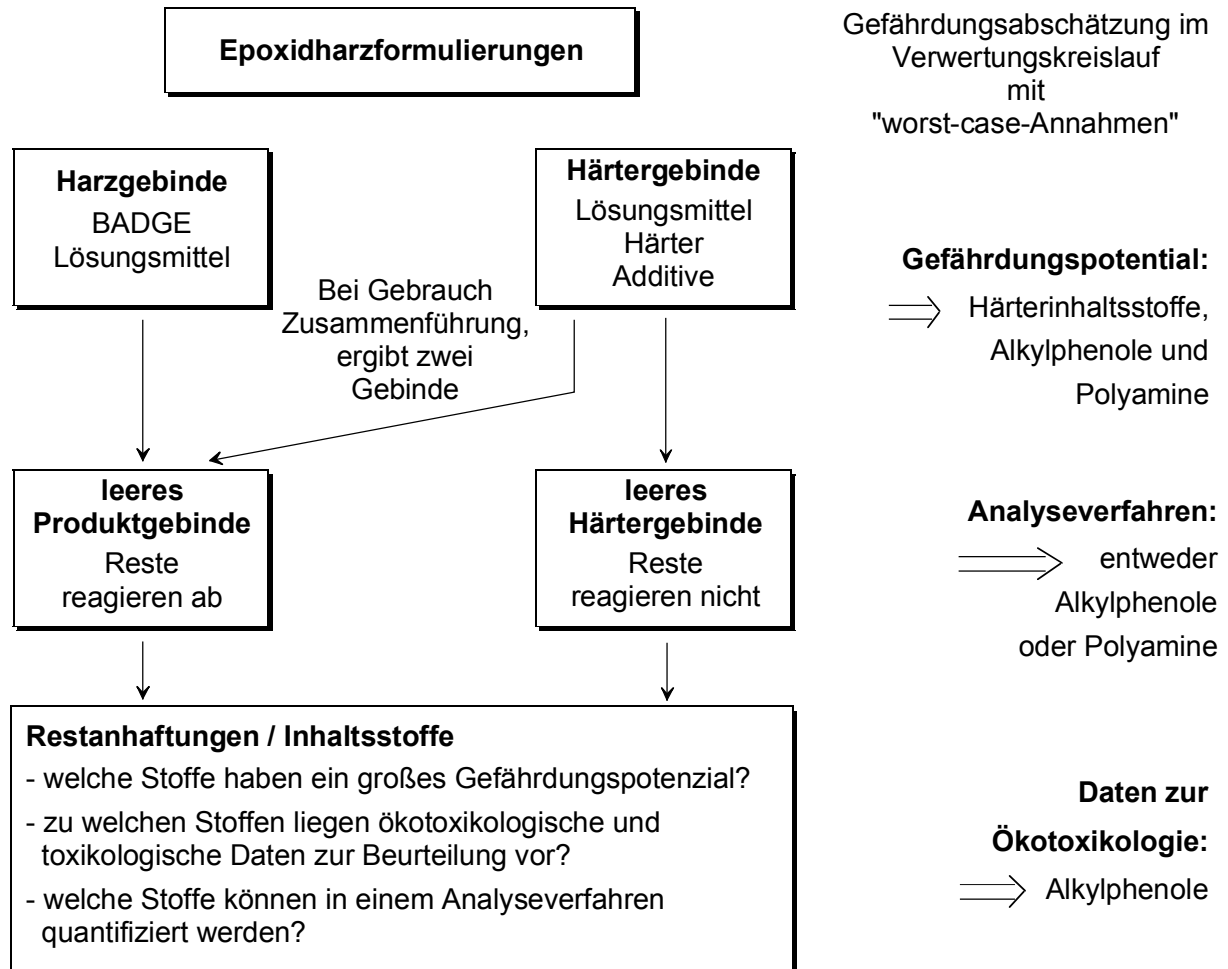


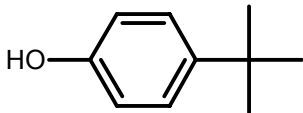
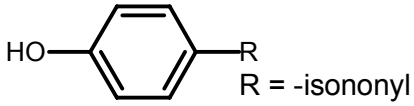
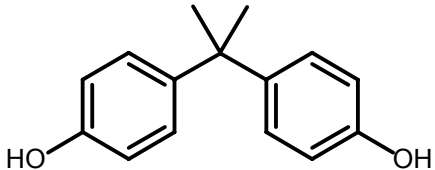
Abb. 9: Entscheidungskriterien zur Auswahl der Alkylphenole als Analyten

Von den Härterkomponenten eignen sich die Polyamine im Vergleich zu den Anhydriden aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften und ihrer verwendeten Menge besser zur Untersuchung. Neben diesem Kriterium mußte berücksichtigt werden, dass die Analyten mit möglichst einem Analyseverfahren erfaßt werden konnten. Ebenfalls war das Vorliegen von Entscheidungsgrundlagen für die anschließende Beurteilung der Analyseergebnisse eine Grundvoraussetzung. Gerade in Bezug auf die Polyamine liegen verglichen mit den Alkylphenolen aber nahezu keine ökotoxikologischen Daten vor. Nur ausgewählte Aminhärter wie einige acyclische Polyamine [108,109] oder Xylylendiamin wurden bisher in wäßriger Matrix untersucht. Xylylendiamin wurde als Härterkomponente zwar bei der Klärung möglicher Gesundheitsgefährdungen durch Migration von BADGE aus Epoxidharzbeschichtungen in

Nahrungsmitteln aus Konservendosen mit untersucht, eine Datengrundlage zur Abschätzung möglicher Gefährdungen durch diesen Härter war jedoch nicht vorhanden [110,111].

Aus diesem Grund wurden die Alkylphenole als Analyten gewählt. Sie können zudem mit einem Analyseverfahren erfaßt werden. Die Substanzen NP und 4tBP wurden aus der Gruppe der Härteradditive ausgewählt. Aus der Harzformulierung kommt zusätzlich die hormonell wirksame Verbindung BPA hinzu. Sie ist zwar nicht direkt als Einsatzstoff in den Harzen vorhanden, dient jedoch als Basis bei deren Herstellung. Zudem haben Untersuchungen gezeigt, dass BPA selbst aus festen, abreagierten Kunststoffen freigesetzt werden kann. Bei der Untersuchung von Östrogen-bindenden Proteinen in Hefekulturen wurde nachgewiesen, dass durch Autoklavieren von destilliertem Wasser in Polycarbonatgefäßen BPA in der Größenordnung von 3 µg/L freigesetzt werden kann [112]. Ähnliche Beobachtungen machten Sajiki et al. [113], die nach mehrtägiger Inkubation von Blutserum in Polycarbonatgefäßen bei 37°C über 300 µg/L BPA nachweisen konnten.

Tab. 10: Struktur und Eigenschaften der Analyten [114,67,115]

Analyten	Eigenschaften
 <p>4-<i>tert.</i>-Butylphenol</p>	<p>Masse: 150 g/Mol            Schmelzpunkt: 95-98 °C            Siedepunkt: 238 °C            Wasserlöslichkeit: 8,7 g/L            Octanol/Wasserkoeffizient: log P<sub>ow</sub> 2,44</p>
 <p>Nonylphenol            technisches Isomeregemisch</p>	<p>Masse: 220 g/mol            Siedepunkt: 175-188 °C            Wasserlöslichkeit: 3000 mg/L (20 °C)            Octanol/Wasserkoeffizient: log P<sub>ow</sub> 3,28 (pH=7)</p>
 <p>Bisphenol A</p>	<p>Masse: 228 g/Mol            Schmelzpunkt: 156-157 °C            Siedepunkt: 360 °C            Wasserlöslichkeit: 0,298 g/L, pH=7, Raumtemperatur            Octanol/Wasserkoeffizient: log P<sub>ow</sub> 3,32</p>

Die Analyten sind mit ausgewählten physikalischen Eigenschaften in Tab. 10 dargestellt. Sie siedeln zwischen 175°C und 360 °C und sind mit mehr als 1 g/L deutlich wasserlöslich. Für die

Gleichgewichtsverteilung zwischen Octanol und Wasser werden  $\log P_{OW}$ -Werte von 2,44-3,32 angegeben. NP wird in der Praxis als Isomergemisch eingesetzt. Es besteht aus unterschiedlich verzweigten  $C_9$ -Gruppen, die überwiegend in para-Stellung an Phenol substituiert sind. Zu einem geringen Prozentsatz, der von den Herstellungsbedingungen abhängt, sind auch ortho-substituierte Nonylphenole im Isomergemisch enthalten [80].

### 2.3 Auswahl der Untersuchungsmatrix

Zur Beurteilung, ob die restentleerten Gefahrstoffverpackungen bei der Verwertung besonders überwachungsbedürftig sind, müssen neben den Stoffeigenschaften der Restanhaftungen auch die Gegebenheiten im Verwertungskreislauf berücksichtigt werden (vgl. 1.3.2 ). Für die Untersuchungen mit Schwerpunkt möglicher schädlicher Auswirkungen auf die Umwelt sind somit grundsätzlich die Eintragspfade Wasser, Boden und Luft zu betrachten. Die besonderen Gefahren für die Umwelt werden bei der Einstufung von Stoffen über die erläuternden R-Sätze der Richtlinie 67/548/EWG konkretisiert und sind in Tab. 11 angegeben. Die Richtlinie unterscheidet umweltgefährliche Stoffe nach deren Wirkung auf aquatische und nicht aquatische Ökosysteme. Anhand der Prozesse im Verwertungskreislauf wurde zunächst geprüft, ob Untersuchungen in allen Umweltkompartimenten notwendig waren.

Tab. 11: Einstufung von Gefahren für die Umwelt nach 67/548/EWG

<b>Auswirkungen auf aquatische Umwelt</b>		<b>Auswirkungen auf nichtaquatische Umwelt</b>	
<b>R-Sätze und Gefahrensymbol</b>		<b>R-Sätze und Gefahrensymbol</b>	
R50, N	Sehr giftig für Wasserorganismen	R54, N	Giftig für Pflanzen
R51, N	Giftig für Wasserorganismen	R55, N	Giftig für Tiere
R52	Schädlich für Wasserorganismen	R56, N	Giftig für Bodenorganismen
R53, N	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben	R57, N	Giftig für Bienen
		R58, N	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
		R59	Gefährlich für die Ozonschicht

Luft:

Die kennzeichnungspflichtigen Epoxidharzformulierungen sind flüssig und enthalten die Alkylphenole in gelöster Form. Erst nach Abreagieren entsteht ein fester, ungefährlicher Kunststoff. Des Weiteren sind die Siedepunkte der Analyten mit  $> 175\text{ °C}$  relativ hoch. Somit sind im Bereich des Umgangs einschließlich der Behandlung restentleerter Verpackungen

---

dieser Füllgutgruppe Gefährdungen insbesondere durch Staub oder hohe Konzentrationen in der Luft nicht zu erwarten. Ebenso wenig ist in diesem Zusammenhang von besonderen Gefährdungen beim Transport der Verpackungsabfälle auszugehen.

#### Boden und Tiere:

Die Verwertung von Industrieverpackungen allgemein findet in geeigneten technischen Einrichtungen wie Sortier- und Aufbereitungsanlagen statt. Dazu gehören auch Flächen zur Lagerung bzw. Bereitstellung transportfähiger Mengen an Verpackungen. Diese Sortier- und Behandlungsanlagen sind genehmigungsbedürftig und unterliegen damit den Anforderungen, die das Bundesimmissionsschutzgesetz in Bezug auf Arbeits- und Umweltschutz an solche Anlagen stellt [116]. So werden bereits für den Betrieb von Lagerflächen auf dieser Basis entsprechende Oberflächenabdichtungssysteme vorgeschrieben. Aufgrund dieser Auflagen, und da es lokal abgegrenzte Anlagen sind, ist eine direkte Gefährdung für Boden oder Tiere unwahrscheinlich.

#### Wasser

An vielen Sammel- und Aufbereitungsstellen findet die Lagerung und Behandlung der Verpackungsabfälle im Freien statt. Die Abfälle sind dabei der Witterung ausgesetzt, so dass über die Niederschläge ein Schadstoffaustrag in das Ablaufwasser möglich ist. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen am Kompartiment Wasser durchgeführt. Die Analyten wie NP weisen zum einen eine hohe akute aquatische Toxizität auf. Zum anderen zeigen sie mit ihrer hormonellen Wirkung auch Langzeitauswirkungen auf Organismen. An den Sammelstellen und Aufbereitungsanlagen bestehen zwar anlagenspezifische Anforderungen, wo Abwässer aufgefangen und gegebenenfalls vorbehandelt werden müssen. Dazu zählen in der Praxis häufig Ölabscheider. Inwiefern Stoffe wie die Alkylphenole auf dem Abwasserweg darüber eliminiert werden können, ist unklar. Die Gruppe um Sumpter hat gerade in behandelten Abwässern aus Kläranlagen eine hohe östrogene Aktivität nachweisen können. Sie führt dies mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von Alkylphenolen zurück [99,103,117].

Im Rahmen der Beurteilung möglicher Umweltgefährdungen durch die Verpackungsverwertung ist somit die ganzheitliche Betrachtung von Alkylphenolemissionen und -immissionen notwendig. Nicht nur der Verwertungsprozeß als Quelle selbst muß berücksichtigt werden. Auftretende Emissionen sind unter Berücksichtigung der weiteren Austragspfade zu beurteilen. Die anfallenden Betriebsabwässer werden indirekt über das kommunale Abwassernetz in Kläranlagen eingeleitet, wo im Regelfall eine drastische Eliminierung von Schadstoffen erfolgt.



Wird die Eliminierung in Kläranlagen mit einbezogen, kann über eine Bilanzierung der Alkylphenolaustrag aus Verwertungsprozessen quantitativ abgeschätzt werden.

## **2.4 Verfahrensentwicklung zur Bestimmung von Alkylphenolen aus Wasserproben**

Das Analyseverfahren zur Bestimmung von Alkylphenolen mußte besonderen Anforderungen genügen. Neben Abwässern aus der Verpackungsverwertung wurden auch Zu- und Ablaufwässer einer kommunalen Kläranlage untersucht. In den Kläranlagenabwässern mußte mit einer hohen Fracht biogener Verbindungen gerechnet werden. Daneben wurde im Zulaufwasser zusätzlich eine hohe Partikelfracht vermutet. Abwässer der Metallaufbereitung lassen vor allem organische Lösungsmittel und weitere Mineralölbestandteile wie Kühlschmierstoffe aus der Metallbearbeitung sowie Rückstände von Lacken, Farben oder Formulierungen für Beschichtungen aus Verpackungen erwarten. Das Analyseverfahren mußte dementsprechend robust und vor allem in Bezug auf die große Zahl zu erwartender Störungen selektiv sein. Gleichzeitig erforderte es aber auch eine Nachweisstärke, die die Bestimmung der Analyten in kontaminierten Oberflächengewässern wie Kläranlagenabläufen zuließ. Dazu mußten Bestimmungsgrenzen von  $< 1\mu\text{g/L}$  sicher erreicht werden.

### **2.4.1 Auswahl der Bestimmungsmethode**

Eine Übersicht der Methoden zur Bestimmung von Alkylphenolen in der Umwelt ist in Tab. 12 aufgeführt. Es werden fast ausschließlich sehr selektive Detektoren wie Fluoreszenzdetektoren (FLD), Elektroneneinfangdetektoren (ECD) oder Massenspektrometer (MS) in Kombination mit leistungsfähigen Trennverfahren wie der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder der Gaschromatographie eingesetzt. Bereits die Kopplung der HPLC mit UV-Detektoren oder die GC in Verbindung mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) gewährleisteten nicht mehr hinreichende Selektivität. Die gaschromatographische Trennung erfolgt auf Kapillartrennsäulen. In der HPLC kommen sowohl Normalphasen als auch Umkehrphasen zum Einsatz. Zur Bestimmung von nichtionischen Tensiden wie den Nonylphenoethoxylaten und deren Abbauprodukte werden Normalphasen eingesetzt, da sie im Vergleich zu Umkehrphasen in der Lage sind, unterschiedliche Kettenlängen der Ethoxylate auf- und auch direkt vom Nonylphenol abzutrennen [118]. Zur Trennung der reinen Alkylphenole oder geeigneter Derivate werden überwiegend Umkehrphasen eingesetzt.

Tab. 12: Methoden und Kennzahlen zur Bestimmung von 4tBP, NP und BPA aus wässriger Matrix

<b>Methode</b>	<b>Derivatisierung</b>	<b>Anreicherungs- faktor</b>	<b>Nachweisgrenze Methode</b>	<b>Nachweisgrenze Verfahren</b>
<b>HPLC</b>				
UVD [121]		nicht ausreichend selektiv, Empfindlichkeit zu gering		
FLD [120]			50 pg BPA	
FLD [121]	DIB-Cl		3,4 pg BPA 6,5 pg NP	
MS, APCI <sup>+</sup> [123,124]			Fragmentierung	
MS, APCI <sup>-</sup> [123]		Faktor 50 - 100 unempfindlicher als ESI <sup>-</sup>		
MS, ESI <sup>-</sup> [123]			50 pg BPA 1000 pg NP	
<b>GC</b>				
FID		Selektivität nicht ausreichend		
ECD [128]	PFBCl	1000	Interferenzen (u. a. Kläranlagenablauf)	
MS, NCI [128]	PFBCl	1000	0,05 pg NP 0,05 pg BPA	0,05 ng/L NP 0,05 ng/L BPA
MS, EI [131]]		1000		< 10 - 50 ng/L
MS, EI [119]			1 pg	

### HPLC-FLD

Die Alkylphenole 4tBP, NP und BPA sind fluoreszenzaktiv und können direkt oder aber nach geeigneter Derivatisierung mit fluorophoren Reagentien detektiert werden. Ohne Derivatisierung und Anreicherung können über HPLC-FLD bei Injektionsvolumina von 10 µL Nachweisgrenzen von ca. 10 µg/L für die Substanzen 4tBP, NP und BPA bei einem Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) von 3/1 erreicht werden [120]. Durch Derivatisierung mit fluorophoren Carbonsäurechloriden oder Chloroformiaten kann die Empfindlichkeit um eine Größenordnung gesteigert werden. Die Nachweisgrenzen für NP und das bifunktionelle BPA sind im Bereich von 1,3 µg/L bzw. 0,67 µg/L bei 5 µL injizierter Menge und einem S/N = 3/1. Derivatisiert wurde mit 4-(4,5-Diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzoylchlorid (DIB-Cl) [121]. Für 4tBP konnten nach Derivatisierung mit 2-(9-Anthrylethyl)-chloroformiat Nachweisgrenzen in einem vergleichbaren

Konzentrationsbereich erreicht werden. Sie lagen ohne weitere Anreicherung bei 1,1 µg/L bei 10 µL Injektion und einem S/N=3/1 [122].

Ein deutlich selektiveres Verfahren ist die HPLC-MS-Kopplung. In Abhängigkeit von der Polarität stehen mit der Elektrosprayionisation (ESI) für polarere und der Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI) für weniger polare Analyten geeignete Quellen sowohl zur positiven wie auch zur negativen Ionisierung zur Verfügung. Für die Alkylphenole BPA und NP ist die ESI im negativen Modus um einen Faktor 50-100 empfindlicher als APCI [123]. Bei APCI fragmentieren die Analyten bereits, so dass Molekülionen teilweise nicht mehr nachweisbar sind [123,124]. Ohne Anreicherung werden bei ESI im negativen Modus Nachweisgrenzen von ca. 25 µg/L für NP und BPA bei Injektion von 20 µL und einem S/N = 3/1 erreicht [125]. Zur Bestimmung von NP aus Oberflächenwasser werden Verfahrensnachweisgrenzen nach Anreicherung aus 1 L Wasserprobe über Festphasenextraktion (SPE) und 20 µL Injektion von 0,92 µg/L Wasserprobe erreicht. Die Trennung der Analyten über HPLC zeichnet sich besonders dadurch aus, dass die Verbindung NP in den Chromatogrammen als ein Signal erscheint. NP ist ein Isomerenmisch unterschiedlich verzweigter Nonylreste in ortho- und para-Stellung des Phenols [80]. Die Auftrennung über HPLC gelingt nur auf speziellen Aktivkohle-Phasen, wo ca. 12 Signale in einem Retentionszeitenbereich von 20 min erhalten werden [126].

### **GC-MS**

Im Gegensatz zur HPLC ist die GC durch ihre höhere Trennleistung deutlich selektiver und kann das Isomerenmuster des Nonylphenols auftrennen, wodurch eine weitere strukturelle Aufklärung ermöglicht wird [127]. In Abb. 10 ist das Isomerenmuster eines käuflichen Standards von 4-Nonylphenol als Total Ion Current (TIC) aus einer Messung mittels GC-MS im Full-Scan-Modus dargestellt. Die einzelnen Isomere eluieren bei einer moderaten Aufheizrate von 5 °C/min in einem Zeitfenster von fast 1 min von der Säule. Die GC wird auch aufgrund dieser Trennleistung für die Bestimmung von Alkylphenolen aus nahezu allen Umweltmatrices eingesetzt.

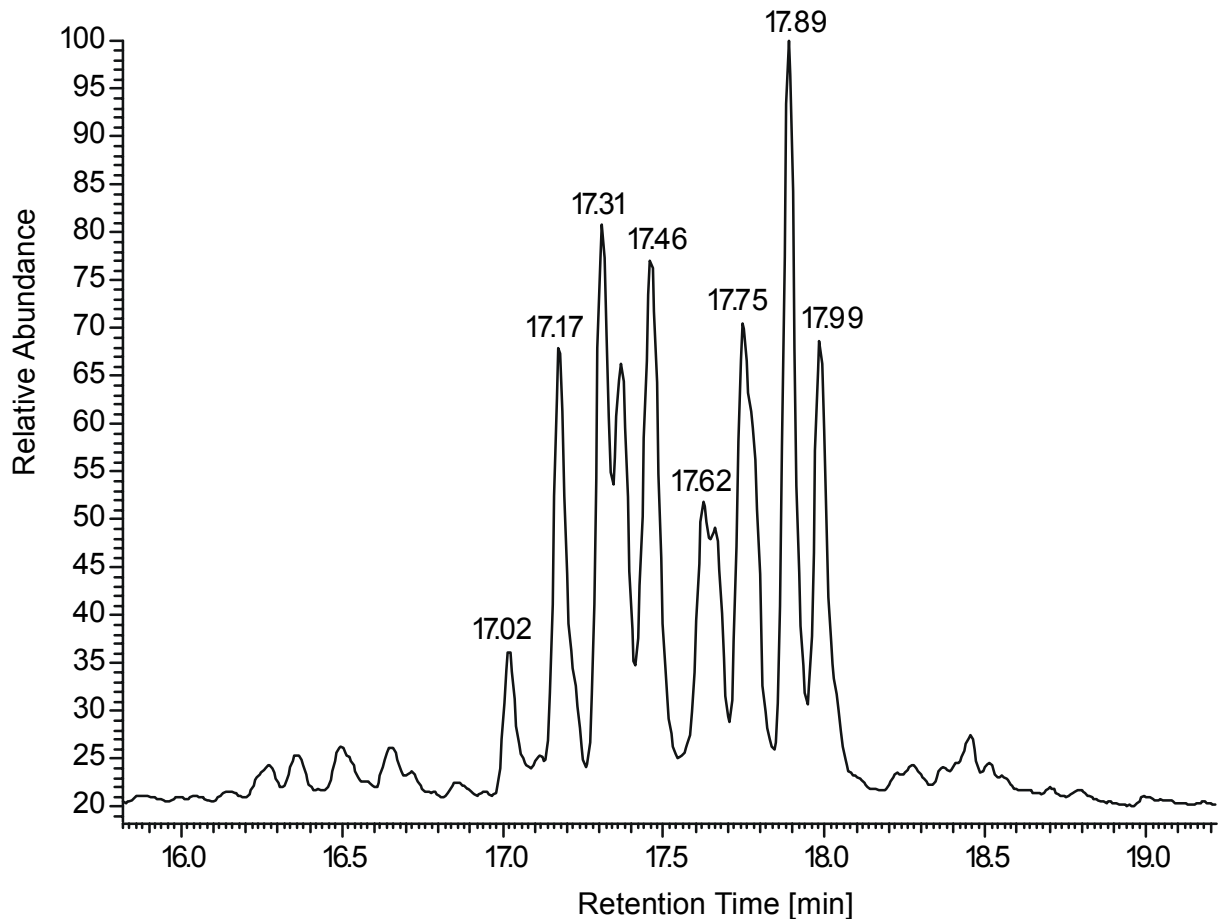


Abb. 10: Trennung der Nonylphenolisomere (TIC). GC-MS (Full Scan). Säule: DB 5 MS 30 m, ID 0,25 mm, Film 0,25  $\mu\text{m}$ . Injektion: PTV 100  $^{\circ}\text{C}$ . Ofen: 95  $^{\circ}\text{C}$  [5 min] 6  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $\rightarrow$  125  $^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $\rightarrow$  165  $^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $\rightarrow$  185  $^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $\rightarrow$  280  $^{\circ}\text{C}$  [10 min].

Bei Anwendung der GC-MS auf wässrige Proben werden neben einer hohen Selektivität vor allem im Bereich der Meer- oder Trinkwasseranalytik besondere Anforderungen an die Empfindlichkeit des Verfahrens gestellt. Zur Detektion eignen sich deshalb Massenspektrometer wie auch ECDs. Nach geeigneter Derivatisierung mit perfluorierten Reagentien wie Pentafluorbenzoylchlorid (PFBCl) oder Perfluorbuttersäureanhydrid entstehen stark elektrophile Derivate. Sie können sehr empfindlich mittels ECD oder MS nach negativer chemischer Ionisation (NCI) bestimmt werden. Bei Anreicherung aus 1-5 L Wasserproben können Nachweisgrenzen für BPA oder NP im Bereich von 0,05 ng/L erreicht werden. Weisen Proben einen höheren Matrixanteil auf, treten jedoch bei der Detektion mittels ECD neben einem hohen Untergrund auch Signalüberlagerungen auf [128].

Am häufigsten erfolgt die Bestimmung von Alkylphenolen mittels GC-MS nach Elektronenstoßionisation (EI). Durch die harte Ionisationsart fragmentieren die Molekülonen, so dass die resultierenden Spektren anhand der Zerfallsmuster auch strukturelle Informationen der

Analyten liefern. Damit kann über Spektrenbibliotheken bereits eine Identifizierung vorgenommen werden. Durch Integration von Signalen im TIC oder ausgewählter Massenspektren im Selected-Ion-Monitoring (SIM) erfolgt die Quantifizierung. Die Bestimmung von Alkylphenolen mittels EI-GC-MS ist verglichen mit der NCI bei geeigneter Derivatisierung zwar weniger empfindlich, jedoch sind bei entsprechender Anreicherung aus 10-100 L Wasser auch die Hintergrundkonzentrationen von NP im Meerwasser zu erfassen. Sie betragen meist 1 ng/L und weniger [129,130].

In Flüssen wie der Elbe wurden im Durchschnitt bereits zwischen 20 und 80 ng/L BPA und 10 ng/L NP gefunden. In stark belasteten Flußabschnitten wurden bis zu 776 ng/L BPA und 52 ng/L NP nachgewiesen [130]. In der gleichen Größenordnung wurden auch NP- und BPA-Gehalte in einigen Flüssen Baden-Württembergs gefunden. In der Donau, der Ems und dem Neckar betragen die Gehalte an NP zwischen 50 und 80 ng/L. An exponierten Stellen einiger Nebenflüsse wurden bis zu 485 ng/L NP und 272 ng/L BPA nachgewiesen [131]. Deutlich höher liegen die Konzentrationen in Abwässern. In Deponiesickerwässern verschiedener Deponietypen wurden BPA-Gehalte von 0,15 bis über 5000 µg/L gefunden [132]. Bei einem einjährigen Monitoring von NP in einer kommunalen Kläranlage in Italien wurden durchschnittlich 6 µg/L im Zulauf und 0,7 µg/L im Ablauf bestimmt [133]. Um die Alkylphenole sowohl in kontaminierten Oberflächenwässern als auch in Abläufen von Kläranlagen bestimmen zu können, mußten die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens im Bereich von 0,05-0,1 µg/L liegen.

Auf Basis der bereits vorliegenden Arbeiten und Ergebnisse wurde als Bestimmungsmethode die GC-MS mit EI ausgewählt. Mit ihr können einerseits Nonylphenolisomere aufgetrennt werden. Andererseits steht damit vor allem eine sehr nachweisstarke Methode zur Verfügung, die bereits ohne Anreicherung die Bestimmung der Konzentrationen von wenigen µg/L zuläßt. Mit Ausnahme der MS-Kopplung sind die Methoden der HPLC weniger selektiv. Bei der Untersuchung von Abwässern aus der Emballagenaufbereitung sind neben aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen vor allem eine hohe Zahl phenolhaltiger Verbindungen zu erwarten, so dass selbst bei Einsatz der Fluoreszenzdetektion nach Derivatisierung Signalüberlagerungen möglich erscheinen. Im Vergleich zur LC-MS ist die GC-MS das robustere Verfahren. Sowohl Matrixeffekte [134,135] als auch das stark unterschiedliche Ansprechverhalten der Analyten in der LC-MS erschweren die Kalibrierung. Aus matrixbelasteten Proben wie Abwässern oder Klärschlämmen werden Alkylphenole deshalb im Gegensatz zu GC-MS häufig über eine externe Kalibrierung ohne Einsatz interner Standards quantifiziert [125,136]. Ein weiterer Vorteil der GC-MS gegenüber der LC-MS ist die höhere Empfindlichkeit (vgl. Tab. 12). Die instrumentelle Nachweisgrenze für BPA lag bei dem hier

genutzten Quadrupolmassenspektrometer im Bereich von 1 µg/L bei einem S/N = 3/1. Die Nachweisgrenzen für NP lagen um den Faktor 3-5 darüber. Um eine Bestimmungsgrenze des Verfahrens von ca. 0,1 µg/L erreichen zu können, ist ein Arbeitsschritt zur Aufkonzentrierung notwendig. Für die LC-MS muß die Anreicherung bei den beschriebenen Nachweisgrenzen mindestens aus 1 L Wasserprobe erfolgen. Dies schränkt jedoch bei hohen Matrix- und Partikelfrachten die Auswahl möglicher Extraktions- und Anreicherungsverfahren wie der SPE bereits stark ein.

#### **2.4.2 Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid**

Die gaschromatographische Trennung der Alkylphenole auf Kapillartrennsäulen erfolgte nach Injektion aus einem Programmed-Temperature-Vaporizer (PTV-Injektor). Im Vergleich zu den häufig genutzten split/splitless-Injektoren mit heißer Probenaufgabe wird die Probe im PTV-Injektor unterhalb der Siedetemperatur der verwendeten Lösungsmittel injiziert. Er kann nach Bedarf sowohl im split- als auch im splitless-Modus betrieben werden. Durch gezieltes Aufheizen des Injektors und Verdampfen einzelner Probenkomponenten können bei Bedarf größere Mengen an Lösungsmitteln injiziert und die Nachweisstärke der Methode damit gesteigert werden. Die Bestimmungen mittels GC-MS erfolgten in einem Einfach-Quadrupolmassenspektrometer mit Photomultiplier.

Zur Voruntersuchung wurden je 8 Kalibrierlösungen der Analyten in Toluol im Konzentrationsbereich von 3 - 10 000 µg/kg Lösungsmittel hergestellt und im SIM-Modus auf verschiedenen Massenspuren gemessen, um Aussagen über die Linearität des Verfahrens zu bekommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 13 wiedergegeben. Für die Analyten wurden jeweils mehrere charakteristische Massen gemessen und daraus die Kalibrierfunktion erstellt. Sie sollte im dargestellten Meßbereich linear verlaufen. Die Güte des linearen Zusammenhangs ist als Bestimmtheitsmaß  $r^2$  angegeben.

Phenole sind polare, H-acide Verbindungen und führen deshalb häufig durch Wechselwirkung mit aktiven Stellen im Injektor oder der Säule zum Tailing der Signale. Sie werden deshalb für die Bestimmung mit der GC-MS meist derivatisiert [137]. Trotzdem ist die Bestimmung von Alkylphenolen wie NP mit längeren unpolaren Alkylketten auch ohne Derivatisierung möglich (vgl. Abb. 10, [129]). Auch BPA mit zwei Hydroxy-Funktionen wurde bereits ohne Derivatisierung sowohl nach splitless-Injektion als auch nach Large-Volume-Injection quantitativ bestimmt [132,138].

Tab. 13: Kalibrierung der underivatisierten Alkylphenole auf verschiedenen Massenspuren

<b>Analyt</b>	<b>detektierte Massen [amu]</b>	<b>Kalibrierfunktion Meßbereich [<math>\mu\text{g}/\text{kg}</math>]</b>	<b>Kalibriergerade <math>r^2</math> der Massenspuren</b>
4tBP	107 / 135 / 150	10 - 3300	0,999 / 0,999 / 0,998
NP	121 / 135 / 149	30 - 3300	0,994 / 0,987 / 0,996
BPA	217 / 228	10 - 3300	0,985 / 0,971

Die Ergebnisse der Kalibrierung zeigen einen guten linearen Zusammenhang für die Verbindungen 4tBP und NP, während er für BPA deutlich schlechter ist. In weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, dass BPA nicht reproduzierbar über den PTV injiziert werden kann. Die injizierte Menge Lösungsmittel betrug 1  $\mu\text{L}$ . Sowohl bei mehrfacher Injektion geringer Analytkonzentrationen als auch bei hohen Konzentrationen waren im Wechsel mit reinen Lösungsmittelinjektionen deutliche Memoryeffekte zu beobachten. Sie konnten auch nicht durch Optimierung des Injektorprogramms eliminiert werden. Um die Wechselwirkung mit den Injektoroberflächen zu reduzieren, mußten die Analyten derivatisiert werden.

Phenole werden in der Gaschromatographie meist acyliert, silyliert oder alkyliert. Ziel ist dabei die Reduzierung der Polarität. Dazu sollen die Analyten im Injektor gut verdampfbar und soweit stabil sein, dass sie sich nicht bereits im Injektor oder danach auf der Trennsäule zersetzen. Für die GC-MS mit NCI eignen sich perfluorierte Verbindungen (vgl. Tab. 12) wie Pentafluorbenzylbromid, Perfluorbuttersäureanhydrid oder perfluorierte Chloroformiate [139,130,140]. Für die Ionisation mit EI ist die am häufigsten eingesetzte Derivatisierung für Alkylphenole die Silylierung. Sie kann als Reaktion auch direkt im Injektor des GC durchgeführt werden und ergibt im Vergleich zu underivatisierten Phenolen Signale mit guter Symmetrie [141]. Verbreitet ist die Verwendung von N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA), bei der das H-Atom der Hydroxy-Funktion gegen eine Trimethylsilylgruppe ausgetauscht wird. Mit dieser Methode wurden Bisphenol A und halogenierte Derivate aus Abwässern von Papierrecyclinganlagen bestimmt [142]. Die Silylierungsausbeute ist nicht nur stark von den verwendeten Lösungsmitteln abhängig, die Produkte sind auch hydrolyseempfindlich. Die nahezu quantitative Umsetzung gelingt vor allem in Aceton. Zusätzlich kann durch die Eliminierung von überschüssigem Derivatisierungsreagenz die Stabilität der hydrolyseempfindlichen Silylderivate gesteigert werden [119]. Stabiler gegenüber Hydrolyse ist N-methyl-N-(tert.-butyldimethylsilyl)trifluoracetamid MTBSTFA als Silylierungsreagenz. Die Derivatisierung zur Bestimmung von Alkylphenolen aus Wasserproben erfolgt über 3 h bei 75 °,

wobei die Derivate direkt injiziert werden können [143]. Nachteil bei der Silylierung mit BSTFA sind die zusätzlichen Arbeitsschritte die notwendig sind, um überschüssiges Derivatisierungsreagenz zu entfernen und die Proben dadurch stabiler zu machen. Daneben dauern die Reaktionen mit 3 h beim MTBSTFA relativ lang.

Alkylierungsreaktionen können bereits bei Raumtemperatur erfolgen [131]. Die hohe Reaktivität von Ionenpaarreagenzien Phenyltrimethylammoniumhydroxid oder Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) erlauben eine direkte Derivatisierung im Injektor. TMSH zeigte sich dabei zwar besonders geeignet zur Methylierung von Fettsäuren, jedoch werden auch Thiol-Gruppen bei der Reaktion im Injektor gut in die entsprechenden Methylsulfide überführt [144,145,146]. Nolte und Krüger [147] führten die Methylierung direkt auf einer Festphase aus Aktivkohle durch, die zur Extraktion von chlorierten Phenoxy-carbonsäuren aus Wasser genutzt wurde. Bereits nach einer Zeit von 30 Minuten wurde die maximale Reaktionsausbeute erreicht. Sie fanden heraus, dass mit zunehmender Anzahl von Chlorsubstituenten die Derivatisierungsausbeute von über 80 % auf 60-70 % absank. Zapf und Stan [148] zeigten, dass auch die Derivatisierung von Phenol und Chlorphenol direkt im PTV-Injektor möglich ist.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine Methode zur Alkylierung der Alkylphenole mit TMSH entwickelt. Im Zusammenhang mit den beobachteten Memoryeffekten von BPA im PTV-Injektor kann es von Vorteil sein, wenn auch dort durch überschüssiges Derivatisierungsreagenz die Methylierungsreaktion stattfindet und das System damit besser sauber zu halten ist. Zuerst wurde untersucht, ob eine Kalibrierung der Analyten nach Methylierung mit TMSH möglich ist. Im zweiten Schritt wurden die Reaktionsbedingungen optimiert.

Die Massenspektren der derivatisierten Verbindungen 4tBP, NP und BPA sind in Abb. 12, Abb. 13 und Abb. 14 dargestellt. Weiterhin ist in Abb. 11 das Massenspektrum von 4-Ethylphenol (4EP) abgebildet. 4EP sollte zunächst als interner Standard für Volumenkorrekturen bei der Kalibrierung genutzt werden. Aufgrund hoher Konzentrationen in verschiedenen realen Proben wurde darauf jedoch verzichtet. Dennoch erfolgte die weitere Untersuchung von 4EP, um festzustellen, ob das Analyseverfahren mit der Derivatisierung auch auf Phenole mit kurzen Alkylketten anwendbar ist. Methyl- und ethyl-substituierte Phenole werden als Bakterizide und Fungizide im Holzschutz, als Ausgangsmaterialien für Phenolharze oder Photochemikalien sowie in der Lackindustrie eingesetzt.

Die Spektren von 4EP, 4tBP und BPA zeigen, dass nach der Methylierung mit relativen Intensitäten von 20-45 % stabile Molekülionen entstehen. Die Quantifizierung der Substanzen auf diesen Massenspuren ist somit möglich. Die intensivsten Signale geben bei allen 3



Substanzen die Fragmente  $(M - 15)^+$  nach Abspaltung einer Methylgruppe. Para-alkylierte Aromaten fragmentieren durch einfache  $\beta$ -Spaltung der Alkylgruppe bezogen auf das aromatische System. Häufig tritt dabei eine Ringerweiterung mit Ausbildung der Tropyliumstruktur auf [149,150]. Sie erklärt die stabilen Fragmente der Verbindungen 4EP, 4tBP und NP bei  $m/z$  121. Die relative Signalintensität des Molekülions bei NP beträgt nur ca. 5 % (vgl. Abb. 14). Die intensivsten Signale geben Fragmente, die aus der  $\beta$ -Spaltung und Austritt des längsten Alkylrestes entstehen [151]. Trotzdem trägt die Derivatisierung zur Stabilisierung bei. Die Intensität im Spektrum der underivatisierten Verbindung war deutlich schwächer.

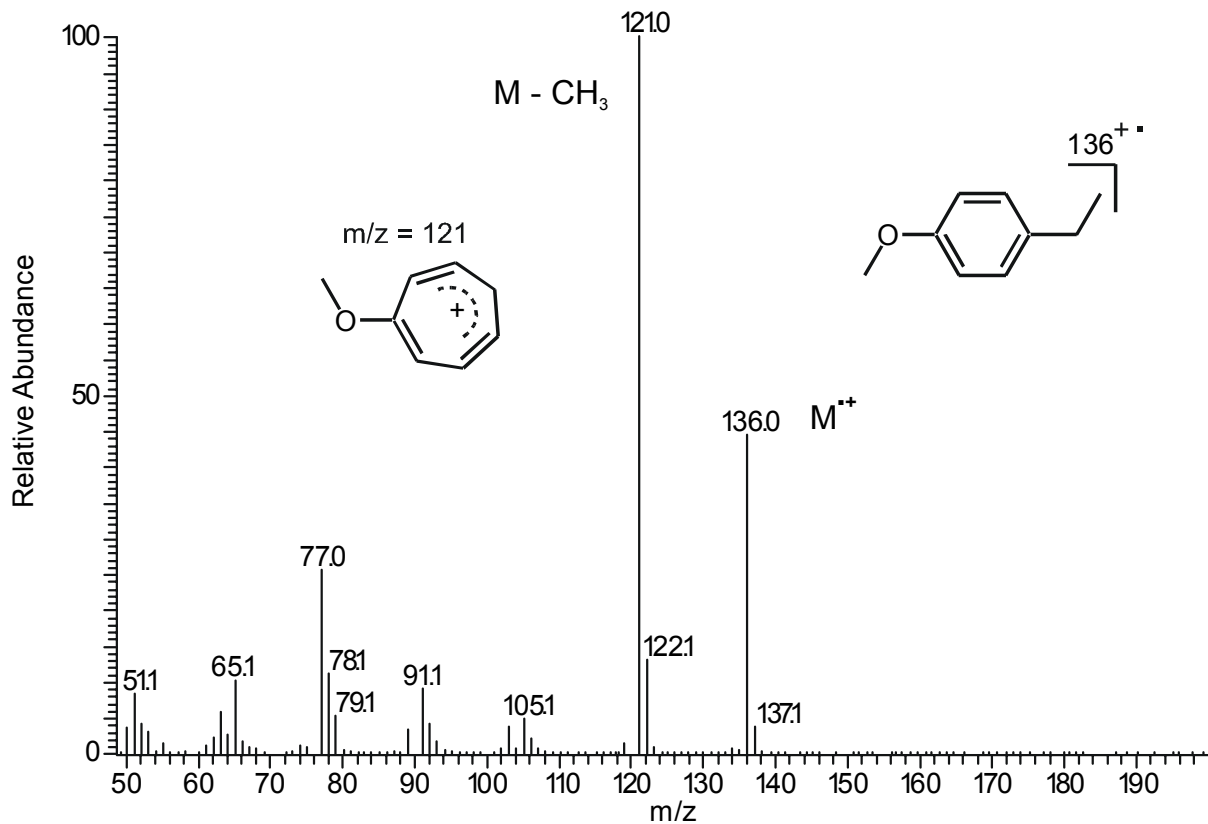


Abb. 11: EI-Massenspektrum (70eV) von 4EP aus einem Standard nach Methylierung mit TMSH

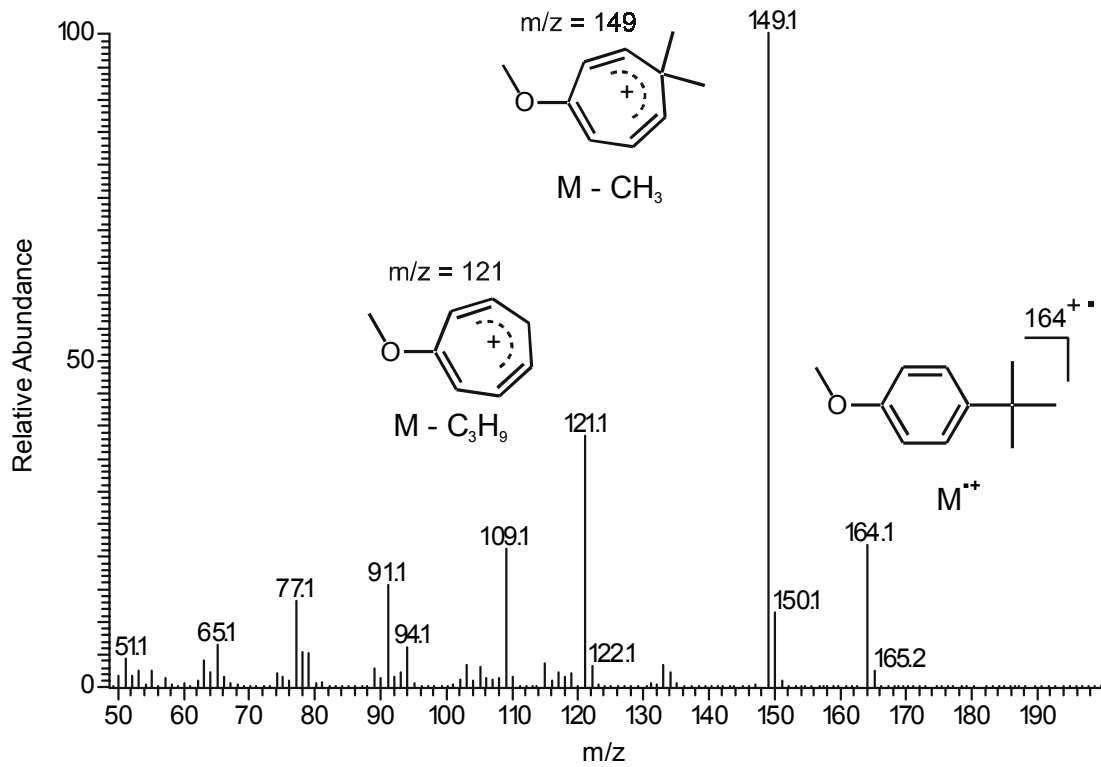


Abb. 12: EI-Massenspektrum (70 eV) von 4tBP aus einem Standard nach Methylierung mit TMSH

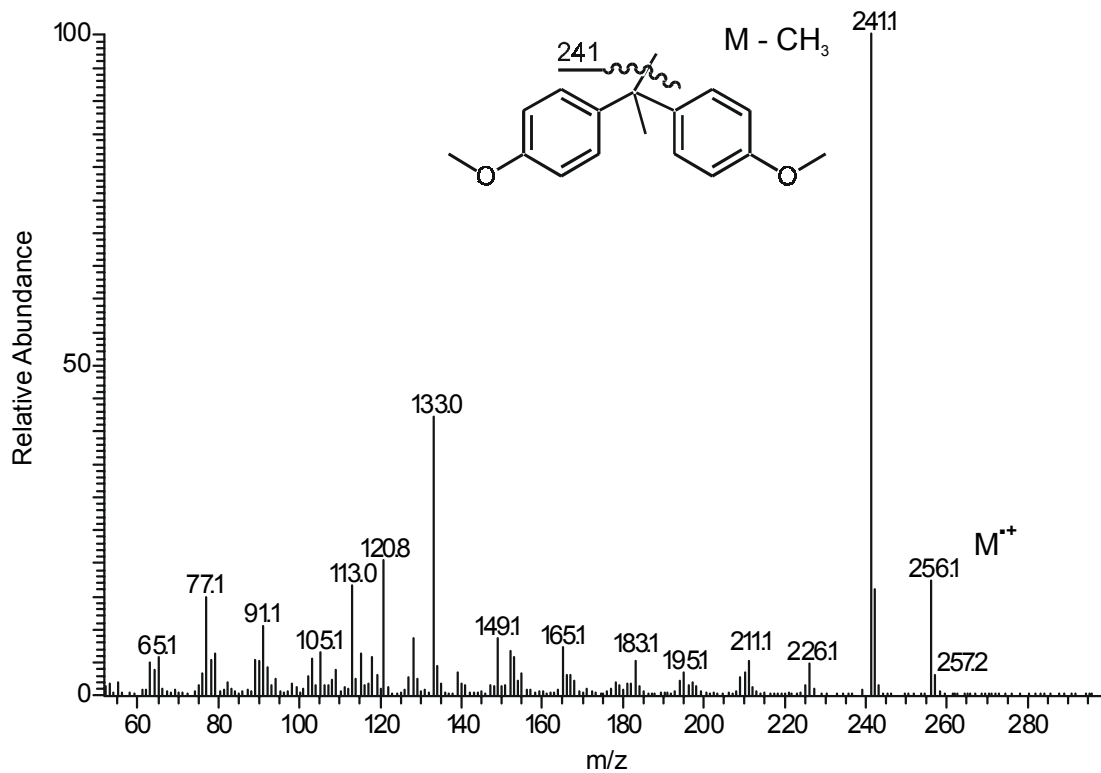


Abb. 13: EI-Massenspektrum (70 eV) von BPA aus einem Standard nach Methylierung mit TMSH

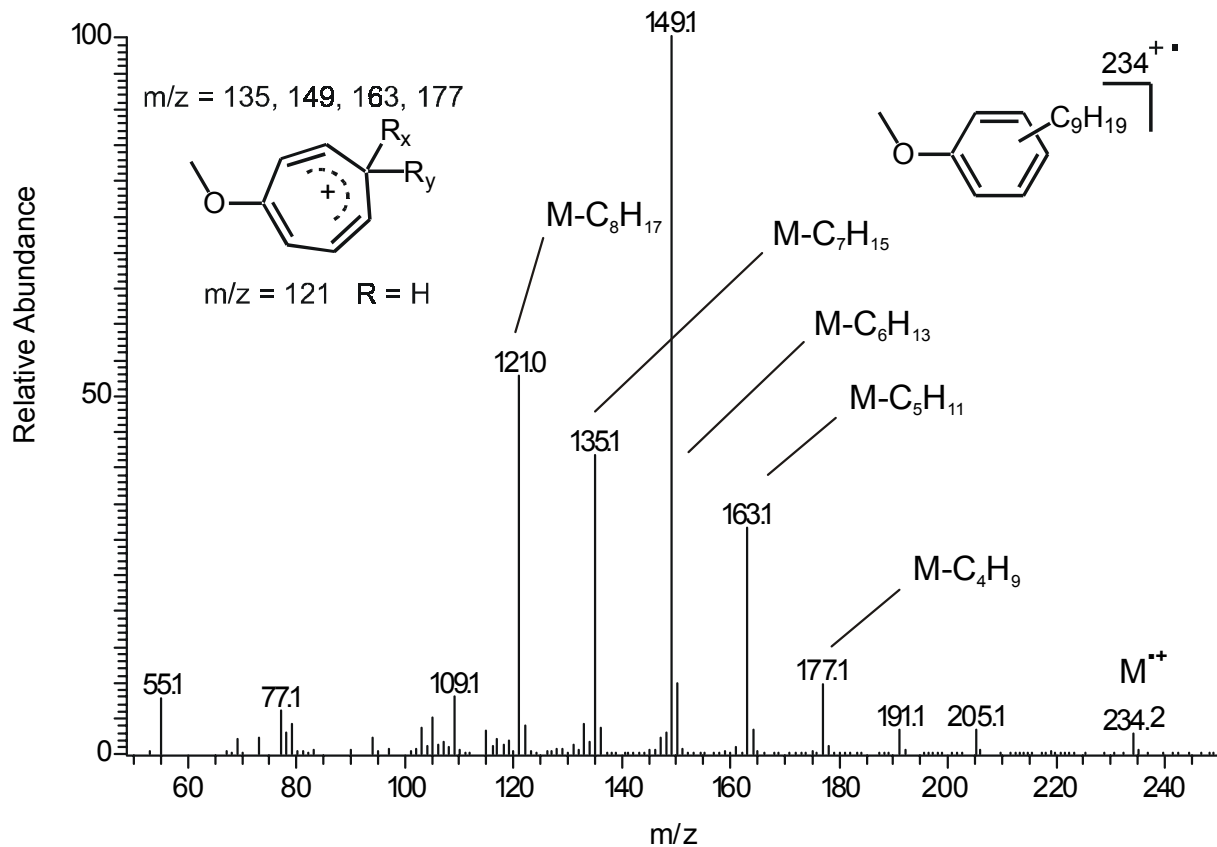


Abb. 14: EI-Massenspektrum (70 eV) von NP aus einem Standard nach Methylierung mit TMSH

In ersten Versuchen wurde untersucht, mit welcher Ausbeute die Derivatisierung direkt im Injektor abläuft. Hierzu wurden Standardlösungen der Analyten in Toluol bei Raumtemperatur mit TMSH versetzt und über den PTV injiziert. Die Derivatisierungsreaktion lief zwar mit hoher Ausbeute ab, jedoch waren deutliche Signale der underivatisierten Phenole zu detektieren. Ebenso war die Reproduzierbarkeit zwischen den einzelnen Injektionen unbefriedigend. Die Derivatisierung erfolgte deshalb als separater Arbeitsschritt vor der Bestimmung mittels GC-MS.

Hierzu wurden Standardlösungen der Konzentrationen von 10, 50, 100, 500 und 1000 µg/kg der Analyten in Toluol mit 40 µL TMSH-Lösung versetzt. Die optimale Derivatisierungstemperatur wurde vom Hersteller mit 100 °C angegeben. Die Methylierung von Fettsäuren mit TMSH wurde unter diesen Bedingungen erfolgreich durchgeführt [152]. Um die möglichst vollständige Derivatisierung zu erreichen, wurde die Reaktion in allen Proben gleichzeitig über 1 h bei 100 °C im Trockenschrank durchgeführt. Nach dem Abkühlen der Gefäße wurden die Lösungen mittels GC-MS im SIM-Modus gemessen. In der Messung wurden sowohl die Massenspuren der underivatisierten wie auch methylierten Verbindungen aufgenommen. Für BPA mit zwei Hydroxyfunktionen wurde zusätzlich die Massenspur der einfach methylierten Verbindung aufgezeichnet. Nach Auswertung der Signale in den Chromatogrammen über die Fläche wurden die Kalibrierfunktionen für die einzelnen Analyten als Auftragung der Flächensignale

gegen die Konzentration aufgestellt. Die Kalibrierfunktion für BPA auf den beiden charakteristischen Massen 256 amu und 241 amu ist in Abb. 15 dargestellt. Zusätzlich ist neben der Empfindlichkeit der Kalibrierfunktionen auch die Güte des linearen Zusammenhangs  $r^2$  angegeben. Im Vergleich zu underivatisiertem BPA verläuft die Funktion linear. Es traten auch bei Mehrfachinjektionen keine Memoryeffekte aus dem PTV-Injektor auf und die Ergebnisse waren reproduzierbar. Zusätzlich konnte durch die Methylierung bei allen Alkylphenolen und insbesondere bei BPA die Signalform durch Reduzierung der Peakbreite um nahezu 50 % signifikant verbessert werden.

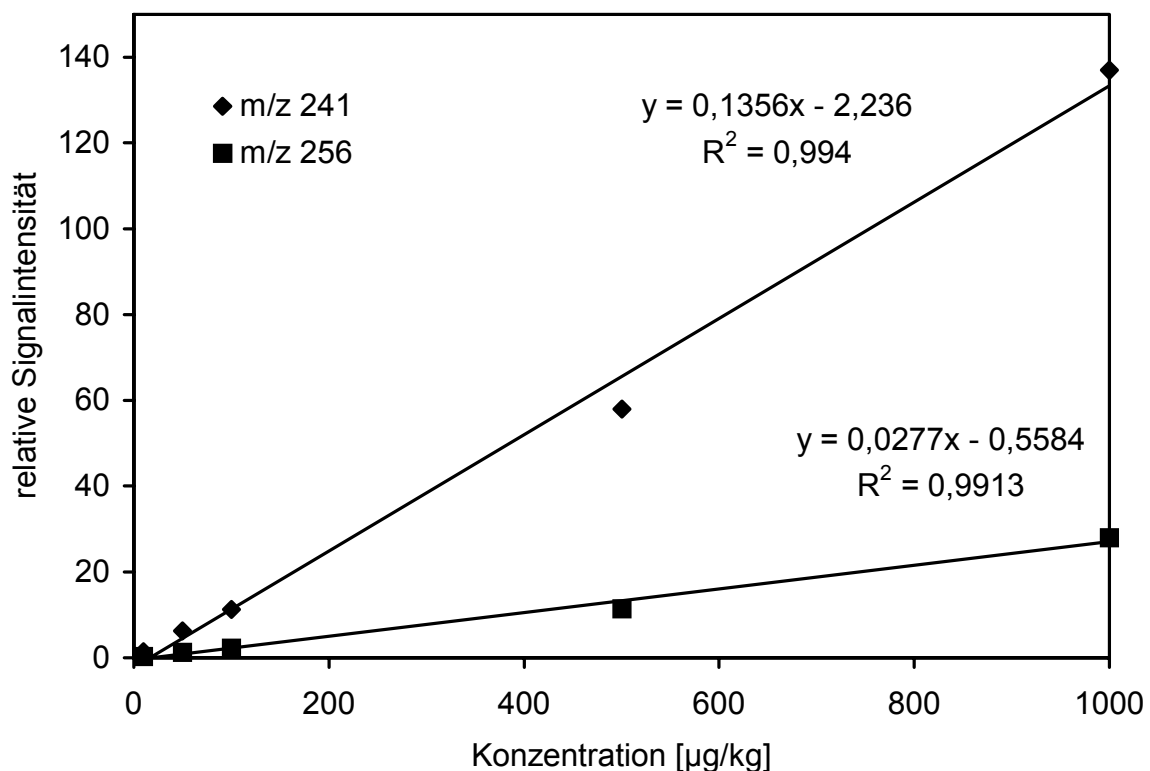


Abb. 15: Ergebnisse der Kalibrierung für BPA auf den Massen m/z 256 und m/z 241 nach Methylierung mit TMSH, 1 h, 100 °C

Die Derivate eluierten bei allen untersuchten Phenolen vor den Ausgangsverbindungen von der Säule. In Abb. 16 ist ein Ausschnitt eines Chromatogramms mit EI als Full Scan detektiert, welches den Elutionsbereich von NP zeigt. Neben dem TIC sind zusätzlich die Massenspuren der Molekülonen des methylierten NP mit 234 amu sowie des nicht methylierten NP mit 220 amu abgebildet. Wie bei den anderen Phenolen reduziert die Methylierung die Wechselwirkungen der Analyten mit der flüssigen Phase der Trennsäule so stark, dass die derivatisierten Verbindungen deutlich vor den underivatisierten von der Säule eluieren. Die Methylierung ist bereits ausreichend, um die NP-Isomeren nahezu vollständig von den underivatisierten Isomeren abzutrennen. Nur bei dem letzten Signal bei RT = 19,37 min

koeluierten methylierte und nicht methylierte Isomeren. Es tritt jedoch keine Überlagerung auf allen Massenspuren auf. Weiter ist bereits der Vorteil der Methylierung in Bezug auf die Robustheit des Verfahrens zu erkennen. Selbst bei leicht aktivierter Vorsäule bzw. bei aktiven Stellen im Injektor, die bei stark matrixhaltigen Proben schnell zu erwarten sind, ist die quantitative Auswertung einzelner NP-Isomeren möglich. Die Trennleistung für das reine NP reicht hierfür bereits nicht mehr aus.

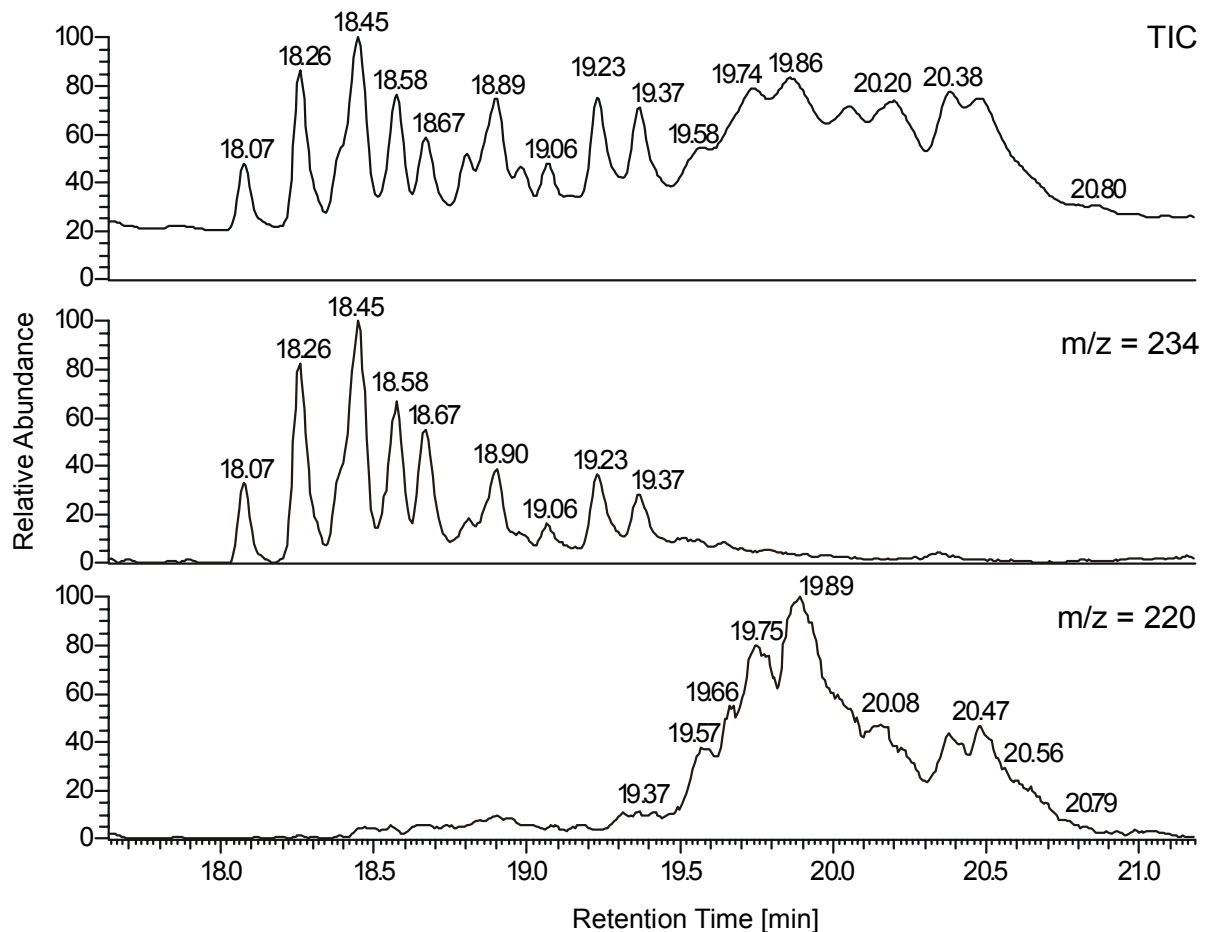


Abb. 16: Trennung von methyliertem und nicht methyliertem NP aus einem 10 mg/kg Standard mit aktiven Stellen im Injektor und auf der Säule. Methylierung 40  $\mu$ L TMSH, 1h, 100  $^{\circ}$ C. GC-MS (EI Full Scan), Säule: DB 5 MS 30 m, ID 0,25 mm, Film 0,25  $\mu$ m. Injektion: PTV 100  $^{\circ}$ C. Ofen: 95  $^{\circ}$ C [5 min] 6  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  125  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  20  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  165  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  5  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  185  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  20  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  280  $^{\circ}$ C [10 min].

### 2.4.3 Optimierung der Derivatisierung

In Abb. 16 ist zu erkennen, dass die Derivatisierung bei hoch konzentrierten Standards nur mit maximal 50 %iger Ausbeute abläuft. Die Konzentration liegt für 4EP und 4tBP zwar knapp oberhalb des linearen Bereichs, nicht jedoch für NP. Innerhalb einer Versuchsreihe, in der alle Standards und Proben gemeinsam bei 100 °C über 1 h methyliert wurden, ergaben sich zwar für alle Substanzen gute lineare Funktionen. Es wurde jedoch beobachtet, dass die Ausbeute an derivatisierten Produkten zwischen einzelnen Versuchsreihen stark unterschiedlich ausfiel. Die Reaktion verlief zwar überwiegend mit Ausbeuten zwischen 80 - 90 %, teilweise wurden aber auch nur 60 % Umsatz erreicht. Um sicherzustellen, dass die Reaktionszeit zur Methylierung ausreichend war, wurde die Zeit im Trockenschrank bei 100 °C variiert. Die Ergebnisse nach 30, 60, 90 und 120 min korrelierten nicht. Die Reaktionszeit als Grund für die schlechte Reproduzierbarkeit wurde deshalb ausgeschlossen. Es wurde daher entweder ein starker Temperatureinfluss auf den Ablauf der Methylierungsreaktion vermutet, oder aber die käuflichen Lösungen des TMSH in Packungsgrößen zu je 1 mL waren uneinheitlich reaktiv. Letzteres konnte nach mehreren Derivatisierungsversuchen aus gleichen Verpackungseinheiten ausgeschlossen werden. In weiteren Versuchen deutete sich an, dass höhere Reaktionstemperaturen von 110 und 120 °C den Trend zu schlechteren Umsätzen eher verstärken, während Temperaturen < 100 °C die Ausbeute eher erhöhen.

Daraufhin wurden die Reaktionstemperaturen optimiert. Hierzu wurden höher konzentrierte Standardlösungen von 1 mg/kg Phenol in Toluol hergestellt und mit 40 µL TMSH versetzt. Die Derivatisierung erfolgte über 1 h bei Temperaturen von 60, 70, 80, 90 und 110 °C. Für jede Temperatur wurden 3 Lösungen angesetzt und im SIM gemessen. Abgesehen von NP bei 135 amu erfolgte die Auswertung von 4tBP und BPA über die Molekülionen. Die Ergebnisse des Temperatureinflusses auf die Derivatisierung der Alkylphenole sind stellvertretend anhand des BPA in Abb. 17 aufgezeigt. Die Ergebnisse für NP und 4tBP sind vergleichbar. Dargestellt ist die Auftragung der relativen Signalintensitäten gegen die Derivatisierungstemperatur. Die höchste Signalintensität wurde bei 70 °C gemessen und gleich 100 % gesetzt.

Im Gegensatz zu den Angaben zur Methylierung von Fettsäuren mit TMSH, die eine Reaktionstemperatur von 100 °C vorschlagen [152], liegt das Optimum für die Reaktion mit Alkylphenolen in einem relativ schmalen Temperaturbereich um 70 °C. Auch wenn das Ergebnis bei 80 °C zur gering erscheint, so ist deutlich zu sehen, dass sich Temperaturen über 80 °C ungünstig auswirken.

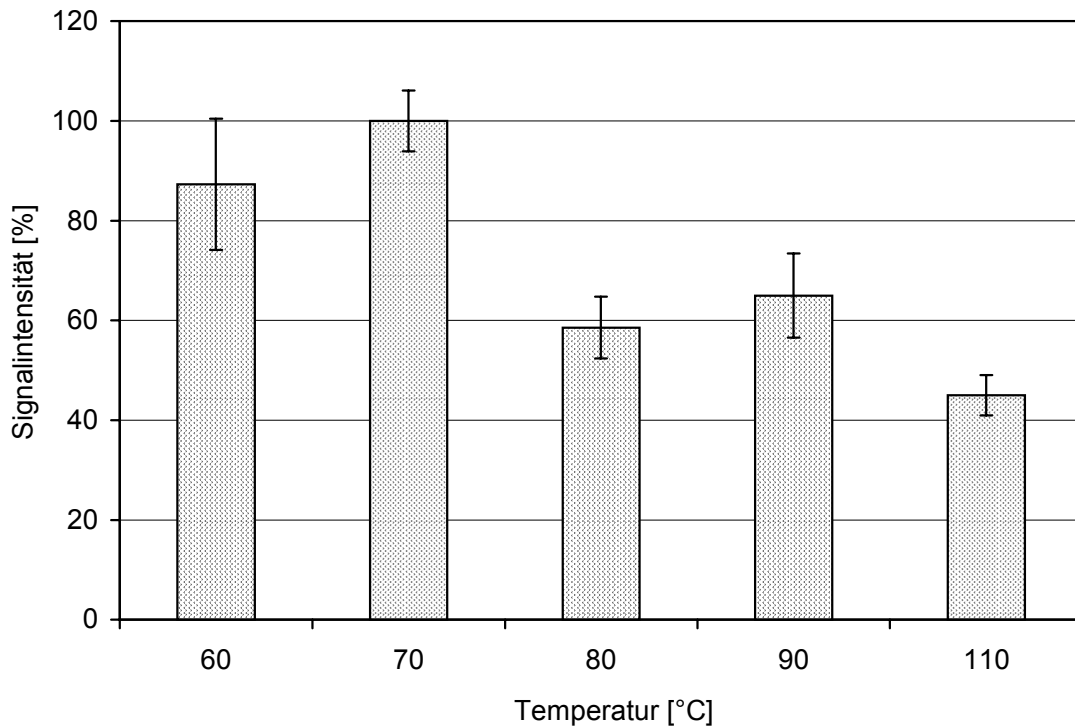


Abb. 17: Einfluß der Temperatur auf die Derivatisierung von BPA

Ebenso scheinen Temperaturen unterhalb von 70 °C bei der Reaktionszeit von 1 h nicht mehr ausreichend, da bei 60 °C die Intensitäten wieder geringer werden und gleichzeitig die Streuung zunimmt. Für alle weiteren Untersuchungen wurde die Methylierung deshalb bei 70 °C über 1 h mit 40 µL TMSH durchgeführt. Unter diesen Bedingungen lag die Reaktionsausbeute auch bei hochkonzentrierten Standards des linearen Bereichs bei über 90 %. Bei niedrigkonzentrierten Standards bis zur Mitte des linearen Meßbereichs verlief die Derivatisierung unter diesen Bedingungen nahezu vollständig.

Bei mehrfacher Wiederholung der Methylierung zur gleichen Zeit in mehreren Gefäßen und unter den optimierten Bedingungen ergaben sich Streuungen von 5 - 12 %. Bei verschiedenen Isomeren und auf verschiedenen Massen betragen sie im Durchschnitt 7 %. Am höchsten waren sie bei BPA mit 11 und 12 % bei den Massen 241 amu und 256 amu. Daraufhin wurde versucht, die Substitution des aciden H-Atoms der Hydroxyfunktion gegen eine Methylgruppe des TMSH durch Zugabe einer Base zu katalysieren und so zu stabilisieren. Als Base wurde Triethylamin (TEA) ausgewählt. Angesetzt wurden acht Standardlösungen mit der Konzentration 1 mg/kg der Phenole in Toluol. In vier der Lösungen wurden neben 40 µL TMSH auch 10 µL einer 10 %igen Lösung von TEA in Toluol zugesetzt. Anschließend erfolgte die Derivatisierung. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Tab. 14 angegeben. Bei 4tBP und BPA

wurden zunächst für die beiden Massen  $M^+$  und  $(M-15)^+$  aus den vier Bestimmungen die relativen Standardabweichungen berechnet. Diese sind als Mittelwert in der Tabelle angegeben. Ebenso wurden die Standardabweichungen auf den einzelnen Massen 121, 135 und 163 amu für jeweils mehrere NP-Isomere bestimmt. Die Standardabweichungen, die sich für die Isomere ergeben, sind in der Tabelle als Mittelwert zusammengefasst.

Tab. 14: Erhöhung der Präzision der Methylierung von Alkylphenolen durch den Zusatz von 0,1 % TEA

	relative Standardabweichung [%], n = 4				
	4-tert.-Butylphenol	4-Nonylphenol			Bisphenol A
		121 amu	135 amu	163 amu	
ohne TEA	6	10	7	7	11
mit TEA	3	3	3	2	4

Durch den Zusatz von TEA kann die Wiederholbarkeit der Derivatisierungsreaktion klar verbessert werden kann. Die Streuung konnte insbesondere beim BPA von über 10 % auf unter 5 % gesenkt werden. Die Derivatisierung unter Zusatz von 10  $\mu$ L 10%iger TEA-Lösung (V/V) in Toluol wurde darum für die weiteren Untersuchungen übernommen.

#### 2.4.4 Auswahl der Extraktions- und Anreicherungsmethode

Um die Alkylphenole nicht nur aus industriellen Abwässern sondern auch nach Behandlung in Kläranlagen bzw. aus kontaminierten Oberflächenwässern bestimmen zu können, reichen die Nachweisgrenzen der GC-MS mit 1-5  $\mu$ g/L nicht aus. In kontaminierten Oberflächengewässern oder Abläufen von Kläranlagen in der Bundesrepublik liegen die Konzentrationen von NP und BPA unter 1  $\mu$ g/L, bei weniger kontaminierten Bereichen zwischen 0,01-0,1  $\mu$ g/L [130,131]. In den USA wurden in einer breit angelegten Untersuchung 139 Flüsse in 30 verschiedenen Staaten auf Verunreinigungen von Pharmazeutika und hormonell aktiver Substanzen untersucht. Die Probenahme erfolgte jeweils an Orten, wo Schadstoffeinträge aus menschlichen, industriellen oder landwirtschaftlichen Quellen vermutet wurden. Die mittlere Fracht an Alkylphenolen aus je 85 Proben betrug 0,8  $\mu$ g/L NP und 0,14  $\mu$ g/L BPA [153]. Auf Basis dieser Daten wurde abgeleitet, dass für die Untersuchungen in dieser Arbeit eine Anreicherung um den Faktor 100 erforderlich war. Um dies zu gewährleisten, wurden jeweils 100 mL Wasserprobe extrahiert und auf 1 mL aufkonzentriert.



Zur Auswahl standen dazu die Flüssig-Flüssig-Extraktion und die SPE. Vor allem zur Extraktion sehr großer Probevolumina von 1 - 100 L ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion besonders geeignet [129,130]. Sie kann aber auch zur Extraktion von mittleren Volumina matrixhaltiger Proben von 1 L eingesetzt werden. Nach Extraktion von 1 L Wasser mit Dichlormethan, Konzentration auf 1 mL und Silylierung erreichten Rudel et al. [154] Bestimmungsgrenzen von ca. 4 ng/L für 4tBP und 30 ng/L für NP aus Trink- und Grundwasser. Die Messung mit GC-MS erfolgte ohne weitere Aufreinigung der Konzentrate. Für die Untersuchung von unbehandelten Abwässern erfolgte eine Konzentration der Extrakte auf nur 10 mL. Ohne weitere Aufreinigung ist diese Methode jedoch weniger vorteilhaft, da bei stark matrixhaltigen Proben mit einer frühzeitigen Aktivierung im Injektor und auf der Trennsäule des GC zu rechnen ist und dies zum Verlust von Sensitivität und Selektivität führt (vgl. Abb. 16).

Die SPE eignet sich zur Extraktion kleiner bis mittlerer Probevolumina von 1 L. Im Gegensatz zur Flüssig-Flüssig-Extraktion kann über die SPE in einem Arbeitsschritt extrahiert, angereichert und aufgereinigt werden. Zur Extraktion von Alkylphenolen oder den polareren Alkylphenoethoxylaten stehen unterschiedliche Sorbentien wie spezielle Aktivkohle (GCB) [155], C<sub>18</sub>-modifiziertes Kieselgel [156] oder Copolymere auf Basis von Polystyrol-Divinylbenzol (SDB) [157] zur Verfügung. Die SPE bietet die Möglichkeit, durch gezielte Wahl der festen Phase auch stärker polare oder teils wasserlösliche Substanzen extrahieren zu können. Die Anreicherung von NP oder BPA aus Oberflächenwasser kann sowohl auf C<sub>18</sub>- als auch auf SDB-Material durchgeführt werden. Beide Phasen zeigen das gleiche Retentionsverhalten [158], wenn auch die Kapazität des C<sub>18</sub>-Kieselgels deutlich geringer ist und deshalb mehr Sorbens eingesetzt werden muß [157]. Weiterhin kann durch eine gestufte Elution von Analyten und anderer Matrixbestandteile eine Abtrennung störender Komponenten erfolgen [157,159]. Castillo et al. nutzten C<sub>18</sub>- und SDB- Materialien zur Extraktion von 200 mL industrieller Abwässer und anschließenden sequentiellen Fraktionierung von verschiedenen Alkylphenoethoxylaten Polyethylenglykol und Alkylphenolen [159].

#### **2.4.5 Kalibrierung mit internen Standards**

Die Kalibrierung in der instrumentellen organischen Analytik kann über externe oder interne Standards, aber auch mit Hilfe der Standardaddition erfolgen. Überwiegend werden interne und externe Standards eingesetzt, da die Standardadditionsmethode sehr zeitaufwendig ist. Bei Verwendung externer Standards wird das Meßsignal aus Standardlösungen unterschiedlichen Analytgehaltes direkt gegen deren Konzentration aufgetragen. Werden zusätzlich interne Standards eingesetzt, erfolgt die Auftragung des Quotienten aus dem Signal des internen

---

Standards zum Signal des Analyten gegen die Konzentration des Analyten. Die Kalibrierung mit internen Standards ist nicht nur präziser gegenüber der externen Standards, mit ihr können auch Matrixinterferenzen erfaßt werden. Interne Standards werden einerseits als Hilfsstandards an verschiedenen Stellen des Verfahrens eingesetzt, um Analytverluste in einzelnen Arbeitsschritten zu erfassen, oder einfach eine Volumenkorrektur aufkonzentrierter Proben direkt vor der Messung durchzuführen. Andererseits können sie bereits zu Beginn des Verfahrens zugesetzt werden, um dadurch die Verluste und Matrixeffekte sämtlicher Arbeitsschritte zu erfassen. Die Anforderungen an diese Verfahrensstandards sind besonders hoch. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften müssen mit denen der Analyten vergleichbar sein, um systematische Fehler zu vermeiden. Besonders geeignet sind daher isotope markierte Verbindungen [160].

Für die Bestimmung von Alkylphenolen in der Umwelt aus wäßrigen Proben werden überwiegend interne Standards zur Kalibrierung verwendet. Vielfach sind dies isotope markierte Verbindungen, die nach der Extraktion und Anreicherung direkt vor der Bestimmung oder der Probenderivatisierung als Hilfsstandards zugesetzt werden [131,154,161]. Häufig erfolgt die gleichzeitige Bestimmung verschiedener Verbindungsklassen wie Alkylphenole, Anisole und Chlorphenole über eine chemisch inerte Standardsubstanz wie  $D_{16}$ -Biphenyl [131]. Yasuhara et. al. [161] setzten deuterierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) für das Monitoring von Phthalaten, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenol, verschiedener Chlororganika und Alkylphenolen nebeneinander ein. In beiden Fällen wurden die internen Standards vor der Derivatisierung der Analyten zugesetzt. Sowohl die Wiederfindungsraten aus der Probenaufbereitung als auch Matrixeffekte, die die Derivatisierungsreaktion beeinflussen, können damit nicht erfaßt werden. Rudel et al. [154] setzten deshalb zur Bestimmung von Chlor-, Nitro- und Alkylphenolen aus Abwassermatrix 2,4,6-Tribromphenol als internen Standard vor der Derivatisierung ein.

Geeignete interne Verfahrensstandards sind für solche Aufgabenstellungen schwierig auszuwählen, da sich die verschiedenen Verbindungsklassen vor allem bei der Extraktion unterschiedlich verhalten. In der Flüssig-Flüssig-Extraktion haben sowohl die Lösungsmittelzusammensetzung und -menge als auch die Matrix erheblichen Einfluß auf die Extraktionsergebnisse. So kann die Extraktionsausbeute von Bisphenol A aus Wasser mit Trichlormethan durch den Zusatz von Kochsalz verdoppelt werden [162]. Ebenso hängen auch die Extraktionsausbeuten beim Einsatz der SPE stark von der Matrixfracht in der Probe und vom jeweiligen Analyten ab [124].

Der Untersuchungsschwerpunkt in dieser Arbeit lag auf der Bestimmung weniger ausgewählter Verbindungen aus der Klasse der Alkylphenole. Es wurde deshalb versucht, die Analyten mittels eines internen Verfahrensstandards zu kalibrieren. Der Standard mußte nicht nur in der Extraktion mittels SPE das gleiche Retentionsverhalten zeigen wie die drei Analyten NP, 4tBP und BPA. Er mußte ebenso mit TMSH methyliert werden können. In dieser Arbeit wurde aber 4-n-Nonylphenol (4nNP) verwendet. Bereits 1987 wurde 4nNP als interner Standard zur Bestimmung von isomeren Nonylphenolen in Böden eingesetzt, da sich diese Substanz nicht in den industriell eingesetzten technischen Gemischen befindet [163]. Durch die Untersuchungen an den verschiedenen Probenmatrizes in dieser Arbeit wurde das bestätigt. Neben 4nNP wurde zu einem späteren Zeitpunkt vorliegender Arbeit zusätzlich D<sub>16</sub>-Bisphenol A (BPAd<sub>16</sub>) eingesetzt. Im Rahmen der Methodvalidierung wurde festgestellt, dass die Kalibrierung von BPA mittels 4nNP zu einem systematischen Fehler führt. Dieser systematische Fehler verstärkte sich besonders bei der Untersuchung von Abwasserproben. Eine präzise und richtige Quantifizierung von BPA ohne die Verwendung von BPAd<sub>16</sub> war in diesen Proben nicht möglich.

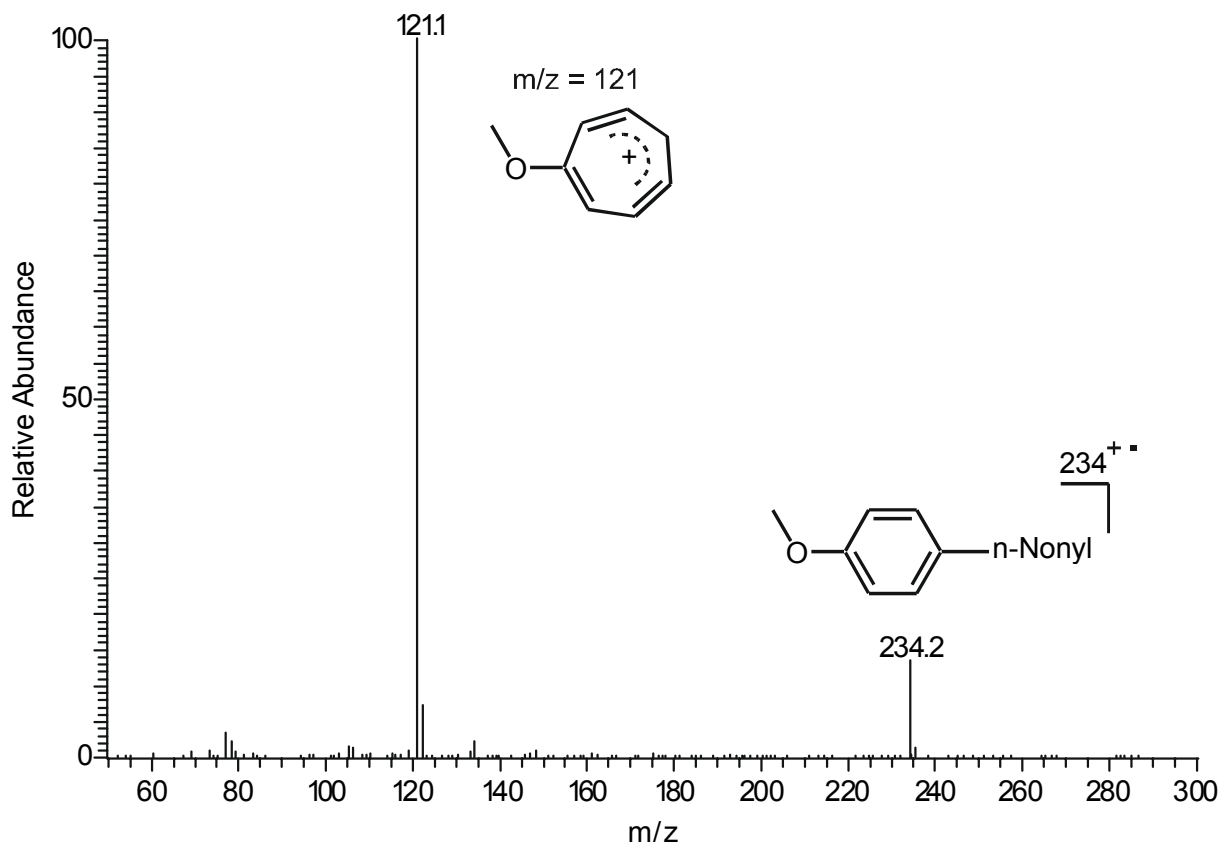


Abb. 18: EI-Massenspektrum (70 eV) von 4nNP aus einem Standard nach Methylierung mit TMSH

In Abb. 18 ist das Massenspektrum von 4nNP dargestellt. Im Vergleich zum technischen NP entstehen bei der Ionisierung nur zwei stabile Fragmente, das Molekülion bei 234 amu und das Ion  $(M-C_8H_{17})^+$ . Unter der Annahme, dass bei para-substituierten Phenolen und Anisolen die Alkylgruppe vom aromatischen Ring aus durch  $\beta$ -Spaltung und Austritt der längsten Alkylgruppe fragmentiert [149,150], war dieses Ergebnis zu erwarten. Weitere Fragmente wie bei verzweigtem NP sind deshalb nicht zu beobachten (vgl. Abb. 14). Des Weiteren ist zu sehen, dass das Molekülion im Vergleich zum Tropylium-Ion mit ca. 15 % stabil und relativ intensiv ist. Es kann somit gut zur Quantifizierung im SIM-Modus herangezogen werden. Das Spektrum von BPA<sub>d16</sub> ist vergleichbar mit dem des BPA und deshalb nicht abgebildet. Es zeigt nach Methylierung ein intensives Molekülion bei 270 amu mit einer relativen Empfindlichkeit von ca. 25-30 %. Das intensivste Ion  $(M-CD_3)^+$  bei 252 amu ergibt sich wie bei BPA nach Abspaltung einer Methylgruppe.

Für die Kalibrierung mit internen Standards sowie die nachfolgenden Untersuchungen wurde das Injektor- und Temperaturprogramm sowie das Ionenprogramm für die GC-MS optimiert. Abb. 19 zeigt das Chromatogramm eines Standards mit 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  aller Alkylphenole in Toluol nach Methylierung mit TMSH und gemessen im Full Scan. Zusätzlich zum Chromatogramm sind für die Verbindungen 4EP, NP und BPA die charakteristischen Massenspuren als Ausschnitte vergrößert abgebildet. Darin ist gut zu sehen, dass 4EP auf beiden charakteristischen Massen von 121 amu und 164 amu quantifiziert werden kann, obwohl über das Methylierungsreagenz eine Reihe von Verunreinigungen eingetragen wurden. Vor allem im Retentionsbereich von 5-10 min treten diese Störpeaks auf. Das Chromatogramm der reinen Verbindungen wies diese Störungen nicht auf. Ein Eintrag von Analyten durch TMSH trat aber nicht auf. Weiterhin ist zu sehen, dass der interne Standard 4nNP deutlich nach dem Isomergemisch des NP eluiert. Ebenso sind BPA<sub>d16</sub> und BPA voneinander getrennt und interferieren auch nicht auf den Einzelmassen. Nur bei NP trat eine Störung bei RT 10,13 min auf der Masse 163 amu durch die Verwendung von TMSH auf. NP wurde auf den Massen 121 amu, 135 amu, 163 amu, 177 amu sowie 234 amu detektiert. Auf die Masse 149 amu wurde verzichtet, da sie auch für viele Phthalate charakteristisch und sehr empfindlich ist [164]. Phthalate treten an vielen Stellen in Chromatogrammen der GC-MS als Störungen auf. Durch ihre Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen sind sie in der Umwelt mittlerweile ubiquitär vorhanden [165].

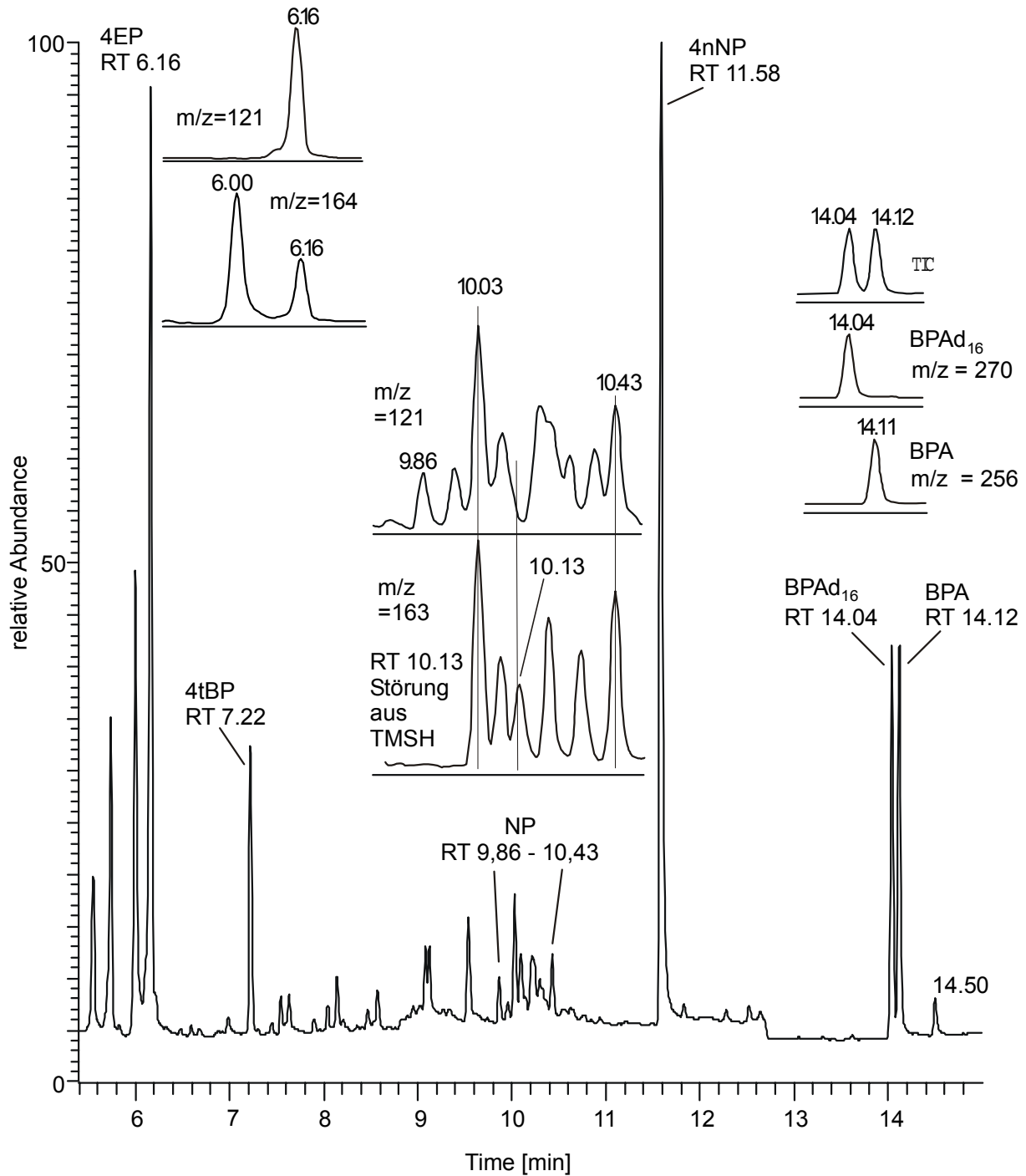


Abb. 19: Chromatogramm eine Alkylphenolstandards mit den internen Standards 4nNP und BPA<sub>16</sub> nach Derivatisierung mit TMSH. GC-MS (Full Scan), He 1,5 mL/min. Säule: DB 5 MS 30 m, ID 0,25 mm, Film 0,25 µm. Injektion: PTV splitless, 100 °C [0,01 min] → 10°C/min → 300 °C [1,7 min]. Ofen: 70 °C [2 min] → 14 °C/min → 130 °C → 30 °C/min → 180 °C → 7 °C/min → 220 °C → 30 °C/min → 280 °C [10 min].

Nach der Geräteoptimierung wurden die Kalibrierfunktionen aufgenommen und die analytischen Güteziffern der Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 aufgeführt. Die Auswertung erfolgte über die Auswertesoftware Xcalibur [166]. Den Berechnungen wurde ein linearer Trend mit einer Gewichtung  $1/X$  ohne Berücksichtigung des Ursprungs zugrunde gelegt. Aufgetragen wurden die Ansprechfaktoren als Quotient der Flächen von Analytintensität und Intensität des internen Standards gegen die Konzentration. Kalibriert wurde mit 7 verschiedenen Konzentrationen im Bereich von  $10 \mu\text{g/kg}$  -  $5 \text{mg/kg}$  der Analyten in Toluol. Die Konzentration des internen Standards in den Lösungen betrug  $100 \mu\text{g/kg}$  für beide Substanzen. 4EP, 4tBP sowie NP wurden mit Hilfe von 4nNP bei  $234 \text{amu}$  kalibriert, für BPA wurde BPA<sub>16</sub> bei  $270 \text{amu}$  verwendet. In Tab. 15 sind die Empfindlichkeit und die Güte des linearen Zusammenhangs  $r^2$  der Kalibrierfunktionen für jede charakteristische Masse der Analyten angegeben. Zusätzlich wurde aus den Chromatogrammen die BG über das S/N-Verhältnis berechnet und für ein  $S/N=10/1$  definiert. Der lineare Arbeitsbereich beträgt für alle Analyten 3 Dekaden.

Tab. 15: Ergebnisse aus der Kalibrierung der Alkylphenole über die internen Standards 4nNP und BPA<sub>16</sub>

Substanz	Masse [amu]	Empfindlichkeit (Steigung Kalibriergerade)	Bestimmtheitsmaß $r^2$	BG (S/N=10/1) [ $\mu\text{g/kg}$ ]	
4EP	121	60	0,993	0,2	
	164	15	0,997	0,7	
4tBP	121	11	0,995	0,3	
	136	9	0,999	0,5	
NP*	121	0,9 - 4	7 Isomere	$\emptyset$ 0,999	2,7 - 8,1
	135	0,6 - 3	7 Isomere	$\emptyset$ 0,998	8,0 - 73
	163	0,7 - 5	5 Isomere	$\emptyset$ 0,999	0,6 - 1,3
	177	0,8 - 1,5	3 Isomere	$\emptyset$ 0,999	4,0 - 7,0
	234	0,02 - 0,4	8 Isomere	$\emptyset$ 0,997	42 - 98
BPA	241	37	0,997	0,2	
	256	12	0,999	0,8	

\* $r^2$  gemittelt über die ausgewerteten Isomere, BG und linearer Bereich sind angegeben zwischen unempfindlichstem und empfindlichstem Isomer

Für die Kalibrierung von NP wurde nicht die Summe der Flächensignale einer Massenspur gebildet, sondern jeweils für mehrere Isomere oder eine Isomerengruppe eine Funktion

aufgestellt. Dies war notwendig, da NP über einen großen Retentionszeitenbereich eluiert und abhängig von den untersuchten Proben zum Teil erhebliche Matrixinterferenzen auftraten. Eine Aufsummierung hätte zu erheblichen Mehrbefunden geführt. Die Ergebnisse in Tab. 15 zeigen, dass auch die Kalibrierung einzelner Isomeren bzw. Isomerengruppen gute lineare Zusammenhänge ergibt. Gute lineare Zusammenhänge zeigen auch die übrigen Alkylphenole, wobei die Meßpunkte der Kalibrierfunktionen aus den Integralen der Moleküllionen generell weniger streuen und die besseren Bestimmtheitsmaße liefern als in den Kalibrierfunktionen für die Fragmentionen. Eine Ausnahme hiervon bildet NP bei 234 amu. Der Grund hierfür ist die geringe Sensitivität und die entsprechend große Streuung bei drei der gemessenen Isomeren.

Die Bestimmungsgrenzen für die Analyten ohne Isomeren liegen auch bei Auswertung über die Moleküllionen knapp unter 1 µg/kg. Die Empfindlichkeit des NP ist erwartungsgemäß aufgrund der Signalverteilung auf mehrere Isomeren geringer. Die empfindlichste Spur ist 163 amu, die um einen Faktor 3 unempfindlicher gegenüber den Moleküllionen der anderen Alkylphenole ist. Im Durchschnitt ist NP um ca. eine Größenordnung nachweisschwächer als die übrigen Verbindungen. Die Ausnahme hiervon ist das um ca. 2 Größenordnungen unempfindlichere Moleküllion des NP.

#### **2.4.6 Wiederfindungsraten bei der Extraktion von Wasserproben**

Da die Extraktion sowie die für die GC notwendige Probenaufreinigung mittels SPE in einem Arbeitsschritt durchgeführt werden kann, wurden die Alkylphenole mit dieser Methode angereichert. Als Probenvolumen wurden 100 mL eingesetzt, um Bestimmungsgrenzen < 1 µg/L zu gewährleisten. Zur Methodenentwicklung wurden zunächst drei verschiedene Festphasen auf ihre Eignung untersucht. Zum einen waren dies ein C<sub>18</sub>-Kieselgel sowie ein SDB-Copolymer. Weiter wurde an einem schwachen Kationenaustauscher mit Carboxylfunktionen geprüft, ob eine gleichzeitige Anreicherung von Alkylphenolen und Polyaminen auf einer Phase möglich ist.

Auf jeder Phase wurden je 100 mL einer mit je 100 µg/kg Alkylphenolen dotierten Wasserprobe kontinuierlich über eine Vakuumeinheit extrahiert und angereichert. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug ca. 3-4 mL/min. Der Kationenaustauscher wurde dazu mit 0,1 M Salzsäure aktiviert und mit aufbereitetem Wasser aus einer Milliporeanlage bis zur pH-Neutralität gewaschen. Alle Phasen wurden mit Ethylacetat gewaschen und anschließend mit Methanol und Wasser konditioniert. Das benötigte Wasser wurde zu diesem Zeitpunkt noch aus einer älteren Aufbereitungsanlage der Fa. Millipore entnommen. Die Probenzuführung erfolgte

über Teflonschläuche und einen luftdicht schließenden Adapter in die SPE-Kartuschen. Nach der Extraktion wurden die Kartuschen ca. 1 min im Luftstrom getrocknet und nacheinander mit je 6 mL Hexan, Toluol, Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) und Ethylacetat (EtAc) eluiert. Die Fraktionen wurden einzeln aufgefangen, am Rotationsverdampfer auf ca. 1 mL aufkonzentriert, derivatisiert und mittels GC-MS gemessen. Die Ergebnisse für das SDB-Material sind in Abb. 20 dargestellt, das Elutionsprofil der C<sub>18</sub>-Kartusche war vergleichbar.

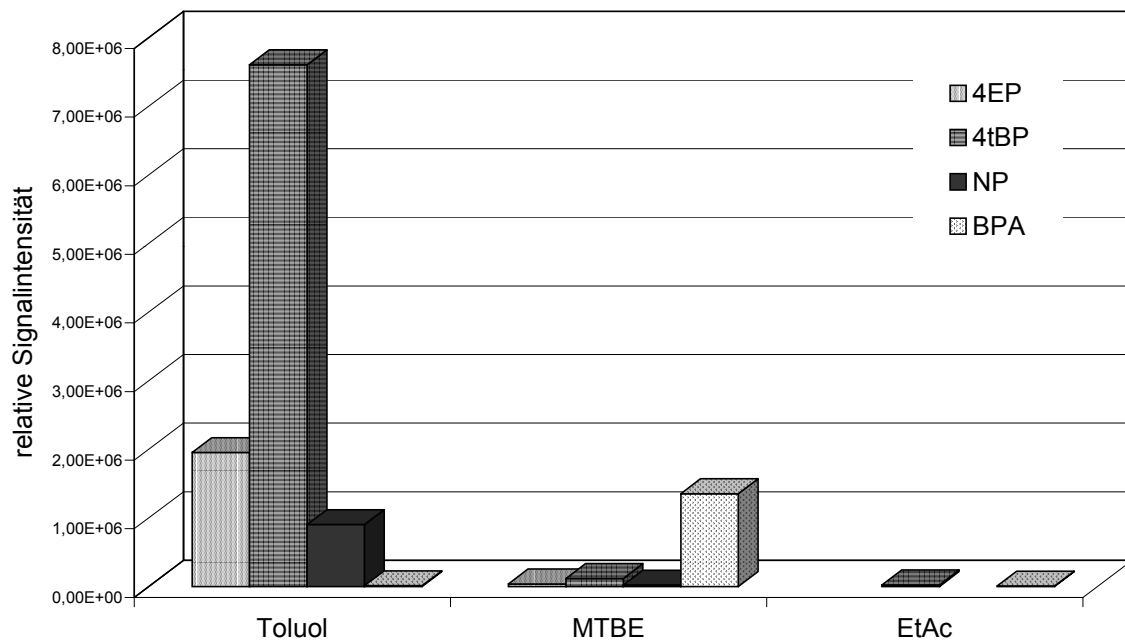


Abb. 20: Elution der Alkylphenole von SDB-Kartuschen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln

Die Alkylphenole 4EP, NP und 4tBP mit nur einer Hydroxy-Funktion eluieren nahezu vollständig mit Toluol, während für das bifunktionelle BPA mit MTBE ein deutlich stärkeres Lösungsmittel zur Elution benötigt wurde. In der nicht gezeigten Hexan-Fraktion wie auch im aufkonzentrierten Ethylacetat wurden nahezu keine Analyten nachgewiesen. Hexan eignet sich dadurch gut zur Abtrennung unpolarer Matrixbestandteile wie Kohlenwasserstoffe. Mit dieser Stoffgruppe ist vor allem bei Wasserproben aus Behandlungsanlagen für Metallverpackungen zu rechnen. Eine gestufte Elution der Alkylphenole sowohl von SDB- als auch von C<sub>18</sub>-Material war damit möglich. Dies gelang jedoch nicht mit dem getesteten Kationenaustauscher. Zwar war auch hier die erste Fraktion mit Hexan praktisch analytfrei, in allen weiteren Fraktionen inklusive EtAc wurden jedoch sämtliche Alkylphenole nachgewiesen. Der Kationenaustauscher wurde deshalb nicht eingesetzt. Ebenso wurde auf die weitere Verwendung von C<sub>18</sub> - Kieselgel verzichtet, da SDB-Material eine größere Kapazität besitzt und dadurch geringere Mengen an Adsorbens benötigt werden. Dies erleichtert die Extraktion, da sich die Kartuschen nicht so schnell



zusetzen, wenn Proben höhere Partikelfrachten aufweisen. Feststoffanteile in Proben sind vor allem bei Abwasserproben aus Kläranlagen zu erwarten.

Die Anreicherung auf SDB wurde wiederholt, um eine geeignete Lösungsmittelmischung zu finden, die alle Analyten quantitativ vom Kartuschenmaterial eluiert. Reiner MTBE ist dazu zwar geeignet, jedoch stellt er ein starkes Elutionsmittel dar, mit dem auch viele polare Stoffe mit eluiert werden. Besonders Kläranlagenabwässer können einen hohen Anteil von Fettsäuren aufweisen. Die Bestimmung von NP-Carboxylaten mittels GC-MS wird dadurch massiv behindert [151]. Auch bei der Bestimmung von NP ist grundsätzlich mit diesen Interferenzen zu rechnen. Mit Hilfe der SPE sollte deshalb stärker polare Matrix auf dem Adsorbens zurückgehalten werden. Die Elutionsstärke des MTBE wurde durch Zumischen verschiedener Volumina an Toluol herabgesetzt. In Abb. 21 ist das Elutionsprofil von der Alkylphenole von SDB beim Einsatz von Toluol sowie Mischungen aus Toluol und MTBE dargestellt. Extrahiert wurden wiederum 100 mL Wasserprobe. Für die Elution wurden jeweils 6 mL Lösungsmittel verwendet.

Die Ergebnisse zeigen, dass zur vollständigen Elution der Alkylphenole der Einsatz reinen MTBEs nicht erforderlich ist. Bereits bei einem Volumenverhältnis von Toluol/MTBE = 2/1 erfolgt die nahezu quantitative Elution von der Kartusche. Dieses Lösungsmittelgemisch wurde daraufhin in den weiteren Untersuchungen verwendet. Ebenso wurde die Phase vor der Elution der Analyten mit jeweils 6 mL Hexan gespült und die Hexanfraktion verworfen.

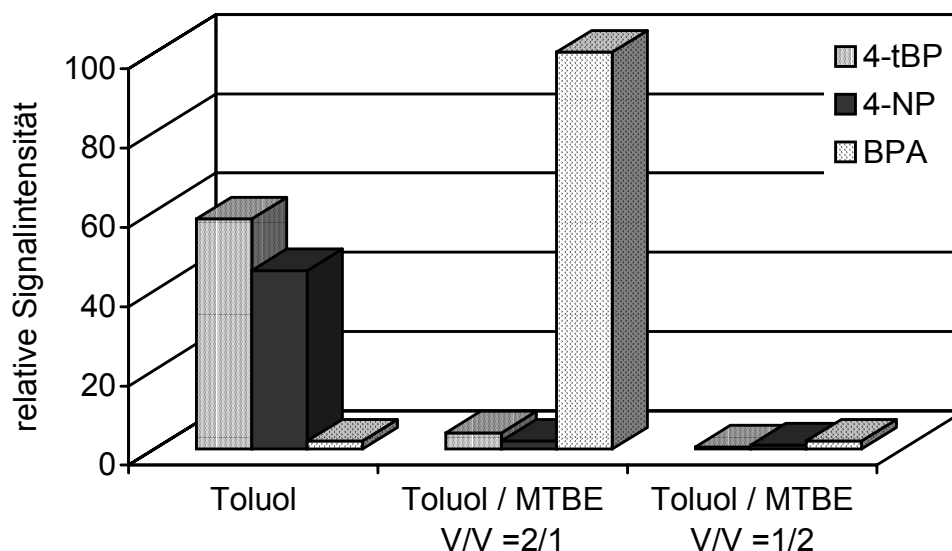


Abb. 21: Elutionsprofil der Alkylphenole von SDB mit unterschiedlichen Mischungen aus Toluol und MTBE

Das ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung der Alkylphenole aus wässriger Matrix wurde zunächst an dotierten Wasserproben durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten validiert. Dazu wurden jeweils 100 mL Wasserprobe kontinuierlich mittels SPE auf SDB-Material angereichert und zur Matrixabtrennung mit *n*-Hexan eluiert. Die Analyten wurden mittels Toluol/MTBE eluiert und anschließend nach Methylierung mit TMSH mittels GC-MS quantifiziert. Die Dotierung der Wasserproben erfolgte über Standardlösungen in Aceton, wobei jede Probe einzeln dotiert wurde. Dabei wurden auch die internen Standards hinzugegeben. Die Details des Verfahrens sind in experimentellen Teil beschrieben.

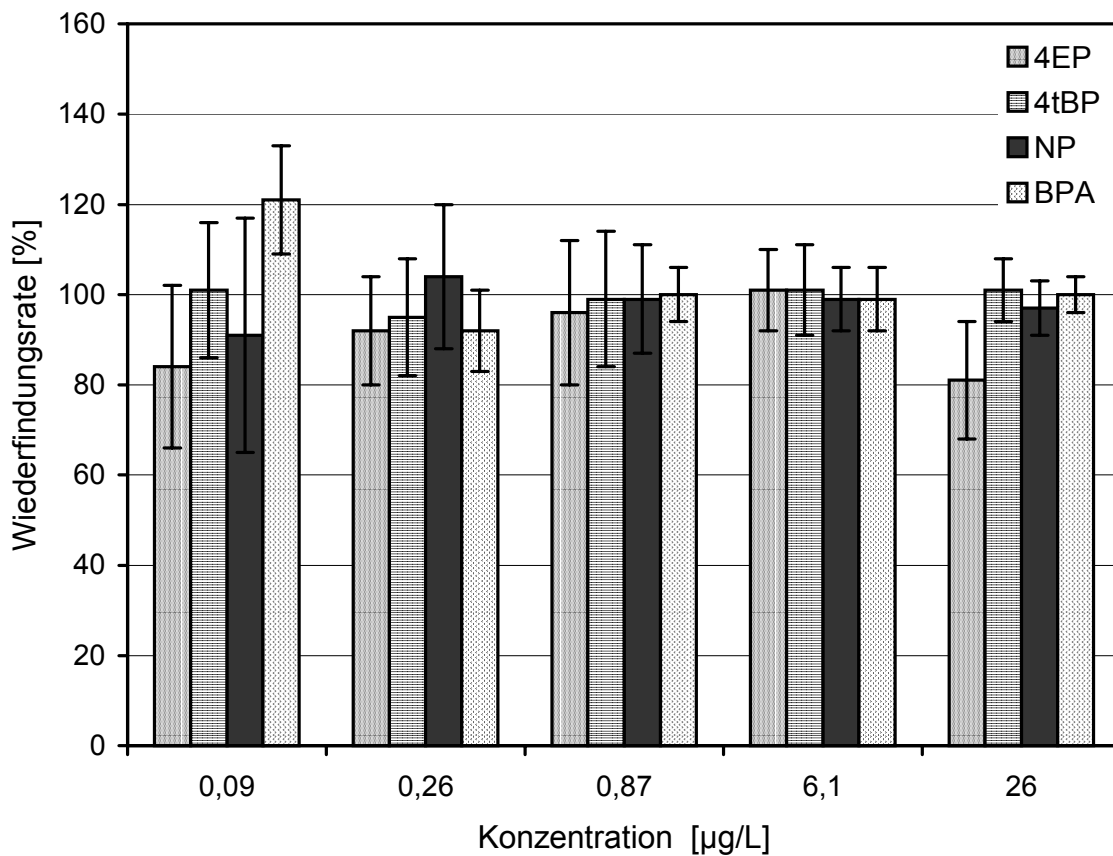


Abb. 22: Bestimmung der Wiederfindungsraten von Alkylphenolen aus dotiertem Wasser nach Extraktion von 100 mL Probe mittels SPE und Kalibrierung über die internen Verfahrensstandards 4nNP und BPA<sub>d16</sub>

Für die ersten Versuche wurde zunächst aufbereitetes Wasser aus einer älteren Anlage der Fa. Millipore verwendet. Von den internen Standards kam zuerst nur 4nNP zum Einsatz. Bei BPA traten in diesen Untersuchungen erhebliche Probleme durch Blindwerteinträge auf. Diese Einträge entstammten mehreren Quellen, auf die in Abschnitt 2.4.7 gesondert eingegangen wird. Nachdem die Haupteintragsquellen von BPA in das Verfahren lokalisiert und eliminiert

waren, ergaben sich für die Analyten Wiederfindungsraten im Bereich von 100 %. Trotzdem wurden für BPA weiterhin systematische Mehrbefunde von ca. 20 % bei Auswertung über 4nNP als internem Verfahrensstandard festgestellt. Aus diesem Grund wurde für diese Verbindung die Isotopenverdünnungsanalyse mit BPA<sub>d16</sub> durchgeführt. Die Ergebnisse zur Bestimmung der Wiederfindungsraten mit beiden internen Standards sind in Abb. 22 dargestellt.

Die Dotierung der Wasserproben erfolgte bei 5 verschiedenen Konzentrationen von 0,09-26 µg/L. Die Konzentration der internen Standards betrug 0,87 µg/L in jeder Wasserprobe. Bei jeder Konzentration wurden 4 Wiederholungen des Verfahrens durchgeführt. Die Ergebnisse aus den 4 Messungen wurden gemittelt und zusätzlich die Standardabweichungen berechnet, die als Fehlerindikatoren mit abgebildet sind. Die mittleren Wiederfindungsraten, deren relative Standardabweichungen (RSD) sowie der Arbeitsbereich, der sich für die weiteren Untersuchungen ergibt, sind in Tab. 16 angegeben. Die Wiederfindungsraten für alle Alkylphenole liegen nach Abb. 22 zwischen 90 und 100 % liegen. Die RSD der Wiederholungen bei gleicher Konzentration betragen für die Substanzen 4EP, 4tBP und NP 6 - 18 %. Eine Ausnahme bilden 26 % RSD bei der Wiederfindungsrate von NP bei 0,09 µg/L.

Tab. 16: Mittlere Wiederfindungsrate und Arbeitsbereich für die Bestimmung von Alkylphenolen aus dotierten Wasserproben

<b>Substanz</b>	<b>mittlere Wiederfindungsrate [%]</b>	<b>RSD [%]</b>	<b>Arbeitsbereich [µg/L]</b>
4EP	93	8,6	0,02 - 44
4tBP	99	2,7	0,01 - 44
NP	97	4,8	0,1 - 44
BPA	102	11 6,2*	0,1 - 44

\*für den Konzentrationsbereich 0,26 - 26 µg/L

Die Extraktion von Wasserproben gelingt erwartungsgemäß präziser mit der Isotopenverdünnungsanalyse. Bei 4 Wiederholungen liegt die RSD für BPA unter 10 %. Auch hier bildet die geringste Dotierungskonzentration von 0,09 µg/L bei einer RSD von 12 % wieder die Ausnahme. Zusätzlich sind bei dieser geringen Konzentration bereits leichte Blindwertbeiträge zu beobachten. Die Wiederfindungsrate liegt hier mit 121 % bereits höher. Dadurch ergibt sich auch für die mittlere Wiederfindungsrate für BPA nach Tab. 16 eine größere Unsicherheit. Erwartungsgemäß lässt die Präzision bei sehr geringen Konzentrationen im Wasser nach. Insgesamt zeigen die Ergebnisse aber, dass die Kalibrierung über die zwei

internen Verfahrensstandards 4nNP und BPA<sub>d16</sub> zu richtigen Ergebnissen in Bezug auf die Wiederfindungsraten führt. Die Linearität ist über den gesamten Konzentrationsbereich von ca. 2,5 Dekaden, in dem dotiert wurde, bei guter Präzision gegeben.

#### 2.4.7 Blindwerte bei der Bestimmung von Bisphenol A

Die Bestimmung der Wiederfindungsraten zeigte, dass speziell bei BPA die Gefahr starker Blindwerteinträge besteht. Die Wiederfindungsraten von BPA lagen nach ersten Untersuchungen bei dotierten Wasserproben mit 0,09 µg/L BPA-Gehalt vereinzelt über 1000 %. Sie waren nicht reproduzierbar und konnten bei gleichen Arbeitsschritten um eine Größenordnung variieren. Dies war zunächst unerwartet, da von Beginn an mit der für die Spurenanalytik üblichen Sorgfalt gearbeitet wurde. Die systematische Suche nach Kontaminationen ergab, dass BPA nicht durch eine Quelle allein in das Verfahren eingetragen wird. Es zeigte sich vielmehr, dass BPA praktisch ubiquitär im Labor vorhanden ist und in sämtlichen Schritten des Analyseverfahrens zu erheblichen Kontaminationen führen kann. In Tab. 17 sind die in verschiedenen Quellen gemessenen Konzentrationen von BPA angegeben. Die gerundeten Meßergebnisse beziehen sich auf aufkonzentrierte Lösungen von 1 mL, die mittels TMSH derivatisiert wurden. Zum direkten Vergleich ist der Kalibrierbereich für Alkylphenole mit angegeben. Der Rotationsverdampfer wurde für die Blindwertuntersuchungen grundsätzlich vor jedem Versuch durch Konzentration von 5 mL Elutionsmittel auf 1 mL und anschließender Derivatisierung (Toluol/Ether = 2/1 V/V) auf seine Sauberkeit überprüft.

Tab. 17: Maximale Blindwerteinträge von BPA in das Analyseverfahren

Kalibrierbereich (1 mL Standardlösung)	9 µg/L - 4400 µg/L (BG 1-10µg/L)
Blindwerte in 1 mL aufkonzentrierter Probe:	
SPE-Kartusche (neu, ungespült)	200 µg/L
Kartuschenmaterial (neu, ungespült)	100 µg/L
Wasser aus alter Milliporeanlage	40 µg/L (aus 100 mL aufkonzentriert)
Messinghähne SPE	50-150 µg/L
Methanol (frisch aus Arbeitsgefäß)	200 µg/L (1 Stichprobe)
Einweghandschuhe (Nitril, neu)	10-30 µg/L

Die verwendeten SPE-Kartuschen mit SDB-Material wiesen sehr hohe Blindwertanteile von BPA auf. Die neuen Kartuschen wurden direkt ohne vorherige Konditionierung mit 6 mL blindwertfreiem Eluens gespült. Die Extrakte wurden anschließend auf ca. 1 mL aufkonzentriert.

Zusätzlich wurde auch das Packungsmaterial allein untersucht. Auch hier fanden sich mit 100 µg/L in der auf 1 mL konzentrierten Lösung sehr hohe Blindwerte. Durch die Reinigung mit Elutionsmittel und die darauffolgende Konditionierung mit Methanol (MeOH) können diese Verunreinigungen aber entfernt werden. Die Kontamination mit BPA scheint lediglich oberflächlich zu sein. Eine nachhaltige Migration aus den Kunststoffmaterialien des Packungsmaterials oder der Kartusche erfolgte offensichtlich nicht. Weiterhin wurde in einer zufälligen Stichprobe eine sehr hohe BPA-Konzentration im Methanol einer Arbeitslösung gefunden. 10 mL MeOH wurden dazu auf 1 mL aufkonzentriert. Dass war besonders auffällig, da für diese Arbeitslösung zuvor eine originalverpackte Flasche mit MeOH geöffnet wurde, die nachweislich BPA-frei war. Der Inhalt wurde wie immer direkt ohne Trichter oder andere Hilfsmittel in die 100 mL Steilbrustflasche aus Glas als Arbeitslösung gefüllt. Da die Flasche für die Arbeitslösung vorher gesäubert wurde, können die Blindwerte nur dadurch erklärt werden, dass über Spurenverunreinigungen auf dem Glasrand diese beim Umfüllvorgang in die Arbeitslösung kommen. Weiterhin wurden auch nach Abspülen eines neuen Einmalhandschuhs mit 6 mL Elutionsmittel hohe Blindwerte gefunden.

Alle Ergebnisse weisen auf erhebliche Oberflächenkontaminationen hin. Als Eintragsquelle wurde Staub aus der Luft vermutet. Rudel et al. (2001) wiesen in Haus- und Bürostaub BPA-Gehalte 0,25-0,48 µg/g nach [167]. Aus einer Untersuchung zum Auftreten hormonell wirksamer Substanzen im Hausstaub, bei der Proben aus 286 Haushalten untersucht wurden, leiten Butte et al. einen Referenzwert für BPA von 10 mg/kg Hausstaub ab [168]. BPA ist für viele Kunststoffe ein Ausgangsprodukt bzw. kann in ihnen enthalten sein. Da im Arbeitsbereich des Labors gerade in den Abzügen nahezu alle Verkleidungen sowie die Abzugsscheiben aus Kunststoff bestanden, wurden alle Arbeitsgeräte sowie die Arbeitsflächen mit Alufolie abgedeckt, die regelmäßig ausgewechselt wurde. Ebenso wurde mit allen Lösungsmittelbehältern verfahren. Lösungsmittelkontaminationen traten danach nicht mehr auf.

Eine weitere Kontaminationsquelle waren die Absperrhähne der SPE-Einheit. Eingesetzt wurden Metallhähne aus Messing, die nach einmaligem Gebrauch der SPE mit BPA kontaminiert waren. Es zeigte sich, dass diese Kontaminationen nicht durch einfache Spüloperationen ausreichend reduziert werden konnten. Nach jedem Gebrauch wurden die Hähne deshalb vollständig auseinandergeschraubt und im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt.

Eine Quelle systematischer Mehrbefunde war das verwendete Wasser. Es entstammte einer älteren Aufbereitungsanlage der Fa. Millipore. Erfahrungen mit bidestilliertem oder durch Umkehrosiose gereinigtem Wasser zeigen, dass mit Kontaminationen von NP oder BPA im Bereich von 200-400 pg/L in aufbereitetem Wasser zu rechnen ist [128]. Im Vergleich dazu

betrug die Konzentration an BPA in den hier durchgeführten Untersuchungen aber durchschnittlich 400 ng/L. Extrahiert wurden dazu 100 mL Wasser mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion und Toluol. Besonders hohe Konzentrationen wurden nach längeren Standzeiten der Anlage und bei Entnahme kleinerer Mengen gemessen. Daraus wurde abgeleitet, dass BPA innerhalb der Anlage kontinuierlich aus Kunststoffmaterialien diffundiert. Von Kunststoffen aus Polycarbonat ist bekannt, dass sie BPA in dieser Größenordnung freisetzen können [112,113]. Ebenso dokumentiert ist die Freisetzung von Nonylphenol aus Polystyrol-Zentrifugenröhrchen [169]. Das speziell Polycarbonate auch aufbereitetes Wasser für den Laborbedarf kontaminieren, zeigte sich in weiteren Untersuchungen. Die Millipore-Anlage wurde durch ein modernes System des gleichen Herstellers ersetzt. Neben der üblichen Entionisierung wurde zusätzlich ein Modul zur Abtrennung organischer Substanzen installiert. Am Entnahmeventil dieses Moduls befand sich standardmäßig ein Filter zur Abtrennung von Bakterien. Nach Konzentration von 1 L Wasserprobe mit Flüssig-Flüssig-Extraktion und Toluol waren weiterhin deutliche Blindwerte von BPA festzustellen. Nach Abnahme des Filters war das Wasser blindwertfrei und konnte verwendet werden. Die Rücksprache mit dem Anlagenhersteller ergab, dass das Endstück aus Polycarbonat bestand. Bisphenol A ist ein Grundstoff dieses Kunststofftyps.

#### **2.4.8 Matrixeinflüsse auf die Wiederfindungsraten**

Proben mit hoher Matrixfracht können die Wiederfindungsraten von Alkylphenolen besonders bei der Extraktion und Anreicherung mittels SPE beeinflussen [158,124]. Die Verwertung der restentleerten Verpackungen erfolgt in metallaufbereitenden Betrieben, die neben der Emballagenaufbereitung auch andere Metallschrotte einer Verwertung zuführen. Im Rahmen von Betriebsbesichtigungen wurde klar, dass die Untersuchungsmatrix vor allem hohe Anteile von Mineralölen aufweisen kann. Vor allem von Rückständen aus Stanz- oder Fräsprozessen konnte das Abtropfen erheblicher Mengen an Kühlschmierstoffen beobachtet werden. Von diesen Matrixbestandteilen war zu erwarten, dass sie in großer Menge in der Extraktion zu einer Überladung der Extraktionskartusche führen und dadurch zu einer Verschlechterung der Wiederfindungsraten führen. Aus diesem Grund wurde der Einfluß unterschiedlicher Ölkonzentrationen im Wasser auf die Wiederfindungsrate der Alkylphenole untersucht. Dazu wurde wegen der erwarteten komplexen Matrix in den realen Proben kein reines Mineralöl verwendet, sondern gezielt ein Kühlschmierstoff eingesetzt. Er wurde von der Fa. Castrol speziell für diesen Zweck zusammengestellt und beinhaltete alle wesentlichen Additive, die in diesen Produkten Verwendung finden. Neben Grundölen sind dies vor allem Bakterizide und Fungizide, Fettsäuren, Fettsäureamide und -ester, Schwefelverbindungen und Polyglykolether [170].

Zur Untersuchung des Einflusses von Ölmatrix wurden Wasserproben auf je 44 µg/L der Alkylphenole 4tBP, NP und BPA dotiert. Für die Kalibrierung in dieser Untersuchung stand kein BPA<sub>d16</sub> zur Verfügung. Alle Substanzen wurden daher über 4nNP kalibriert. Nach Zugabe der Alkylphenole erfolgte die Dotierung mit Kühlschmierstoff verdünnt in 1 mL Methanol. Es wurden 4 Wasserproben von 400 mL mit Ölkonzentrationen von 0,01, 0,1, 1 und 10 mg/L hergestellt. Bei der Konzentration von 10 mg/L Öl in Wasser wurde bereits die Löslichkeit überschritten und es bildete sich eine Emulsion. Bereits ab 0,1 mg/L war ein sehr deutlicher Ölgeruch wahrzunehmen. Von jeder Konzentration wurden dreimal 100 mL entnommen und anhand des ausgearbeiteten Verfahrens untersucht.

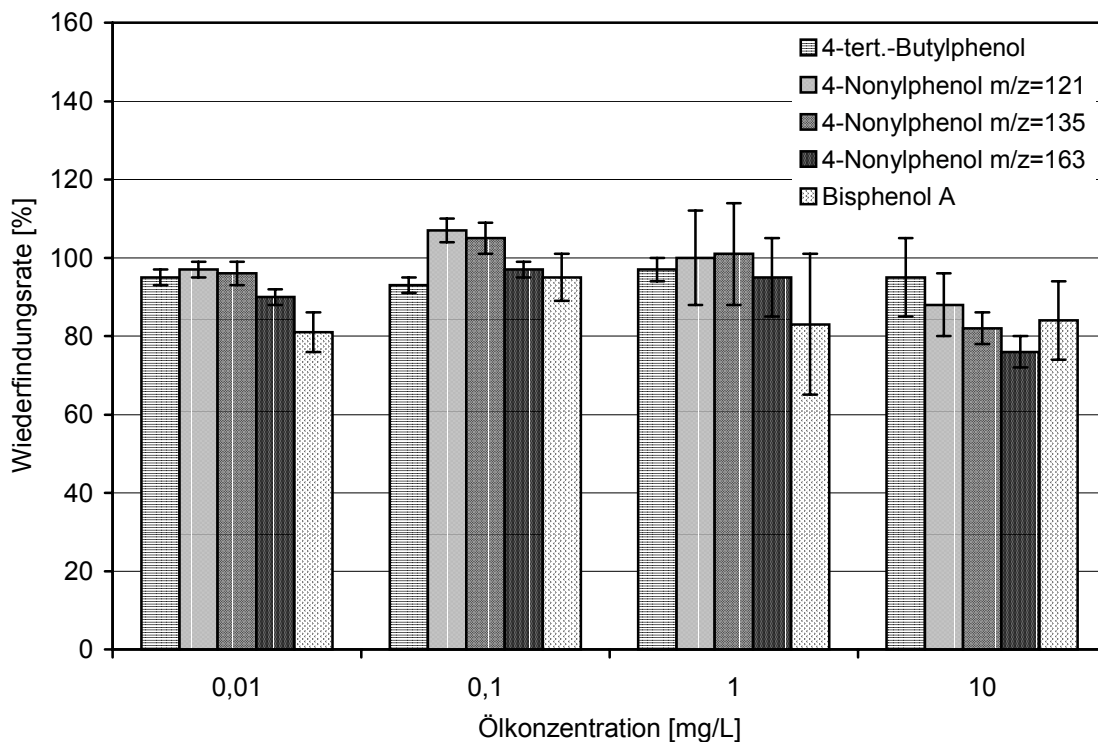


Abb. 23: Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen eines ölhaltigen Kühlschmierstoffes auf die Wiederfindungsrate von Alkylphenolen

Anhand der Ergebnisse in Abb. 23 ist zu sehen, dass die zudotierten Ölkonzentrationen die Wiederfindungsraten nicht stark beeinflussen, wenn 4nNP als interner Verfahrensstandard genutzt wird. Obwohl das Kartuschenmaterial optisch bei der Extraktion bereits einen Durchbruch vermuten ließ, trat dieser Effekt bei Probemengen bis 100 mL nicht auf. Dies wurde durch die Intensität des Signals des internen Standards 4nNP bestätigt. Es lag bei 10 mg/L Öl in der gleichen Größenordnung wie bei den übrigen dotierten Konzentrationen. Auswirkungen des Öls deuten sich bei der Präzision an. Die relativen Standardabweichungen liegen hier

zwischen 10 und 20 %, während sie bei den Proben mit geringer Ölkonzentration < 10 % sind. Die Ergebnisse von BPA streuen mehr, was auf die Kalibrierung mit 4nNP zurückzuführen ist. Trotzdem ist festzustellen, dass das Analyseverfahren in seiner Gesamtheit aber die notwendige Robustheit gegenüber den erwarteten Matrixeffekten realer Proben aufweist.

Bereits bei der Bestimmung der Wiederfindungsraten von Alkylphenolen in dotierten Wasserproben wurde bei der Auswertung von BPA über 4nNP als internem Standard ein systematischer Mehrbefund von ca. 20 % festgestellt. Aus diesem Grund wurde BPA über die Isotopenverdünnungsanalyse mit BPA<sub>d16</sub> quantifiziert. Um die Auswirkungen der verschiedenen Verfahrensstandards auf das Ergebnis von BPA in realen Proben festzustellen, wurden die untersuchten Abwässer der Kläranlage in Dortmund-Deusen sowohl über 4nNP als auch über BPA<sub>d16</sub> ausgewertet. Die berechneten BPA-Konzentrationen in den Zu- und Ablaufwässern sind in Tab. 18 zum Vergleich gegenübergestellt. Der Trend zu Mehrbefunden an BPA bei Auswertung über 4nNP bestätigt sich deutlich. Sowohl in den stark matrixbelasteten Proben des Zulaufs, aber auch in den geklärten Proben des Ablaufs unterscheiden sich die berechneten BPA-Konzentrationen bei Verwendung der beiden IS um den Faktor 2.

Tab. 18: Vergleich der BPA-Gehalte im Zulauf und Ablauf einer kommunalen Kläranlage bei Auswertung über die internen Standards 4nNP und BPA<sub>d16</sub>

Probe	BPA-Gehalte [ $\mu\text{g/L}$ ]	
	Auswertung über IS 4nNP	Auswertung über IS BPA <sub>d16</sub>
Zulauf 08.04.2002	1,11 $\pm$ 0,17	0,71 $\pm$ 0,00
Ablauf 08.04.2002	0,82 $\pm$ 0,06	0,43 $\pm$ 0,04
Zulauf 11.04.2002	1,87 $\pm$ 0,11	1,09 $\pm$ 0,02
Ablauf 11.04.2002	0,97 $\pm$ 0,07	0,48 $\pm$ 0,03
Zulauf 12.04.2002	1,87 $\pm$ 0,03	0,93 $\pm$ 0,02
Ablauf 12.04.2002	1,06 $\pm$ 0,02	0,50 $\pm$ 0,02

Die Auswirkungen verschiedener Verfahrensstandards auf das Ergebnis von BPA sind noch deutlicher zu sehen, wenn an Stelle der Extraktion über SPE eine Anreicherung über Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) durchgeführt wird. Dies wurde an den Proben aus der Kläranlage vom 18.12.2001 untersucht. Hierzu wurden zum Vergleich mit der SPE 100 mL Probevolumen mit den internen Standards dotiert und anschließend mit 10 mL Toluol 30 min lang stark gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und analog zum validierten Verfahren weiter



aufgearbeitet und gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 wiedergegeben. Sie basieren auf einer Doppelbestimmung und sind wie die Ergebnisse in Tab. 18 als Mittelwerte mit der Schwankungsbreite angegeben.

Tab. 19: BPA-Gehalte in einer 24 h Abwasserprobe des Zu- und Ablaufs der Kläranlage Dortmund-Deusen bei Auswertung über verschiedene interne Verfahrensstandards und unterschiedliche Extraktionsmethoden

Probe	BPA Gehalte [ $\mu\text{g/L}$ ]	
	Auswertung über IS 4nNP	Auswertung über IS BPA <sub>d16</sub>
18.12.2001		
Zulauf SPE	1,53 $\pm$ 0,07	1,11 $\pm$ 0,04
Zulauf LLE	0,25 $\pm$ 0,05	1,34 $\pm$ 0,01
Ablauf SPE	0,42 $\pm$ 0,06	0,23 $\pm$ 0,02
Ablauf LLE	0,05 $\pm$ 0,02	0,40 $\pm$ 0,10

Während bei der SPE wiederum der beschriebene Mehrbefund bei Auswertung über 4nNP zu sehen ist, ergibt sich bei Einsatz der LLE ein drastischer Minderbefund um fast eine Größenordnung. Im Gegensatz dazu sind Ergebnisse bei Kalibrierung über BPA<sub>d16</sub> vergleichbar. Die Konzentrationen nach LLE sind dann gegenüber den validierten Ergebnissen der SPE sogar geringfügig höher. Im Zulaufwasser war eine hohe Partikelfracht, die auch im Ablaufwasser nicht vollständig entfernt war. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass partikelgebundene Analyten durch das intensive Rühren in der LLE besser extrahiert werden können als bei der SPE. Bei der SPE bildet sich über dem Packungsmaterial ein Filterkuchen aus, durch den das Elutionsmittel läuft. Darin inkludierte Analyten können bei Kanalbildung in dieser Schicht nicht vollständig eluiert werden, wodurch die etwas höheren Gehalte nach LLE erklärbar sind.

Die Gegenüberstellung in Tab. 19 zeigt, dass vor allem der Schritt der Extraktion erhebliche Auswirkungen auf das Ergebnis haben kann. Interessant ist, dass in Abhängigkeit des Extraktionsverfahrens bei gleicher Matrix sowohl deutliche Mehr- als auch Minderbefunde auftreten können. Die Auswertung von BPA über 4nNP liefert für die LLE um den Faktor 5 - 10 geringere Konzentrationen im Vergleich zur SPE. Bei der Auswertung über BPA<sub>d16</sub> ergeben sich leichte Mehrbefunde. Alle Ergebnisse machen deutlich, dass die Richtigkeit des Analyseverfahrens nur bei sehr sorgfältiger Auswahl der internen Verfahrensstandards gewährleistet werden kann. Erfolgt die Zugabe von internen Standards wie in den meisten beschriebenen Verfahren erst nach der Extraktion, können diese Schwierigkeiten zwar

umgangen werden. Damit muß das Verfahren aber auch für jede neue Matrix im Hinblick auf die Wiederfindungsraten bei der Extraktion neu validiert werden. Der Austausch von 4nNP gegen BPA<sub>d16</sub> als Verfahrensstandard liefert in diesem Fall zuverlässige Ergebnisse und war somit notwendig.

#### 2.4.9 Kennzahlen und Güte des Verfahrens

Die Kalibrierfunktionen der Standardlösungen (vgl. Tab. 15) sowie die Bestimmung der Wiederfindungsraten ließen erwarten, dass die Bestimmungsgrenzen der Alkylphenole für das validierte Verfahren im Bereich von 0,01-0,1 µg/L liegen. Dies gilt jedoch nur für die Analyse von gering belasteten Proben wie Oberflächenwasser. In dieser Arbeit wurden ausschließlich stark matrixhaltige Proben untersucht, wodurch grundsätzlich mit einer Verschlechterung der Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) gerechnet werden mußte. Die in Tab. 20 angegebenen Ergebnisse bestätigen dies sehr deutlich. Der BG wurde ein Signal/Rausch-Verhältnis von 10, der NWG eines von 3 zugrunde gelegt.

Tab. 20: Verfahrenskennzahlen für die Bestimmung von Alkylphenolen aus matrixbelasteten Wasserproben

Substanz	Kläranlage		Eluate		Emballagen-	
	Zulauf und Ablauf		Epoxidharze		aufbereitung	
	[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]	
	BG	NWG	BG	NWG	BG	NWG
4EP	0,2	0,05	0,03	0,01	0,03	0,01
4tBP	0,06	0,02	0,02	0,006	0,03	0,01
NP (121)			3,9	1,2	7	2
NP (163)	0,5	0,2	1,3	0,4	0,4	0,1
NP (234)	1,8	0,5			11	4
BPA (256)	0,2	0,05	0,1	0,01	0,1	0,03

Matrixeffekte unterschiedlicher Art waren in allen Proben zu beobachten. In den Proben der Kläranlagen störten vor allem Fettsäuren. In den Proben aus der Emballagenaufbereitung wurde auch nach Aufbereitung noch eine große Zahl aromatischer Verbindungen festgestellt, die erhebliche Beiträge zum Untergrund lieferten. Dies machte sich vor allem bei verschiedenen Massenspuren des NP bemerkbar. Aufgrund der hohen Konzentrationen der Analyten war das jedoch kein entscheidender Nachteil bei der Quantifizierung. Etwas anders war die Situation bei

den Eluaten der Harze. Hier traten zwar nur sehr wenig Störpeaks auf, jedoch beeinflusste die Matrix deutlich die Wiederfindungsrate beim Extraktionsschritt. Anhand der zudotierten internen Verfahrensstandards konnte gut beobachtet werden, dass die durchschnittliche Wiederfindung nur ca. 50 % von der der anderen Proben betrug, und dementsprechend die BG und NWG höher lagen.

In den bisherigen Untersuchungen wurde ein Analyseverfahren auf Basis der GC-MS ausgearbeitet, welches die präzise und richtige Bestimmung der hormonell wirksamen Alkylphenole 4tBP, NP und BPA aus stark matrixbelasteten Wasserproben erlaubt. Die Bestimmungsgrenzen dieses Verfahrens liegen nach der Anreicherung mit SPE von 100 mL Wasser bei 0,01 - 1 µg/L je Verbindung und Matrix.

Für die Bestimmung mußten die Alkylphenole derivatisiert werden. In diesen Untersuchungen erfolgte eine Methylierung mit TMSH. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen erwies sich diese Reaktion als schnell und zuverlässig bei allen untersuchten Proben. Um die notwendigen Bestimmungsgrenzen erreichen zu können, war neben der Extraktion der Analyten aus Wasserproben auch deren Aufkonzentrierung notwendig. Für die Fragestellung, in welcher Höhe Alkylphenolemissionen in der Emballagenaufbereitung entstehen, wie sie sich die Verbindungen in der Umwelt weiter verbreiten können und wie diese Emissionen beurteilt werden müssen, war eine Anreicherung aus 100 mL Probe ausreichend. Hierzu wurde die SPE eingesetzt. Mit ihr wurden nicht nur die Analyten extrahiert und angereichert. Im gleichen Arbeitsschritt konnten auch über die gestufte Elution störende Matrixkomponenten wie niedrig- und hochsiedende Kohlenwasserstoffe sowie hochpolare Tenside erfolgreich abgetrennt werden. In Abwässern kommunaler Kläranlagen traten zwar weiterhin erhebliche Störungen bei der Bestimmung von NP durch Fettsäuren auf, die hohe Selektivität der GC-MS erlaubte aber auch in dieser Matrix eine richtige und ausreichend präzise Quantifizierung aller Analyten.

Im Rahmen der Methodvalidierung wurde festgestellt, dass die Bestimmung von BPA extrem anfällig gegenüber Blindwertbeiträgen ist. Systematische Untersuchungen zeigten, dass diese Verbindung nahezu ubiquitär verbreitet ist und offensichtlich besonders über den Luftstaub zu Kontaminationen führt. Ebenso können Kunststoffmaterialien aus Polycarbonat BPA freisetzen, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen. In aufbereitetem Wasser für den Laborbedarf betragen die Konzentrationen bis zu 40 ng/L. Sie liegen damit deutlich über der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens. Wird darum Wasser aus den üblichen Aufbereitungsanlagen für Laboratorien eingesetzt, muß vorher sichergestellt sein, dass die Anlagen keine Austauschflächen gegenüber Wasser haben, die wie Polycarbonat oder Epoxidharze das BPA freisetzen können.

Um das Analyseverfahren auf viele verschiedene Abwassermatrizes anwenden zu können, wurde die Kalibrierung über die internen Verfahrensstandards 4nNP und BPA<sub>d16</sub> durchgeführt. Der Vorteil besteht vor allem darin, dass bei dieser Art der Kalibrierung die Matrixeffekte des gesamten Verfahrens in die Berechnung einfließen. Dabei zeigte sich, dass gerade der Extraktionsschritt das Ergebnis beeinflusst. Die Auswahl der internen Standards muß bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften deshalb sehr sorgfältig erfolgen. In der Methodvalidierung ergaben sich für BPA Mehrbefunde von 20 %, wenn diese bifunktionelle Verbindung über 4nNP mit nur einer Hydroxifunktion ausgewertet wurde. Das Ergebnis wäre zwar für matrixhaltige Proben akzeptabel gewesen. Es zeigt sich jedoch, dass die Matrixbeiträge der untersuchten Abwässer diesen Effekt abhängig von der Extraktionsmethode drastisch verstärken. Im Vergleich zur Isotopenverdünnungsanalyse ergeben sich Abweichungen von bis zu einer Größenordnung.

Durch die sorgfältige Auswahl der internen Standards konnte das Analyseverfahren aber für Abwassermatrizes sehr unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt werden. Dies waren kommunale Abwässer einer Kläranlage, Abwässer aus der Emballagenaufbereitung sowie wäßrige Eluate unterschiedlich ausgehärteter Epoxidharzbeschichtungen.

## **2.5 Untersuchung von Umweltproben**

Das entwickelte Analyseverfahren wurde auf verschiedene Matrizes angewendet. Dazu gehörten vor allem Abwässer aus der Emballagenaufbereitung sowie Abwässer aus Zu- und Ablauf einer kommunalen Kläranlage. Zusätzlich wurde mit dem entwickelten Verfahren auch das Emissionsverhalten von Alkylphenolen in Wasser aus unterschiedlich ausgehärteten Epoxidharzformulierungen untersucht. Das Analyseverfahren mußte dabei aufgrund von Interferenzen oder Konzentrationsüberschreitungen für die verschiedenen Matrizes modifiziert und auf Plausibilität geprüft werden. Es wurde besonders Wert darauf gelegt, dass die Änderungen keine neue Validierung erforderlich machten.

### **2.5.1 Wasser aus Zu- und Ablauf kommunaler Kläranlagen**

Für die Abschätzung der Gefährlichkeit von Alkylphenolemissionen aus der Aufbereitung von Verpackungsabfällen reicht es nicht aus, Konzentrationen am Ort des Entstehens zu erfassen. Vielmehr müssen die insgesamt freigesetzten Mengen ganzheitlich beurteilt werden. Damit ist auch deren weitere Verbreitung in der Umwelt zu berücksichtigen. Recyclingunternehmen, bei denen Abwässer anfallen, haben nahezu ausschließlich den Status von Indirekteinleitern. Dies

bedeutet, dass die Abwässer nicht direkt in Oberflächengewässer eingeleitet werden, sondern zunächst über die Kanalisation in Kläranlagen zur Behandlung gelangen. Je nach Herkunft der Abwässer unterscheidet sich auch die Fracht an Alkylphenolen. In Zuläufen von Kläranlagen wurden von anderen Gruppen NP-Konzentrationen gemessen, die zwischen 5 und 175 µg/L lagen. Die Gehalte im Ablaufwasser nach der Behandlung waren häufig mit  $< 10 - < 1$  µg/L deutlich geringer [133,151,171]. Viele der veröffentlichten Untersuchungsergebnisse beruhen auf Stichproben an verschiedenen Anlagen, um generelle Daten zur Alkylphenolfracht zu erhalten. Spezielle Untersuchungen zum Abbau bzw. zum Durchbruch von Alkylphenolen im Klärwerksprozeß liegen bisher kaum vor [133,172]. Sie wurden vor allem zur Beobachtung der Metabolisierung von Nonylphenoethoxylaten zu Nonylphenol in Klärprozessen durchgeführt [133].

Alle Untersuchungen wurden an unbehandelten und behandelten Abwässern einer Großkläranlage der Emschergenossenschaft in Dortmund-Deusen durchgeführt. Die Anlage hat eine Reinigungskapazität von ca. 625 000 Einwohnerwerten. Die darin behandelte Abwassermenge betrug ca. 61 Mio Kubikmeter im Jahr 2000, was einer Tagesmenge von rund 167 000 m<sup>3</sup> und einem Durchfluß von 1,9 m<sup>3</sup>/s entspricht [173]. In der Kläranlage werden überwiegend Abwässer aus Haushalten der Stadt Dortmund behandelt. Weiter werden der Anlage auch Abwässer aus Brauereien zugeführt. Der Anteil kann bis zu 50 % der Gesamtmenge betragen, er unterliegt jedoch starken Schwankungen.

Um Daten über die Eliminierung von NP aus Kläranlagenabwässern zu erhalten, ist auch aus diesem Grund die Untersuchung an repräsentativen Mischproben erforderlich. Neben den tageszeitlichen Schwankungen in der Zusammensetzung der zulaufenden Abwässer muß auch das Verweilzeitverhalten in der Anlage soweit berücksichtigt werden, dass die im Ablauf zusammengestellte Probe durchschnittlich der im Zulauf zusammengestellten Charge entspricht. Für diese Untersuchungen wurden deshalb sowohl aus dem Zulauf als auch aus dem Ablauf repräsentative Mischproben aus Einzelproben zusammengestellt, die über einen Zeitraum von 24 h im Abstand von 2 h der Anlage entnommen wurden.

Die Proben wurden nach der Probenahme bei 4 °C gekühlt und innerhalb von 24 Stunden extrahiert und aufgearbeitet, um Matrixveränderungen durch Zersetzungsprozesse bei der hohen biologischen Aktivität der Wässer zu minimieren. Insbesondere die Proben des Kläranlagenzulaufs wiesen eine sehr hohe Partikelfracht auf und waren stark getrübt. Die Extraktion von mehr als 100 mL Probenvolumen wäre in diesem Fall nicht möglich gewesen. Dies bestätigt die Vorüberlegungen für die Methodenentwicklung. Die Festphase hatte sich

nahezu vollständig zugesetzt. Zudem ließ das Aussehen des Sorbens darauf schließen, dass bei geringfügig höheren Probevolumina die Analyten bereits durchbrechen.

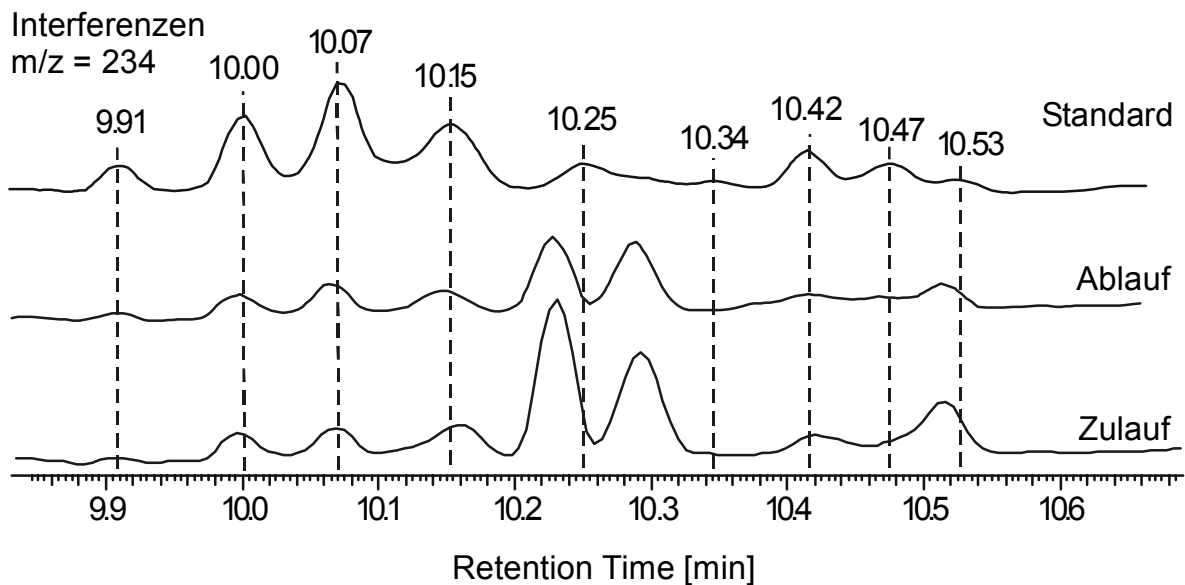
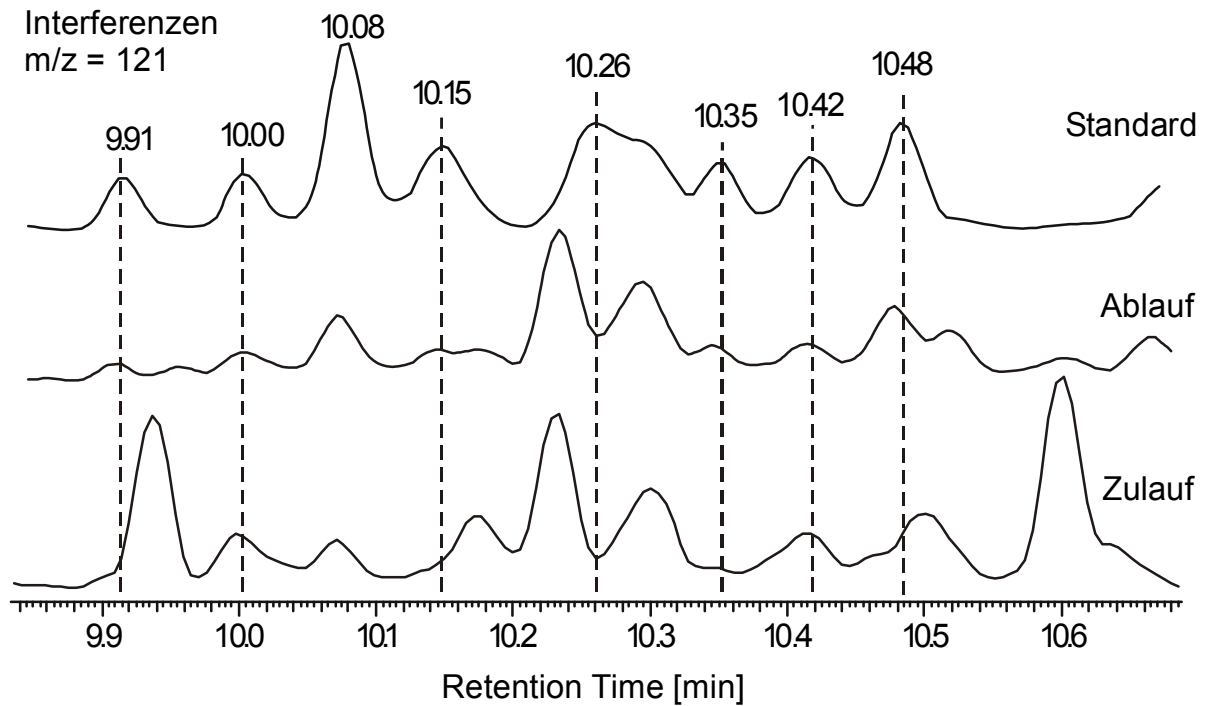


Abb. 24: Interferenzen bei der Bestimmung von NP über verschiedene Massenspuren in Zu- und Ablaufwasser einer kommunalen Kläranlage

Nach Messung mittels GC-MS zeigte sich, dass die Aufreinigung über SPE trotz einer gestuften Elution und ohne Einsatz sehr starker Lösungsmittel zu erheblichen Interferenzen bei der Bestimmung von NP führt. Ein Auszug aus verschiedenen Chromatogrammen von Standard- und Probelösungen ist in Abb. 24 dargestellt. Die darin gegenübergestellten 24 h-Mischproben eines Tages stehen stellvertretend für alle untersuchten Proben, die beobachteten Signalüberlagerungen waren in gleicher Form vorhanden. Es wurde auch kein wesentlicher Unterschied zwischen Zu- und Ablauf festgestellt, nur die Intensität der Signale war im Ablauf erwartungsgemäß deutlich geringer. Am deutlichsten traten die Störungen bei den Massen 121 amu und 135 amu auf. In Abb. 24 ist gut zu sehen, dass vor allem im Zulauf Beiträge von störenden Verbindungen auftreten, die einen sehr hohen Untergrund erzeugen, aus dem sich die weniger intensiven Signale der NP Isomere nicht mehr herausheben. Erst im Ablauf lässt sich das Isomerenpattern des NP wiedererkennen. Trotzdem ist eine Auswertung der Signale auch hier nicht möglich, da die interferierenden Substanzen nur einen geringen Unterschied in der Retentionszeit aufweisen und die Signale nicht hinreichend getrennt werden.

Störungen treten bei allen detektierten Massen auf, jedoch ist die Auswertung einzelner Isomere bei größeren Massenfragmenten möglich. Sie sind in Tab. 21 wiedergegeben. Insgesamt waren mit 10 einzelnen Isomeren bzw. Isomerengruppen aus 5 aufgezeichneten Massenspuren nur 1/3 der gesamten für die Auswertung zur Verfügung stehenden Signale zur Quantifizierung von NP geeignet. Die Auswertung anderer Signale führte zu Mehrbefunden im Bereich von 1-3 Größenordnungen. Die geringsten Störungen treten auf der Masse des Moleküllions bei 234 amu auf. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit (vgl. Tab. 15) lagen die meisten Signale bei einem S/N < 10 aber bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Tab. 21: Interferenzfreie Isomeren zur Quantifizierung von NP in Zuläufen und Abläufen einer kommunalen Kläranlage

<b>m/z 135</b>	<b>m/z 163</b>	<b>m/z 177</b>	<b>m/z 234</b>
<b>Retentionszeit</b>	<b>Retentionszeit</b>	<b>Retentionszeit</b>	<b>Retentionszeit</b>
9,90 min	10,08 min	9,91 min	*9,91 min
10,34 min	10,15 min	10,34 min	*10,00 min
	10,28 min		10,07 min
	10,48 min		10,15 min
			*10,34 min

\*für die nachgewiesenen Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze

Um festzustellen, welche Substanzen für die Interferenzen verantwortlich sind, wurden von den Abwässern unter gleichen chromatographischen Bedingungen GC-MS Analysen im Full-Scan-Modus aufgenommen. Untersucht wurden die Proben nach der üblichen Aufarbeitung sowohl mit als auch ohne anschließende Derivatisierung. Über eine Spektrenbibliotheksrecherche wurde versucht, eine Identifizierung der störenden Verbindungen vorzunehmen. Die Überlagerungen waren so stark, dass aus dem Chromatogramm kein sauberes Spektrum für die Identifizierung eines konkreten Stoffes ermittelt werden konnte. Trotzdem lieferte die Recherche den klaren Hinweis, dass im Elutionsbereich des NP ebenfalls eine große Zahl von Fettsäuren bzw. methylierten Fettsäuren koeluiert. In Abb. 25 ist der Auszug des Chromatogramms dargestellt, in dem NP eluiert. Zusätzlich ist das Spektrum bei der Retentionszeit 10,32 min abgebildet. Es zeigt das typische Fragmentierungsmuster von ungesättigten und gesättigten Fettsäuren. Fast über den gesamten Elutionsbereich des NP zeigte der Untergrund ein ähnliches Fragmentierungsmuster. Deutlich zu sehen sind die Fragmentgruppen im Bereich von 121 amu und 135 amu, die bei der Auswertung im SIM-Modus die stärksten Interferenzen erzeugten.

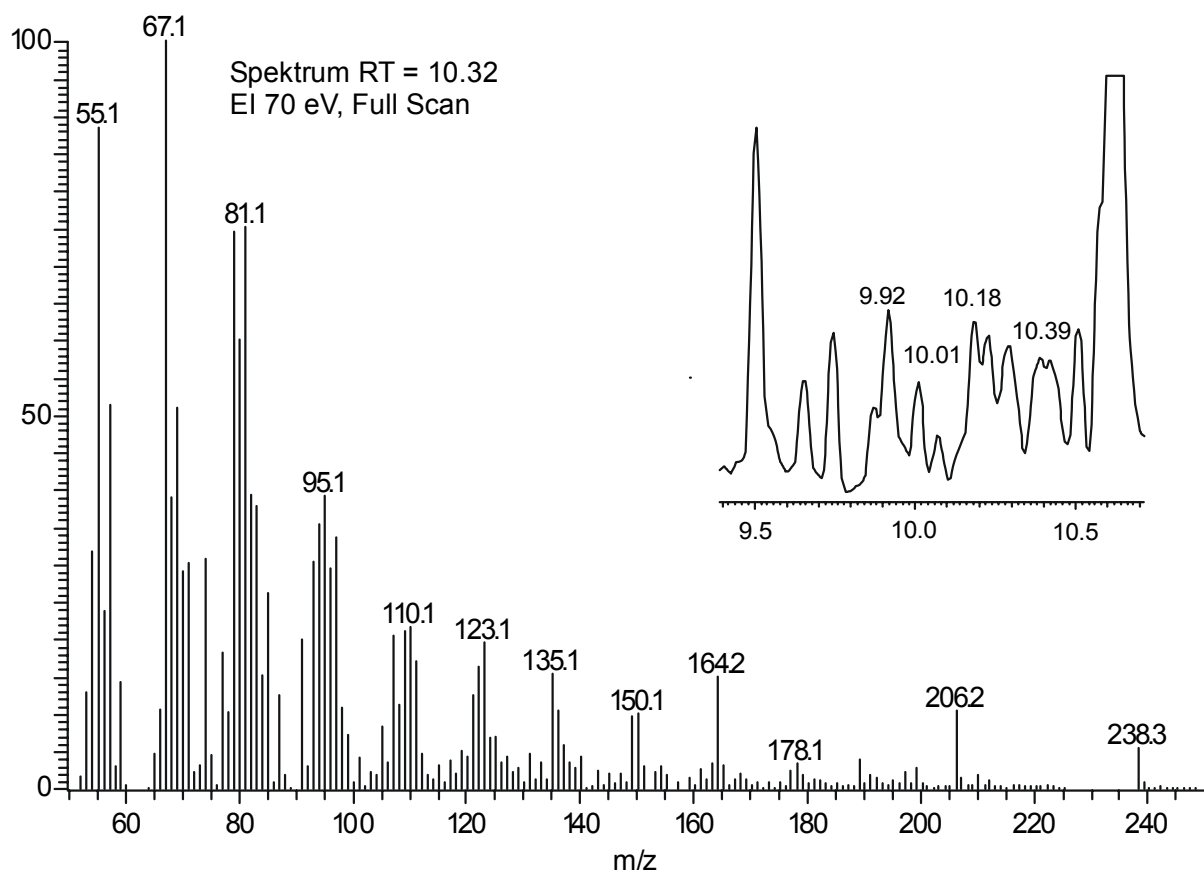


Abb. 25: Massenspektrum und Auszug des Chromatogramms einer methylierten Probe aus dem Zulauf der Kläranlage Dortmund-Deusen



Dass die Störungen durch Fettsäuren hervorgerufen werden, bestätigen die Untersuchungen von Ahel et al. [151] an unbehandelten Abwässern von Kläranlagen. Nach Extraktion, Aufreinigung über Säulenchromatographie und Methylierung zur Bestimmung der Abbauprodukte von Nonylphenoethoxylaten wurden Interferenzen durch koeluiierende Fettsäuren festgestellt, die eine Quantifizierung mittels GC-FID ohne Einsatz der MS nicht erlaubten. Interessant ist, dass diese Fettsäurestörungen trotz der Aufreinigung und Derivatisierung und über einen großen Elutionsbereich zwischen 140°C bis über 200 °C auftreten. Unter der Berücksichtigung, dass Fettsäuren ähnliche Eigenschaften gegenüber den gängigen Derivatisierungsreaktionen mit Alkylierungs- oder Silylierungsmitteln zeigen und nur schwierig in Aufreinigungsschritten chromatographisch von NP abzutrennen sind, wird eine störungsfreie Bestimmung von vielen einzelnen Isomeren des NP in dieser Matrix nur schwierig zu erreichen sein.

Im Unterschied zu NP traten bei den Verbindungen 4EP, 4tBP und BPA weniger Interferenzen auf. Zwar ist bei 4EP und 4tBP die Masse  $m/z=121$  überlagert, ein hoher Untergrund durch Fettsäuren war jedoch nicht festzustellen, so dass eine Auswertung über die Moleküllionen für 4EP und 4tBP möglich war. Ebenso problemlos konnte die Bestimmung von BPA über das Moleküllion erfolgen. Die Ergebnisse der Quantifizierungen sind in Tab. 22 aufgeführt. Bei allen Proben wurde ein Volumen von 100 mL mit jeweils einer Wiederholung aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind als Mittelwert der Doppelbestimmung angegeben. Für NP wurden zunächst die Ergebnisse der 10 einzelnen ausgewerteten Isomere gemittelt und daraus die Standardabweichung berechnet. Die Konzentrationen aus Zu- und Ablauf sind für jede 24 h-Mischprobe direkt gegenübergestellt. Aus den Einzelwerten wurde eine mittlere Konzentration für den Zulauf und den Ablauf bestimmt und daraus für die Substanzen 4EP, 4tBP und BPA die durchschnittliche Eliminierung durch den Klärprozeß ermittelt. Für NP wurde die Größenordnung der Eliminierung aufgrund der einzelnen Ergebnisse abgeschätzt.

Bei allen Proben ist zu sehen, dass die Gehalte der hormonell wirksamen Alkylphenole NP und BPA im Zulauf der Kläranlage im Konzentrationsbereich von 1 µg/L liegen. Die Konzentrationen von 4EP und 4tBP sind um den Faktor 2-5 geringer. Weiterhin ist zu sehen, dass alle Alkylphenole durch den Klärprozess deutlich eliminiert werden. Besonders gut ist dies mit einer Eliminierungsrate von > 85 % an der Verbindung 4EP zu sehen. Trotzdem ist festzustellen, dass in diesem Konzentrationsbereich gerade bei den toxikologisch und ökotoxikologisch besonders relevanten Verbindungen NP und BPA ein Durchbruch von ca. 40-70 % stattfindet. Dies deckt sich auch mit anderen Untersuchungen an behandelten und unbehandelten Abwässern [133,154]. Bei höheren Frachten an NP deutet sich an, dass die Eliminierung zunimmt.

Tab. 22: Ergebnisse der Bestimmung von Alkylphenolen aus 24 h Mischproben von Zulauf und Ablauf der Kläranlage Dortmund-Deusen

<b>Probe</b>	<b>4EP</b>	<b>4tBP</b>	<b>NP</b>	<b>BPA</b>
<b>Datum/Ort</b>	<b>[µg/L]</b>	<b>[µg/L]</b>	<b>[µg/L]</b>	<b>[µg/L]</b>
18.12.2001				
Zulauf	0,23	0,25	4,6 ± 2,5	1,1
Ablauf	< 0,05	0,20	0,8 ± 0,2	0,23
08.04.2002				
Zulauf	0,37	0,09	1,1 ± 0,3	0,71
Ablauf	< 0,05	0,04	0,6 ± 0,2	0,43
11.04.2002				
Zulauf	0,47	0,20	1,0 ± 0,2	1,1
Ablauf	< 0,05	0,07	0,6 ± 0,2	0,40
12.04.2002				
Zulauf	0,68	0,21	1,0 ± 0,2	0,93
Ablauf	< 0,05	0,06	0,8 ± 0,1	0,50
Mittel Zulauf	0,44	0,19	1,9 ± 1,7	0,96
Mittel Ablauf	< 0,05	0,09	0,7 ± 0,1	0,41
mittlere				
Eliminierung	> 85 %	53 %	30 - 70 %	57 %

Im Vergleich zu 4EP und 4tBP mit meist 70 % und größer ist die Eliminierung von NP trotz der höheren Lipophilie und der dadurch zu erwartenden höheren Sorption an Klärschlamm vergleichsweise gering. Es ist zu vermuten, dass neben reinem NP auch weiterhin Nonylphenoethoxylate im Abwasser mitgeführt werden. Diese werden im Wasser und insbesondere in Klärprozessen unter anaeroben Bedingungen bis zum NP abgebaut und können so die NP Konzentrationen erhöhen [174,175].

Verglichen mit früheren Untersuchungen anderer Forschergruppen sind die Gehalte an Alkylphenolen im Zulauf und Ablauf der Kläranlage mit  $\leq 1 \mu\text{g/L}$  teilweise um 1 bis 2 Größenordnungen geringer. Hier scheint sich bereits der Trend bemerkbar zu machen, hormonell wirksame Chemikalien gegen andere Substanzen auszutauschen. Neue

Untersuchungen über einen längeren Zeitraum zum hormonell wirksamen Potenzial und der Konzentration von NP im Ablaufbereich von Kläranlagen stützen das [176].

Bei der Größe der Dortmunder Anlage bedeutet dies, dass pro Tag ca. 100 g der hormonell wirksamen Substanzen NP und BPA über den Ablauf in das Oberflächenwasser gelangen. Die Bilanzierung hierzu auf Basis der aufgezeichneten Durchflusssmengen an den Tagen der Probenahme ist in Tab. 23 aufgeführt. Der Austrag an 4tBP gegenüber NP oder BPA ist durchschnittlich eine Größenordnung geringer.

Tab. 23: Bilanzierung der täglichen Alkylphenolfracht im behandelten und unbehandelten Abwasser der Kläranlage Dortmund-Deusen

Substanz	mittlere absolute Menge im Abwasser [g/d]					
	08.04.2002		11.04.2002		12.04.2002	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
4tBP	17	8	35	12	35	11
NP	210	110	180	110	190	150
BPA	130	80	190	71	170	76
Abwasser- menge	187 000 m <sup>3</sup>		177 000 m <sup>3</sup>		185 000 m <sup>3</sup>	

### 2.5.2 Abwässer aus der Emballagenaufbereitung

Praxiserfahrungen zur Emission von Alkylphenolen bei der Aufbereitung von Verpackungsabfällen lagen bisher nicht vor. Aus diesem Grund wurden verschiedene Abwässer aus einem metallverarbeitenden Betrieb untersucht, der sich auf die Aufbereitung entleerter Blechemballagen spezialisiert hat. Die angelieferten Schrotte bestehen bei diesem Betrieb überwiegend aus Verpackungsabfällen. Bei den meisten Betrieben für die Schrottaufbereitung fallen Verpackungsabfälle nur als kleinere Nebencharge an, sofern dort eine Genehmigung zu deren Behandlung vorliegt. Das für die Untersuchungen ausgewählte Unternehmen ist sowohl nach DIN ISO 9002 als auch als Entsorgungsfachbetrieb zertifiziert, der seitens des Rücknahmesystems KBS auch mit der Aufbereitung von Gefahrstoffverpackungen beauftragt ist. Die Anlage ist nach BImSchG genehmigt und hat ausgewiesene Flächen und Großeinrichtungen zur Lagerung von Schrottmaterialien sowohl überdacht als auch im Freien. Die Betriebsfläche beträgt insgesamt ca. 15 000 m<sup>2</sup>, wovon ca. 5 000 m<sup>2</sup> direkt für die Lagerung

und Behandlung der Schrotte zur Verfügung stehen. Für die Behandlung und Aufbereitung der Schrotte stehen eine Reihe technischer Einrichtungen bereit, die zusammen mit ihren sicherheitstechnischen Eigenschaften bezogen auf das Schutzgut Grund- und Oberflächenwasser in Tab. 24 aufgeführt sind. Die Anlagen sind für einen maximalen Durchsatz von 2 100 t/Monat ausgelegt.

Tab. 24: Technische Einrichtungen zur Aufbereitung restentleerter Metallverpackungen im beprobten Betrieb

<b>Art des Umgangs</b>	<b>Sicherheitseinrichtungen</b>
<b>Lagerung:</b>	
freie Flächen	offen, wasserdichte Oberflächenabdichtung aus Kombination von Beton mit Kunststoffolie, ca. 5 000 m <sup>2</sup>
1 Gebindemulde	offen, Stahl, wasserdicht geschweißt
1 Gebindemulde	offen, Stahl, wasserdicht geschweißt, mit LKW und Bagger befahrbar
1 Shreddermulde	offen, Stahl, wasserdicht geschweißt, für Shredderfraktion
div. Container	offen und geschlossen, Stahl, teilweise wasserdicht geschweißt
<b>Behandlung:</b>	
1 Portalkran / 5 Schrottbagger	maschineller Umgang mit Schrotten, manuelle Sortierung erfolgt nicht, Pressen und Shredder werden maschinell beschickt
1 Shredder	offen, langsamlaufend, wegen Brandschutz nicht eingehaust
3 Paketierpressen	mit Sumpf für auslaufende Betriebsflüssigkeiten
Heißlaugung / elektrolyt. Entzinnung	überdacht, Laugenschlämme und Konzentrate werden gesondert entsorgt, geregelt über Entsorgungsnachweis
<b>Abwasser:</b>	
Oberflächenwasser	Erfassung der gesamten Betriebsfläche, vollständige Behandlung über Koaleszenzabscheider, Indirekteinleitung
Muldenwasser	Abpumpen der Mulden bei Bedarf, Konzentration der Wässer in Heißlaugenanlage, Entsorgung über Laugenschlamm, nicht über Koaleszenzabscheider

---

Der Großteil der Schrotte wird per LKW angeliefert und frei gelagert. Kleinere Chargen werden je nach Bedarf in offenen oder bedeckten Containern angeliefert. Speziell für Gefahrstoffverpackungen stehen zwei auslaufsichere, offene Mulden aus Stahl bereit, von denen eine direkt mit einem LKW befahren werden kann. Zur Zerkleinerung von Gebinden steht ein langsam laufender Shredder mit einer auslaufsicheren Auffangmulde bereit. Die gegebenenfalls zerkleinerten Schrotte werden in Pressen lose paketiert und in einem Heißlaugenbad gereinigt, bevor sie einem Stahlwerk zur Verwertung zugeführt werden. Das Heißlaugenbad auf Basis von NaOH kann bei Bedarf auch zur elektrolytischen Entzinnung von Weißblechen eingesetzt werden.

Sowohl die Mulden als auch der Shredder und die Pressen stehen im Freien. Bei Niederschlägen entstehen dadurch Abwässer als Regenablauf mit kontaminierten Resten. Sowohl die Abwässer, die in den Mulden für Gefahrstoffverpackungen anfallen, als auch das Abwasser aus der Auffangmulde des Shredders werden nicht wie alle übrigen Oberflächenwässer des Betriebsgeländes über einen Koaleszenzabscheider gereinigt und indirekt eingeleitet. Diese Abwässer werden gesondert abgepumpt und in der vorhandenen Heißlaugenwäsche als Laugenschlamm aufkonzentriert und gesondert entsorgt.

Aufgrund der unterschiedlichen Herkunft und der daraus resultierenden inhomogenen Zusammensetzung der angelieferten Verpackungschargen war es nicht möglich, im Vorfeld Informationen über Eintragsquellen aus speziellen Produktgebinden zu erhalten. Die emittierten Mengen von Alkylphenolen konnten deshalb vor den Untersuchungen nicht abgeschätzt werden.

Die Probenahme wurde in den Monaten Januar, Februar und Juni 2002 insgesamt drei mal durchgeführt. In den Monaten Januar und Februar konnten nur die Mulden beprobt werden, wobei wegen mangelnden Niederschlags die Gebidemulden im Februar wasserfrei waren. Die Shreddermulde wird vom Anlagenbetreiber absichtlich permanent unter einem Restwasserstand von 1-2 m<sup>3</sup> gehalten, um einer ungewollten Entzündung brennbarer Reste in der Mulde vorzubeugen. Dies ist grundsätzlich nicht auszuschließen, da sich die Metalle durch die mechanische Belastung im Shredder stark erhitzen können. Im Mai 2002 wurde am Koaleszenzabscheider ein neuer Probenahmeschacht eingerichtet, so dass dadurch auch die Beprobung des Vor- und Ablaufs des Ölabscheiders möglich wurde. In einer geeigneten Niederschlagsperiode im Juni 2002 erfolgte die dritte Beprobung. Zusätzlich zu den Mulden wurden sowohl aus der Vorfluterkammer des Ölabscheiders als auch im Ablauf des Koaleszenzabscheiders Proben entnommen. Zum Probenahmezeitpunkt bestand ein kontinuierlicher Durchfluß, die genaue Bestimmung der Durchflußmenge war aufgrund der

technischen Gegebenheiten nicht möglich. Zusätzlich zur Wasserphase wurden auch Proben aus der überstehenden, ca. 20 cm starken Ölschicht des Abscheiders sowie der ca. 5 cm starken Ölschicht der Vorfluterkammer entnommen. Alle Wasserproben wurden nach Anlieferung im Labor in abgeschlossenen Gefäßen bei 4 °C gelagert und innerhalb von 24 h nach Probenahme extrahiert.

Aufgrund der Morphologie der ersten Proben vom Januar wurde deutlich, dass das Analyseverfahren in Abhängigkeit der einzelnen Proben modifiziert werden mußte. Die Wasserproben aus den Mulden und insbesondere aus der Shreddermulde mußte erheblich verdünnt werden. Sie waren schwarz-grau gefärbt, vollständig getrübt und enthielten einen hohen Anteil grauer, feinverteilter Feststoffpartikel. Der Geruch war sehr intensiv nach phenolischen Inhaltsstoffen und leicht stechend. Auf ca. 1/3 der Wasseroberfläche befand sich eine schwarz-graue Ölschicht, die bei der Beprobung bewußt nicht berücksichtigt wurde. Bei den späteren Beprobungen der Shreddermulde war das Wasser durch Farbpigmente stark rötlich gefärbt, zeigte ansonsten jedoch die gleiche Morphologie. Die Proben aus den Gebidemulden waren uneinheitlich. Bei den ersten Beprobungen war das Wasser beige und stark getrübt, z. T. mit einer schwarzen Ölschicht bedeckt. In der Mulde befanden sich bereits gepresste Pakete sowie Gebinde aus dem Rücknahmesystem KBS eXtra. Im Juni war das Wasser durch eine große Zahl von Lackgebinden stark blau gefärbt, wies jedoch nur geringe Ölschlieren auf.

Alle entnommenen Proben konnten aufgrund dieser hohen Matrixanteile nicht direkt extrahiert und konzentriert werden, da die Kapazität der SPE-Kartuschen bereits nach wenigen Millilitern Probevolumen erreicht war. Zudem zeigten die ersten Messungen, dass sich die Alkylphenole in nicht erwarteter hoher Konzentration im Wasser befanden. Damit das validierte Verfahren weiter verwendet werden konnte, wurden je nach Probe 1 - 10 mL mit Wasser auf 100 mL verdünnt und mit internen Standards versehen. Anschließend erfolgte die validierte Aufbereitung und Bestimmung. Die Alkylphenolkonzentrationen im Wasser der Shreddermulde waren so hoch, dass auf eine SPE verzichtet wurde. Für diese drei Proben wurden jeweils 100 µL der Wasserprobe direkt in 6 mL des Elutionsmittelgemisches für die SPE aus Toluol/MTBE = 2/1 (V/V) gegeben. Sofort nach Dotierung des Lösungsmittels mit der Probe, die sich aufgrund des Etheranteils löste, wurde auch der interne Standard zugegeben und gut durchmischt. Anschließend wurde mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und wie üblich aufkonzentriert, derivatisiert und gemessen.

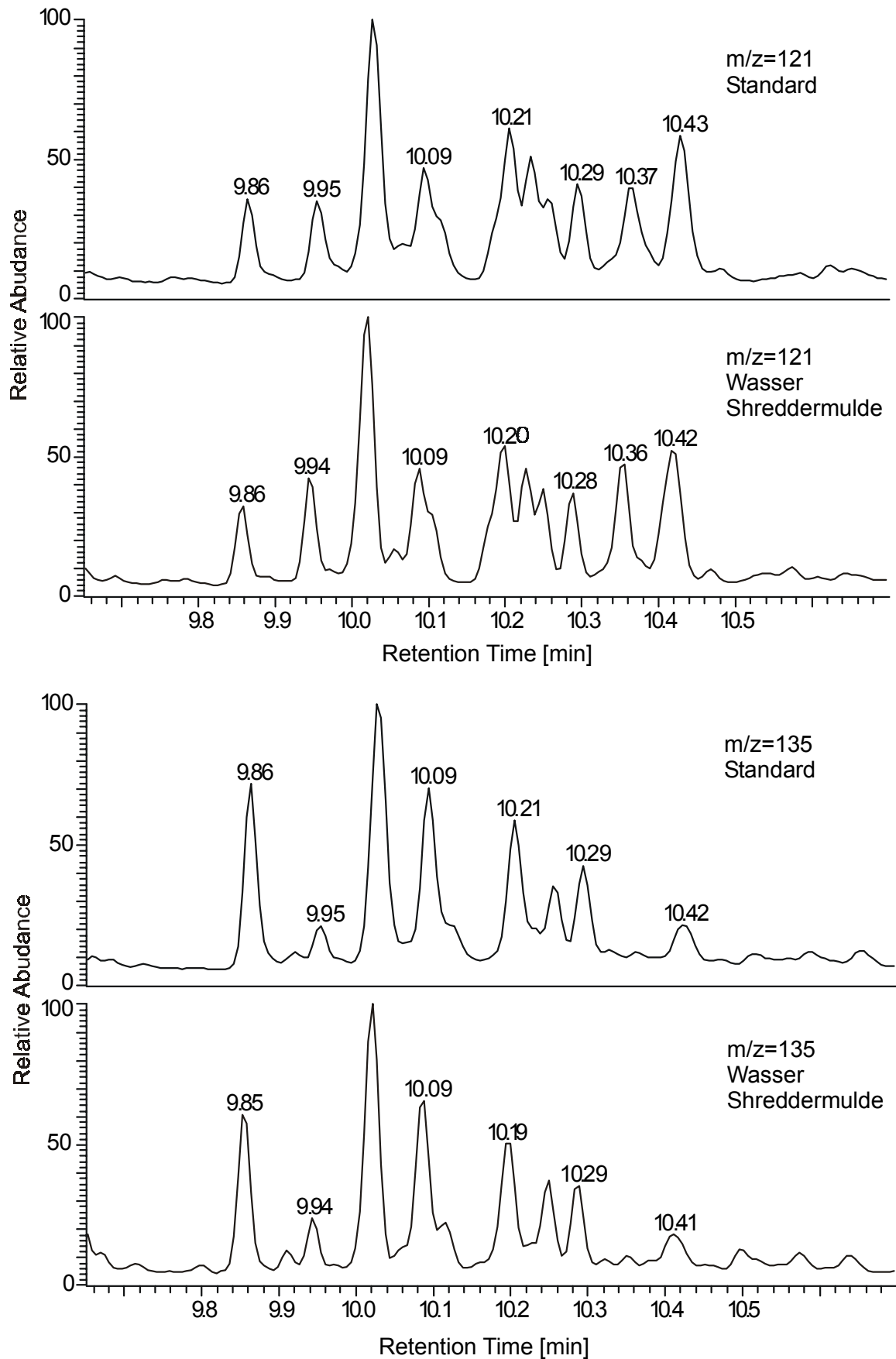


Abb. 26: Vergleich der Massenspektren  $m/z=121$  und  $m/z=135$  zwischen einer Probe aus der Shreddermulde mit einem Standard, GC-MS, SIM, EI 70 eV

Obwohl in diesem Fall keine gestufte Elution und Matrixabtrennung erfolgte, war die Quantifizierung aller Analyten auf den Massen der Molekülionen möglich. NP konnte im Unterschied zu den Proben aus der Kläranlage auf allen Massenspuren, insbesondere bei 121 amu sowie 135 amu, und den meisten Isomeren interferenzfrei bestimmt werden. In Abb. 26 ist das Isomerenmuster von NP aus einer Wasserprobe der Shreddermulde auf diesen beiden Massenspuren einem Standard gegenübergestellt. Darin ist die sehr gute Übereinstimmung der Signale zwischen Probe und Standard zu erkennen.

Alle in Tab. 26 dargestellten Ergebnisse basieren auf einer Doppelbestimmung. Für NP sind zunächst die Gehalte der Isomere jeder Massenspur gemittelt worden. Als Ergebnis wurde daraus der Mittelwert der 5 aufgezeichneten Massenspuren mit der absoluten Standardabweichung berechnet. Sowohl das Gesamtergebnis in Tab. 26 als auch die Bestimmung über die einzelnen Isomere zeigen wie in Tab. 25 eine hohe Präzision.

Tab. 25: Präzision der Bestimmung von NP-Isomeren in matrixbelasteten Proben der Emballagenaufbereitung

m/z = 234	8 Isomere	10 - 20 % Standardabweichung
m/z = 177	3 Isomere	3 - 6 % Standardabweichung
m/z = 163	4 Isomere	3 - 13 % Standardabweichung
m/z = 135	6 Isomere	10 - 17 % Standardabweichung
m/z = 121	7 Isomere	9 - 14 % Standardabweichung

Auch wenn eine Quantifizierung der Analyten für diese Matrix offenbar möglich ist, wird durch die gestufte Elution zum einen die Empfindlichkeit gesteigert und zum anderen das System geschont. Dazu wurde eine Shredderprobe mit und ohne Waschen der SPE-Phase mit Hexan aufbereitet. Die anschließende Messung erfolgte im Full-Scan-Modus, so dass eine Identifizierung mittels Spektrenbibliothek möglich war. Darin zeigte sich, dass im Elutionsbereich von 4EP bis 4tBP der Untergrund durch die Abtrennung von Kohlenwasserstoffen wie niederen Alkylbenzolen verringert werden konnte. Ebenso konnte der Untergrund im Retentionsbereich hochsiedender Verbindungen gesenkt werden, die bei Temperaturen von > 250 °C von der Säule eluieren. Nach Entfernen der Analyten mit Toluol/MTBE wurde die Kartusche mit Aceton eluiert. Die Fraktion wies einen sehr hohen Untergrund in diesem Bereich auf, der vor allem auf Polyethylen- und Polypropylenglykole zurückgeführt werden konnte. Diese Verbindungen gelangen nicht über das validierte Verfahren in das GC-MS.



Tab. 26: Untersuchungsergebnisse der Bestimmung von Alkylphenolen in verschiedenen wässrigen Proben aus der Emballagenaufbereitung

<b>Probe Datum/Ort</b>	<b>4EP [µg/L]</b>	<b>4tBP [µg/L]</b>	<b>NP [µg/L]</b>	<b>BPA [µg/L]</b>
Januar 2002 Gebindemulde 1	21	130	1 200 ± 100	120
Januar 2002 Gebindemulde 2	3,1	19	180 ± 20	31
Juni 2002 Gebindemulde 1	6,4	190	1 400 ± 100	150
Januar 2002 Shreddermulde	2 300	12 000	18 000 ± 2 400	16 000
Februar 2002 Shreddermulde	640	1 500	5 800 ± 900	2 600
Juni 2002 Shreddermulde	680	16 000	28 000 ± 1 000	24 000
Juni 2002 Arbeitsbereich Shredder	16	180	160 ± 10	190
Zulauf Ölabscheider	21	590	900 ± 50	940
Ablauf Ölabscheider	16	2 300	3 900 ± 300	3 700
Öl aus Abscheider Vorfluterammer	120	7 700	90 000 ± 8 000	3 200
Öl aus Abscheider Abscheidekammer	140	3 000	38 000 ± 3 000	1 400

Die Untersuchungsergebnisse der Wasserproben aus der Emballagenaufbereitung sind in Tab. 26 wiedergegeben. Neben den bereits beschriebenen Wasserproben aus den Mulden wurden im Juni 2002 zusätzlich die Vorfluterammer sowie der Ablauf des Ölabscheiders beprobt. Aufgrund der Ergebnisse, die im Ablauf des Abscheiders eine höhere Alkylphenolkonzentration als im Zulauf ergaben, wurden zusätzlich die beiden Ölfractionen aus dem Abscheidesystem

untersucht. Während das Öl aus der Vorfluterkammer ein schwarz-graues Aussehen zeigte, war das Öl aus dem Koaleszenzabscheider dunkel-beige und geringer viskos. Für die Untersuchung wurde das validierte Verfahren modifiziert, indem zunächst 200 µL Öl in 1 mL Toluol gelöst wurden. Von dieser Lösung wurden wiederum 200 µL in 1 mL Aceton gelöst und mit internem Standard versetzt. Diese Lösung wurde vollständig in 100 mL Wasser dotiert und aufgearbeitet.

Die Gehalte der Alkylphenole in den Wasserproben sind verglichen mit den Konzentrationen im Zulauf der Kläranlage (vgl. Tab. 22) sehr hoch. Die höchsten Konzentrationen liegen für die drei als hormonell wirksam eingestuftten Verbindungen 4tBP, NP und BPA in allen drei Proben aus der Shreddermulde über 1 mg/L. In einzelnen Proben erreichen die BPA- und NP-Gehalte sogar 20-30 mg/L. Dafür scheinen zwei Gründe verantwortlich zu sein. Zum einen wird durch den Zerkleinerungsprozeß der Gebinde im Shredder die kontaminierte Oberfläche der Shredderfraktion erhöht. Zum anderen steht das Shreddergut in der Auffangmulde in Kontakt mit der dort befindlichen permanenten Wassermenge. Die Alkylphenole reichern sich dementsprechend im Wasser an. Die Konzentrationen in den Wasserproben aus den Gebindemulden sind durchschnittlich 1-2 Größenordnungen geringer als in denen der Shreddermulde. Die dort lagernden Gebinde sind in der Regel noch im Anlieferungszustand und nicht vorbehandelt. Des Weiteren enthalten die Mulden nur bei Niederschlag Wasser. Bei der Beprobung im Februar 2002 standen beide Mulden sogar trocken. Ein intensiver Austausch zwischen Wasser und Resten oder Anhaftungen in Gebinden wie in der Shreddermulde findet somit nicht statt. Trotzdem betragen auch hier die Alkylphenolkonzentrationen im Wasser 0,1 - 1,0 mg/L und werden somit auch in diesen Mulden in hoher Konzentration bei Niederschlägen in das Wasser emittiert.

Besonders auffällig ist die Höhe der Konzentrationen von NP in der Shreddermulde, wenn sie mit der maximalen Wasserlöslichkeit der reinen Verbindung verglichen wird. NP ist unter Normalbedingungen zu ca. 3 mg/L wasserlöslich (vgl. Tab. 10). Dieser Wert wird im Wasser der Shreddermulde um den Faktor 10 überschritten. Ausschlaggebend dafür sind die in großer Menge enthaltenen Lösungsvermittler. In den Chromatogrammen aus verschiedenen SPE-Fractionen wurden nach Identifizierung über Massenspektrometrie und Spektrenbibliothek neben organischen Carbonsäurederivaten und niederen Glykolen vor allem Tenside in Form verschiedener Polyethylenglykole und Polypropylenglykole gefunden. Sie bewirken eine deutliche Mobilisierung von organischen Stoffen aus den Verpackungsabfällen in die wäßrige Phase und führen damit zu höherer Schadstofffracht im Abwasser.

Beim Vergleich der Ergebnisse an gleichen Probenahmepunkten wird deutlich, dass die ausgetragene Menge der Alkylphenole Wasserproben offensichtlich stark von der Zusammensetzung der angelieferten Schrottchargen abhängt. Sowohl in den beprobten Gebindemulden als auch in der Shreddermulde variieren die gefundenen Gehalte der Alkylphenole um bis zu einer Größenordnung. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen bei der Probenahme. So enthielt die im Juni beprobte Gebindemulde eine größere Charge schlecht entleerter und nicht ausgehärteter kleiner Lackgebilde, während in der benachbarten Gebindemulde, die nicht ausreichend Wasser für eine Beprobung führte, eine große Charge ausgehärteter Gebilde von Epoxidharzformulierungen eines Herstellers lagerte.

Die Ergebnisse der Wasserproben aus dem beprobten Koaleszenzabscheider sind unter zwei Gesichtspunkten interessant. Zum einen sind die gefundenen Gehalte an Alkylphenolen im Zulaufwasser des Ölabscheiders mit 0,5 - 0,9 mg/L unerwartet hoch. Zum anderen weist das ablaufende Wasser nach Passieren des Koaleszenzabscheiders eine um den Faktor 5 höhere Konzentration als das zulaufende Wasser auf. Mit 3,9 mg/L sind die Konzentrationen für NP bereits wieder über der maximalen Wasserlöslichkeit unter Normalbedingungen.

Die hohe Alkylphenolfracht im Zulauf des Abscheiders ist insofern überraschend, da die Lagerung, Anlieferung und Behandlung stark kontaminierter Gebinde nahezu ausschließlich in den Gebindemulden bzw. der Shreddermulde erfolgt. Entstehendes Abwasser durch Niederschlag in diesem Bereich wird aber nicht mit dem übrigen Oberflächenwasser über den Abscheider indirekt eingeleitet, sondern gesondert abgepumpt und entsorgt. Zwar entstehen beim Umgang mit Baggern und Fahrzeugen Kontaminationen durch abtropfende Flüssigkeiten, jedoch sind diese Kontaminationen als Grund für die Alkylphenolfracht im anfallenden Oberflächenwasser in dieser Höhe unwahrscheinlich. Dies wird durch das Ergebnis einer Wasserprobe gestützt, die aus einer Wasserlache in unmittelbarer Nähe neben dem Shredder entnommen wurde. Die gefundenen Konzentrationen in diesem Arbeitsbereich, in dem eine besonders hohe lokale Kontamination erwartet wurde, sind um den Faktor 5 geringer als im Zulauf des Abscheiders. Als mögliche Eintragsquelle werden auch nach Rücksprache mit dem Anlagenbetreiber einerseits fehlgeleitete Schrottchargen vermutet, die aufgrund ihrer Deklaration oder augenscheinlichen Unauffälligkeit bei der Anlieferung auf der Betriebsfläche frei gelagert wurden. Andererseits ist auch im Arbeitsbereich der Paketierpressen ein größerer Schadstoffaustrag möglich. In diesem Behandlungsschritt, in die auch die Shredderfraktionen gelangen, werden zwar die austretenden Flüssigkeiten des Pressvorgangs erfaßt, nicht jedoch die Emissionen durch Niederschlagswasser aus bereits verpressten Paketen. Im Arbeitsbereich der Pressen befand sich meist eine größere Anzahl dieser Pakete, die von dort sukzessive in die Laugenbehandlung gehen.

An den Wasserproben des Koaleszenzabscheiders ist festzustellen, dass bei der Zusammensetzung des Wassers das Öl zwar zu einem großen Prozentsatz abgeschieden wird, jedoch keine Reduzierung der Alkylphenole stattfindet. Vielmehr scheinen sich über den Koaleszenzabscheider die Alkylphenole im Wasser anzureichern. Prozeßbedingt durchmischen sich darin Öl- und Wasserphase sehr intensiv, um auch fein dispergierte Öltröpfchen abscheiden zu können. Dass die Alkylphenole durch diesen Prozeß angereichert werden, belegen auch die Untersuchungen der überstehenden Ölphasen aus der Vorfluterkammer und der Abscheidekammer. Während im Abscheidevorgang eine Anreicherung der Alkylphenole im Wasser um den Faktor 5 erfolgte, reduzierte sich deren Gehalt in der Ölphase um 50 %. Als sehr wahrscheinlicher Grund für diese hohe Löslichkeit der Alkylphenole im Wasser kann auch hier die Anwesenheit großer Mengen Lösungsvermittler in Form von Glykolen und Tensiden angesehen werden.

Anhand der gewonnenen Daten kann der Austrag der Alkylphenole grob abgeschätzt werden. Für das Emschereinzugsgebiet inklusive der Städte Essen und Mülheim gibt die Emschergenossenschaft eine langjährige durchschnittliche Niederschlagsmenge von 798 mm an [173]. Bei einer offenen Betriebsfläche von 5000 m<sup>2</sup> fallen unter diesen Bedingungen jährlich 3 990 m<sup>3</sup> Niederschlagswasser an, die über den Koaleszenzabscheider indirekt eingeleitet werden. Bei einer durchschnittlichen Belastung des Wassers von 150 µg/L an den einzelnen Alkylphenolen, wie sie im Arbeitsbereich des Shredders gefunden wurden, ergäbe sich ein Austrag von 0,6 kg/a der einzelnen Verbindungen in das kommunale Abwasser. Wird eine Fracht von 4 mg/L Alkylphenole zugrunde gelegt, wie sie im Ablauf des Koaleszenzabscheiders gemessen wurde, beträgt der Austrag der einzelnen Alkylphenole von der Betriebsfläche ca. 16 kg/a. Für die Substanz NP ist in diesem Zusammenhang anzumerken, dass damit der Austrag der reinen Verbindung berücksichtigt ist. In welcher Menge Nonylphenoethoxylate ausgetragen werden, die später zu NP abgebaut werden können und damit zur Gesamtbilanz für NP beitragen, kann nicht abgeschätzt werden. Die Ethoxylate sind aber nicht Bestandteil in Epoxidharzen und dementsprechend für die Risikobewertung speziell dieser Produktgruppe im Verwertungsprozeß auch nicht relevant.

## **2.6 Elutionsverhalten aus Restanhaftungen**

Die gefundenen Alkylphenolkonzentrationen mit bis zu 30 mg/L im Abwasser des metallverarbeitenden Betriebes zeigen deutlich, dass erhebliche Mengen dieser ökotoxischen Substanzen in der Verpackungsaufbereitung freigesetzt werden können. Aufgrund der komplexen und nicht genau bekannten Zusammensetzung der Mischabfälle sind die

---

hauptverantwortlichen Produktgebinde als Quellen dieser hohen Emissionen nicht direkt festzustellen. Nicht restentleerte Gebinde oder unvollständig abreagierte Anhaftungen von Epoxidharzformulierungen standen deshalb weiter in Verdacht, hierfür mitverantwortlich zu sein. Im Rahmen der Beprobungen auf dem Betriebsgelände wurde eine Reihe von Gebinden dieser Produktgruppe unterschiedlicher Hersteller vorgefunden. Überwiegend waren dies Formulierungen für den Bauten- und Korrosionsschutz. Aus diesem Grund wurden an zwei repräsentativen Epoxidharzprodukten aus dem Anwendungsbereich Beschichtungen untersucht, welche Mengen an Alkylphenolen in Abhängigkeit von der Aushärtungszeit der Harze in Wasser emittiert werden können. Die untersuchten Produkte waren „Interline 925“ und „Interzone 1000“ der Fa. INTERNATIONAL Farbenwerke GmbH, Börsen. Beide Epoxidharze bestehen aus einer getrennten Härter- und Harzformulierung. Die Herstellerangaben zum Anwendungsbereich, den Inhaltsstoffen sowie weitere Angaben zum Aushärtungsverhalten sind in Tab. 27 angegeben.

Beide Formulierungen enthielten Polyamine als Härtersubstanzen. Die Produkte wurden so ausgewählt, dass sie einerseits mit Benzylalkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen die beiden gängigsten Lösungsmittel für Epoxidharzformulierungen enthielten. Andererseits sollten die Harze sowohl „beschleunigt“ als auch „unbeschleunigt“ sein.

In beiden Ausgangsprodukten waren die Verbindungen 4tBP und NP zunächst nicht enthalten. Sie wurden in beide Härterformulierungen zudosiert, jeweils gelöst in den Lösungsmitteln der gelieferten Produkte. Die dosierten Formulierungen sollten sich in ihrer Zusammensetzung nur durch die Alkylphenolzusätze unterscheiden. Käufliche Produkte mit Alkylphenolzusätzen enthalten üblicherweise 1-10 % NP und 1-25 % 4tBP. Für die Dosierungsversuche sollten die Formulierungen 2 % NP sowie 5 % 4tBP enthalten und damit auch Modell für andere Harze sein.

Tab. 27: Herstellerangaben zu Anwendungsbereich, Zusammensetzung und Aushärtung der untersuchten Epoxidharze

Produkt	Zusammensetzung	Aushärtung
<b>Interline 925</b>		
wasserresistente Tankbeschichtung für Trinkwassertanks und Ballasttanks	<b>Harz:</b> Bisphenol A-diglycidylether 0-2,5 % Benzylalkohol  <b>Härter:</b> Isophorondiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'- diaminodicyclohexylmethan unbeschleunigt	10 °C: 15 h trocken 36 h hart 15 °C: 12 h trocken 24 h hart 25 °C: 8 h trocken 18 h hart Verdünnung nicht empfohlen
<b>Interzone 1000</b>		
<b>Glass Flake Epoxy</b>		
abriebfeste, wasser- und chemikalienresistente Kesselbeschichtung, geeignet für Säuren, Laugen, Salze, Lösungsmittel	<b>Harz:</b> Bisphenol A-diglycidylether 2,5-10% Xylol  <b>Härter:</b> Tetraethylenpentamin beschleunigt mit DMP30 (vgl. Tab. 9), 10-25 %	10 °C: 14 h trocken 26 h hart 15 °C: 8 h trocken 18 h hart 25 °C: 5 h trocken 12 h hart Verdünnung nicht empfohlen

Für die Experimente wurden jeweils 120 g an dotierter und undotierter Formulierung hergestellt. Die benötigten Härtermengen betragen nach Herstellerangaben für beide Produkte ca. 30 mL. Für die Dotierung wurden jeweils 0,6 g NP und 1,5 g 4tBP einerseits in 2 mL Benzylalkohol und andererseits 5 mL Xylol gelöst. Von den Alkylphenolen wurde angenommen, dass sie an der Härterreaktion beteiligt sind. Die Lösungen wurden deshalb mit dem Originalhärter auf die notwendige Menge von 30 mL aufgefüllt. Damit wurden zylindrische Deckeldosen aus Weißblech mit 850 mL Nennvolumen einheitlich auf einer Innenfläche von 280 cm<sup>2</sup> beschichtet, so dass beim Füllen mit 500 mL Wasser die gesamte beschichtete Oberfläche gerade bedeckt war. Die Beschichtung wurde in Form eines dünnen, geschlossenen Films aufgetragen. Im

Ausgiessversuch änderte er sich nicht und die Verpackung blieb tropffrei. Damit entsprach sie dem Zustand einer restentleerten Verpackung. Die gesamte aufgebrauchte Menge der Formulierungen betrug je Dose ca. 20 g. Die darin enthaltenen Gesamtmengen an NP und 4tBP beliefen sich damit auf 50 mg bzw. 250 mg. Neben den dotierten Formulierungen wurden weitere Dosen parallel auch mit der original gelieferten Formulierung beschichtet. Die Beschichtungen in den Dosen wurden 24, 48, 72 oder 96 h bei Raumtemperatur offen und unter Ausschluß von Sonnenlicht ausgehärtet. Nach der entsprechenden Aushärtungsdauer erfolgte für alle Verpackungen die Elution mit 500 mL Wasser über 24 h auf einem langsam laufenden Horizontalschüttler. Nach der Elution wurden durch Verdunstung aufgetretene Wasserverluste ausgeglichen und von jedem Eluat zwei mal je 100 mL Probe anhand des validierten Verfahrens untersucht.

Bei der Aushärtung der Formulierung Interline 925 war weder bei den dotierten (I925d) noch in den undotierten (I925) Beschichtungen eine Gewichtsänderung zu beobachten. Dies zeigt an, dass die Alkylphenole wie auch das Lösungsmittel Benzylalkohol entweder an der Härtingsreaktion beteiligt waren oder zumindest in den Kunststoff inkludiert wurden. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels Xylol trat in der dotierten Beschichtung (I1000d) der Epoxidformulierung Interzone 1000 ein Gewichtsverlust von ca. 3,5 Gew.% auf, in der undotierten Formulierung (I1000) betrug er ca. 2,5 Gew.%. Dies kann auf den höheren Xylol-Anteil in Folge der Dotierung zurückgeführt werden. Nach der Aushärtung wurde auch der Anteil der Restanhaftung in den Gebinden bestimmt. Die Auftragung erfolgte als tropffreier bzw. spachtelreiner Film, der durchschnittlich eine Dichte von 65-70 mg/cm<sup>2</sup> bei diesen Harztypen aufwies. Hochgerechnet auf die gesamte Innenfläche des verwendeten Verpackungstyps ergibt dies einen Anteil von ca. 28 Gew.% am gesamten Verpackungsabfall für diese hochviskosen Füllgüter.

In Abb. 27 ist für die dotierten Formulierungen der Austrag von NP in Wasser abhängig von der Zeit der Aushärtung dargestellt. In der Probe I925d, bei der die Dotierung über das Lösungsmittel Benzylalkohol erfolgte, konnte kein Austrag nach 24 h festgestellt werden. Die Konzentrationen von NP in den Eluaten betragen durchschnittlich 5 µg/L. Im Gegensatz dazu konnten aus dem Harz I1000d, bei dem die Dotierung über Xylol erfolgte, nach einer Aushärtungszeit von 24 h erhebliche Mengen an NP eluiert werden. Die Konzentrationen lagen dort bei über 200 µg/L. Dies entspricht einem Anteil von ca. 0,2 % NP bezogen auf Menge, die insgesamt in der Beschichtung vorhanden war. Erst bei Aushärtungszeiten  $\geq 48$  h liegen die eluierten NP-Gehalte wie bei der Probe I925d im Bereich zwischen 4 und 10 µg/L, was einem Anteil von  $\leq 0,01$  % der gesamten vorhandenen Menge der Beschichtung entspricht.

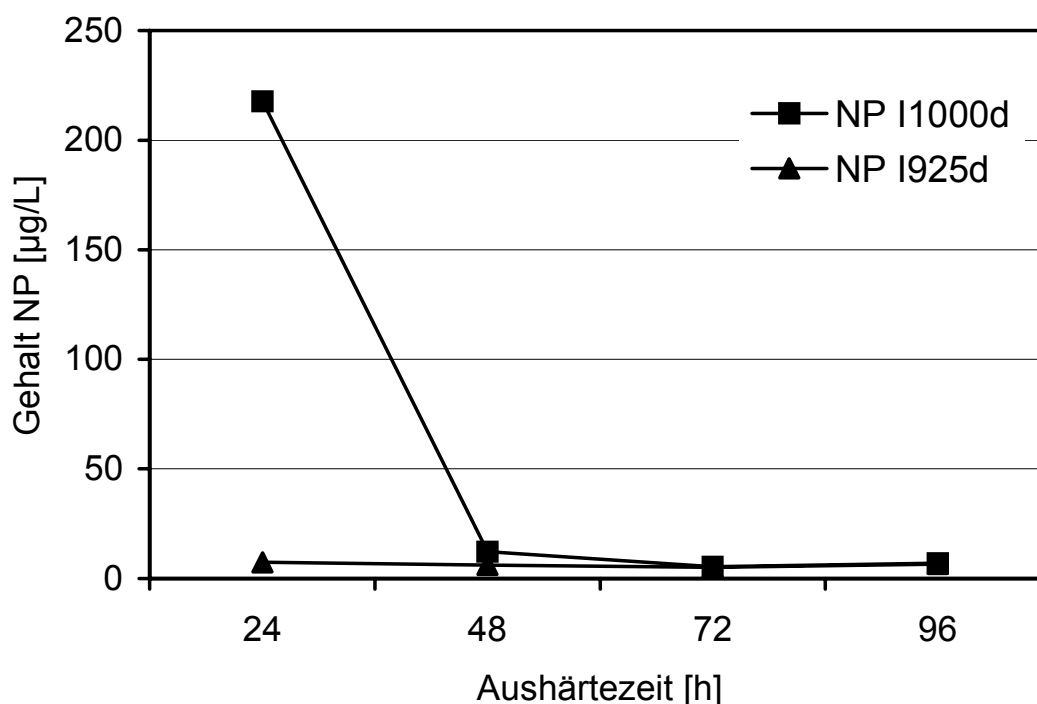


Abb. 27: Austrag von NP aus dotierten Epoxidharzen in Wasser in Abhängigkeit von der Aushärtungszeit

Bereits vor den Messungen deutete sich an, dass die dotierte Beschichtung I1000d nicht genügend ausgehärtet war. Die Eluate zeigten eine schwache blaue Färbung wie die Beschichtung. Ebenso war ein schwacher Geruch von Xylol wahrzunehmen. Nach den Informationen aus den Produktdatenblättern des Herstellers sollte die Aushärtung innerhalb von 24 h erfolgt sein, wofür auch die schnell härtende Verbindung Tetraethylenpentamin in Kombination mit dem Beschleuniger DMP30 spricht. Die Ursache liegt vermutlich im Zusatz der größeren Mengen von Xylol bei der Dotierung, die zur Lösung der Alkylphenole eingesetzt werden mußte. Sie kann den Aushärtungsprozeß verzögert haben.

Daraus lassen sich aber zwei Ergebnisse ableiten. Zum einen härtet ein großer Teil der marktüblichen Epoxidharze innerhalb von 48 h soweit aus, dass Alkylphenoladditive mit Wasser nur in geringer Konzentration mit einem Anteil von  $\leq 0,01$  % aus ausgehärteten Beschichtungen mobilisiert werden können. Zum anderen zeigt dieses Experiment aber auch, dass bei schlecht ausgehärteten Formulierungen oder insbesondere bei reinen, nicht vermischten Anhaftungen in Härtergebänden sehr wohl große Mengen der Additive freigesetzt werden können. In diesen Versuchen wurde die Elution idealisiert mit reinem Wasser durchgeführt. Es ist davon auszugehen, dass durch Lösungsmittel und Tenside im Wasser, wie sie in den Proben der



Emballagenaufbereitung nachgewiesen wurden, deutlich größere Mengen an Alkylphenolen eluierbar sind. Dies gilt insbesondere für Produktreste, die entweder nicht abreagieren können wie reine Härter und andere reine Stoffe, oder die nur unvollständig abreagiert sind.

Im Unterschied zu den zudotierten Alkylphenolen ist die Konzentration von BPA in den Eluaten mit durchschnittlich  $0,27 \pm 0,11 \mu\text{g/L}$  deutlich geringer. Die gemessenen Konzentrationen streuen im Bereich von  $0,1\text{-}0,5 \mu\text{g/L}$  unabhängig von den eingesetzten Grundharzen und den Aushärtungszeiten. Es wurde ebenfalls deutlich, dass die Dotierung der Harze keinen Einfluß auf die freigesetzte Menge an BPA in das Wasser hat. Sowohl in den dotierten als auch in den undotierten Beschichtungen liegen die Konzentrationen in der gleichen Größenordnung. Dies ist auch an der Probe I1000d nach einer Aushärtungszeit von 24 h zu beobachten, bei der die Formulierung nicht ausgehärtet war. Somit scheint in den Grundharzen aus BADGE nur wenig freies BPA vorzuliegen. Unter der Berücksichtigung, dass H-acide Gruppen wie die OH-Funktion an der Härtingsreaktion mit Epoxi-Gruppen beteiligt sein können, ist dieser Befund nicht überraschend. Gleichwohl zeigen die Ergebnisse aber auch, dass geringe Mengen von BPA nicht nur aus Kunststoffen aus Polycarbonat, sondern auch aus ausgehärteten Epoxidharzen freigesetzt werden können.

## 2.8 Zwischenergebnis

Die Alkylphenolgehalte in den Abwässern der Kläranlage waren mit  $0,01\text{-}1 \mu\text{g/L}$  unauffällig in ihrer Höhe und vergleichbar mit Literaturdaten. Auffällig hingegen war die geringe Eliminierungsrate bei der gemessenen Fracht im Abwasser. Gerade höher alkylierte Phenole wie 4tBP oder NP, aber auch BPA, brechen zu ca. 50 % durch. Auf Basis der repräsentativen 24 h-Mischproben des Zu- und Ablaufs wurde auch eine grobe Abschätzung der jährlich ausgetragenen Menge von Alkylphenolen aus dieser Anlage durchgeführt. Für eine verlässliche Bilanzierung reichen die vorhandenen Ergebnisse weniger Tage nicht aus. Vor allem jahreszeitliche Schwankungen der Abwasserzusammensetzung sind hier mit zu berücksichtigen. Trotzdem kann zumindest die Größenordnung des Austrags abgeschätzt werden, da auch andere Gruppen zu vergleichbaren Ergebnissen bei der Alkylphenolfracht in Kläranlagen gekommen sind [133,172]. Danach gelangen schätzungsweise 40 kg der Verbindungen BPA und NP jährlich über den Kläranlagenablauf der untersuchten Anlage in das Oberflächenwasser. Diese Größenordnung des Austrags sowie das beobachtete Durchbruchverhalten sind für die Bewertung von Einträgen aus Industrieprozessen wie der Emballagenaufbereitung zu berücksichtigen.

Dort wurden unerwartet hohe Emissionen der Alkylphenole in den Wasserproben festgestellt, die mit bis zu 30 mg/L um den Faktor 10 000 über den Konzentrationen des Kläranlagenzulaufs lagen. Bei der Substanz NP wurde durch anwesende Lösungsvermittler wie Tenside sogar die maximale Wasserlöslichkeit unter Normalbedingungen um bis zu einen Faktor 10 überschritten. Zwar entstehen die Emissionen in der Verpackungsaufbereitung nur in Niederschlagsperioden und nicht permanent wie bei kontinuierlichen Produktionsprozessen. Die grobe Abschätzung der jährlichen Austragsmenge dieses Betriebes ergab aber eine absolute Austragsmenge von 0,6-16 kg der Verbindungen NP und BPA pro Jahr. Auch hierbei ist zu berücksichtigen, dass diese Werte nur eine grobe Abschätzung darstellen, da für eine genaue Bilanzierung zu wenig Beprobungen stattfanden. Die Abschätzung ist daher auch mit dem hohen Schwankungsbereich von 1,5 Dekaden angegeben. Durch die Einrichtung eines neuen Probenahmeschachtes wird aber zukünftig ein mehrmonatiges Monitoring des Koaleszenzabscheiders zur genauen Bilanzierung möglich.

Interessant ist ein Vergleich der abgeschätzten Austragsmengen von Kläranlage und Emballagenaufbereitung. Darin wird zumindest deutlich, dass die Eintragsmengen aus der Emballagenaufbereitung einen signifikanten Beitrag zur Fracht im kommunalen Abwasser liefern können. Die sich anschließende Frage, welche konkrete Produktgruppe die Quelle für die sehr hohen Emissionen in diesem metallaufbereitenden Betrieb darstellt, konnte auf Basis der Beobachtungen und Ergebnisse zunächst nicht beantwortet werden.

Durch die Untersuchungen an den Epoxidharzen konnte erst einmal ausgeschlossen werden, dass ausgehärtete Epoxidharze dafür nicht verantwortlich sind. Ebenso können auch die hohen BPA-Konzentrationen in den Proben der Aufbereitungsanlage weder auf ausgehärtete Epoxidharze noch auf nicht abreagierte Grundharze zurückgeführt werden. Generell ergab sich, dass aus ausgehärteten Resten und Anhaftungen dieser Produkte nur geringe Alkylphenolemissionen von 10 µg/L und weniger auftreten. Auf der anderen Seite zeigen die Ergebnisse aber auch, dass aus nicht reagierten Anhaftungen sowie aus schlecht abreagierten Anhaftungen Additive und Lösungsmittel von Härtern freigesetzt werden können. Bereits die Elution mit reinem Wasser führte zu Konzentrationen von mehr als 100 µg/L NP. Dieses Ergebnis liegt bereits in der gleichen Größenordnung wie in einigen Proben aus der Emballagenaufbereitung. Zur Bewertung möglicher Umweltrisiken durch die Verpackungsverwertung ist damit nicht nur die Menge der Restanhaftung entscheidend. Auch der Grad der Aushärtung von Formulierungen ist dabei maßgeblich zu berücksichtigen.

### **3 Verpackungsverwertung**

Das Gefährdungspotenzial von Gefahrstoffverpackungen kann nicht allein über die chemisch-physikalischen und toxikologischen Eigenschaften der ehemaligen Füllgüter eingeschätzt werden. Die tatsächlich von einer restentleerten Verpackung ausgehenden Gefahren werden durch die Art des Umgangs bei der Aufbereitung wesentlich mitbeeinflusst. Aus diesem Grunde wurden die Verwertungswege der drei Rücknahmesysteme für Industrieverpackungen KBS, RIGK und REPASACK (vgl. Tab. 6) im Rahmen einer Projektstudie [177] genauer untersucht. Darin wurden zum einen die Arbeitsprozesse genauer überprüft, zum anderen wurden auch Möglichkeiten der Kennzeichnung von Gebinden zur besseren Einstufung diskutiert, um daraus praxismgerechte Lösungen für die Rücknahme und Verwertung von Gefahrstoffverpackungen abzuleiten.

#### **3.1 Erfassung von Verpackungsabfällen durch die Rücknahmesysteme**

Alle drei Systeme bieten sowohl die Rückführung normaler Industrieverpackungen als auch die Rückführung von Gefahrstoffverpackungen an. Bereits beim Hersteller oder Vertreiber und vor der Entleerung der Verpackungen wird in allen Systemen festgelegt, ob der später anfallende Verpackungsabfall über die Gefahrstoffsysteme erfaßt werden soll oder nicht. Der Endverbraucher führt die Abfälle in den entsprechenden Verwertungsweg. Anhand von aufgedruckten Systemsymbolen kann er feststellen, welchen Weg die restentleerte Verpackung gehen soll. Die Abgrenzung Gefahrstoffsystem/normales System erfolgt bei KBS hauptsächlich auf Basis der Gefahrensymbole nach ChemG, mit denen die Verpackungen füllgutabhängig zu kennzeichnen sind. Die Firmen RIGK und REPASACK grenzen differenzierter ab und unterscheiden in ihrem Gefahrstoffsystem weitere Fraktionen. Die Systemabgrenzung erfolgt zum einen wie bei KBS über die Gefahrensymbole des ChemG. Zum anderen werden aber zusätzlich die Gefahrenzettel der GGVSE aus dem Transportrecht als Abgrenzungsbasis mit herangezogen. Damit werden auch die Regelungen des Transportrechts einbezogen, die für restentleerte Gefahrstoffverpackungen gelten.

Um den transportrechtlichen Bestimmungen gerecht zu werden, erfolgt der Transport der Gefahrstoffverpackungen zu oder zwischen den Annahme- und Aufbereitungsstellen in geschlossenen, transparenten Sammelsäcken aus Kunststoff, die durch die Bundesanstalt für Materialprüfung geprüft und bauartzugelassen sind. Die Säcke sind durchnummeriert und werden direkt über die Rücknahmesysteme bezogen. Anhand von Übernahmescheinen wird damit der Verwertungsweg lückenlos dokumentiert. Die Firmen KBS, RIGK und REPASACK

haben dieses Transportkonzept gemeinsam entwickelt. Hierzu ist anzumerken, dass bei diesen Transporten nur eine relativ geringe Abfallmenge pro Transporteinheit bewegt wird. Die transportrechtlichen Bestimmungen weisen an, dass die Bezeichnung der Verpackungen weiterhin erkennbar ist. Die Verpackungen dürfen damit weder ineinander gepackt noch als gepresste Charge in den Säcken transportiert werden. Für Gefahrstoffverpackungen sind damit ungleich mehr Transporte notwendig wie für die gleiche Menge normaler Verpackungsabfälle.

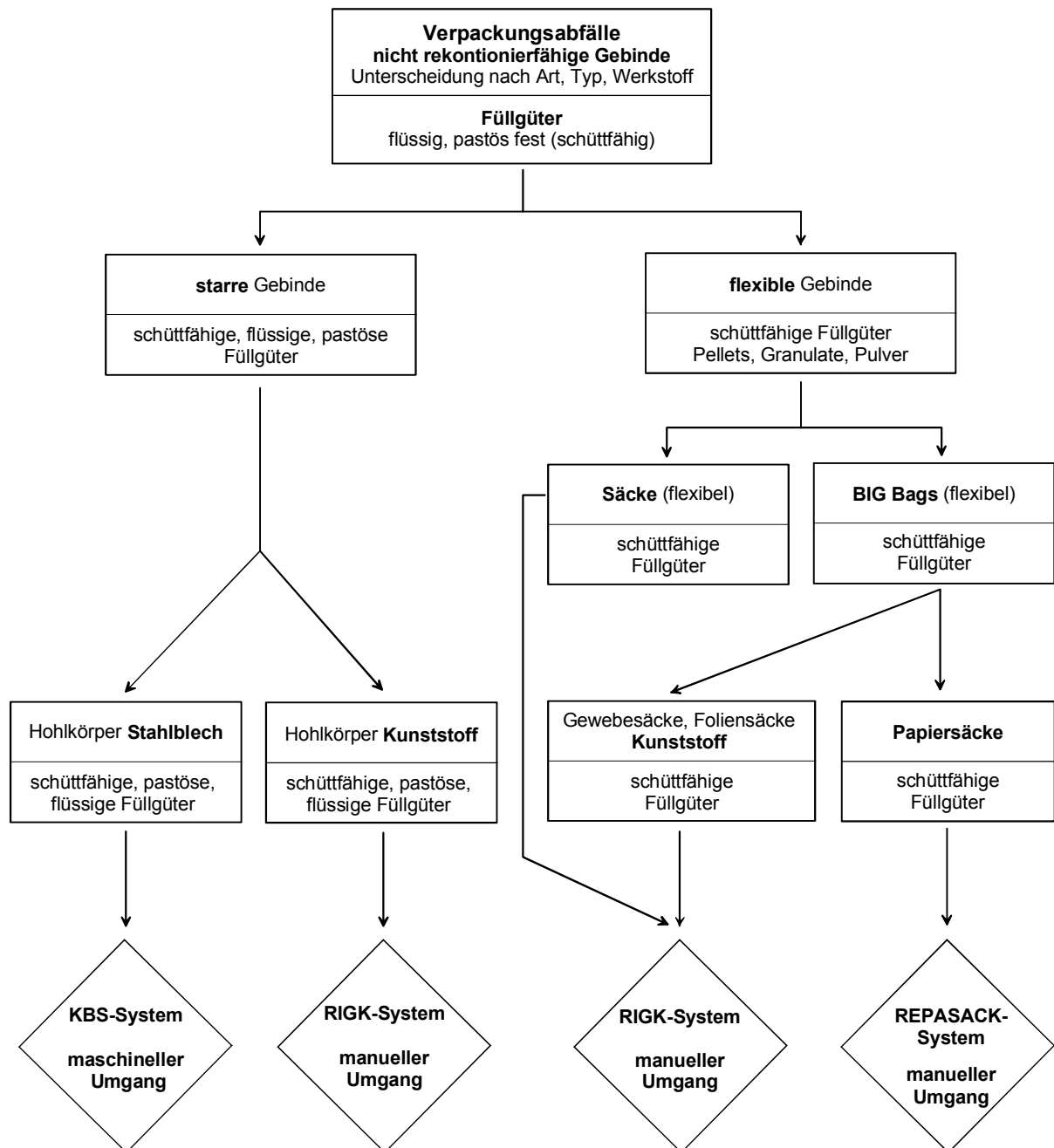


Abb. 28: Erfassung und Rückführung gebrauchter Gefahrstoffverpackungen nach Typ und Werkstoff

Die Erfassung und Rückführung der Gefahrstoffverpackungen nach Art, Typ und Werkstoff ist in Abb. 28 dargestellt. Alle drei Systeme kennzeichnen die werkstoffreine Sammlung und Rückführung von Verpackungen. Die Gefahrstoffverpackungen aus dem REPASACK-System werden derzeit mit über das Gefahrstoffsystem der RIGK abgewickelt. Dies hängt damit zusammen, dass sowohl für Papier- als auch für Kunststoffverpackungen eine Reihe von Annahme- und Aufbereitungsstellen bestehen, die mit beiden Werkstofffraktionen umgehen.

Bei der Anlieferung der Verpackungsabfälle an die Annahmestellen erfolgt die visuelle Kontrolle der Gebinde in Bezug auf die Annahmekriterien der Systeme. Überprüft wird, ob die Verpackungen dem System zugeordnet sind, ob sie werkstofflich getrennt und vor allem restentleert sind. Ebenso wird die Dokumentation überprüft. Wenn im Rahmen dieser Kontrollen Fehlchargen festgestellt werden, die entweder nicht im System lizenziert oder nicht restentleert sind und deutliche Mengen an Füllgutresten enthalten, gehen die Gebinde umgehend an den Abfallerzeuger zurück. Nur wenn die gelieferten Verpackungen die Annahmekriterien erfüllen, verbleiben sie an der Annahmestelle und gehen von dort in die Aufbereitung und Verwertung. Diese Eingangskontrollen können unter Praxisbedingungen nur stichprobenartig erfolgen. Die angelieferten Mengen lassen eine Kontrolle jedes einzelnen Gebindes nicht zu. Dementsprechend kommt es in Einzelfällen vor, dass nicht restentleerte Gebinde oder generell dem falschen System zugeordnete Gebinde erst nach der Annahme entdeckt werden. Um solche Gebinde auszusortieren, sind an den Annahme- und Aufbereitungsstellen geeignete Einrichtungen installiert, diese Abfälle bis zu deren Entsorgung sicher zwischenzulagern. Die Anlieferer müssen in solchen Fällen den Mehraufwand für die Entsorgung bezahlen.

Bis zur Annahme sind die Systeme hinsichtlich des Umgangs mit den Abfällen vergleichbar. Nach der Annahme ist der weitere Umgang jedoch prinzipiell unterschiedlich. Sowohl Kunststoff- als auch Zellstoffverpackungen werden teilweise manuell behandelt, während mit Stahlblechverpackungen bis einschließlich der Verwertung maschinell umgegangen wird. Bei Kunststoffverpackungen werden die verschiedenen Werkstoffklassen per Hand getrennt und sortiert, um eine werkstoffliche Verwertung einzelner Kunststofffraktionen zu ermöglichen. Bei Stahlblechverpackungen fallen keine weiteren Fraktionen an. Sortierschritte entfallen deshalb für die werkstoffliche Verwertung und unerwünschte nichtmetallische Nebenprodukte werden maschinell abgetrennt. In allen besichtigten Annahme- und Aufbereitungsstellen wurden die Gebinde ausschließlich mit Hilfe von Baggern, Kranen oder über Magnete bewegt. Dies gilt sowohl für das Gefahrstoffsystem als auch für die anderen Industrieverpackungen. Die Mitarbeiter in den Betrieben greifen nur dort manuell in die Prozesse ein, wo die Qualität der angenommenen oder aufbereiteten Gebinde visuell überprüft wird, oder wenn Wartungsarbeiten an den Behandlungsanlagen durchzuführen sind.

### 3.2 Behandlungsverfahren und Verwertungsverfahren

Die wesentlichen Umgangsarten und Behandlungsverfahren für industrielle Verpackungsabfälle in diesen drei Systemen sind in Tab. 28 aufgeführt. Für Papier- und Kunststoffverpackungen ergeben sich zwei Arten der Verwertung. Zum einen werden sortenreine und nicht kontaminierte bzw. gereinigte Abfälle als Sekundärrohstoffe eingesetzt. Daraus werden neue Papier- oder Kunststoffprodukte hergestellt. Zum anderen gehen kontaminierte bzw. nicht sortenreine Abfälle in die energetische Verwertung. Gefahrstoffverpackungen aus den Werkstoffen Papier und Kunststoff werden derzeit ausschließlich energetisch verwertet.

Tab. 28: Umgangsformen auf dem Verwertungsweg von Industrie- und Gefahrstoffverpackungen

	<b>KBS Systeme</b>	<b>RIGK-Systeme</b>	<b>REPASACK-Systeme</b>
Annahme	- Transport zwischen Annahme- und Aufbereitungsstelle		
Aufbereitung	- Schneiden, Shreddern, Pressen - Laugen, Tiefkühlen elektrolytisches Entzinnen, Abrasivreinigung, Hochtemperatur-Behandlung	- Shreddern, Pressen, Pelletieren, Granulieren - mechanische Reinigung, Kryogenbehandlung	- Zerkleinern, Verdichten - mechanische Reinigung
Verwertung	- Einschmelzen, Verwertung im Stahlwerk oder einer Gießerei	- energetische Verwertung - Rohstoff für Kunststoffherzeugnisse	- Verwertung als Sekundärrohstoff - energetische Verwertung

Für die werkstoffliche Verwertung werden die Industrieverpackungen in Behandlungsanlagen gegeben, die die Industrieverpackungen zerkleinern, überwiegend mechanisch säubern und je nach Bedarf pelletieren oder granulieren. Die Lagerung der Verpackungsabfälle erfolgt dabei sowohl im Freien als auch überdacht oder in Hallen. Im Freien lagern die Gebinde auf

befestigten Flächen, in Mulden oder Containern. Die Aufbereitung von Papier- und Kunststoffgebinden erfolgt überwiegend in eingehausten Anlagen, während Metallverpackungen vielfach meist im Freien aufbereitet werden. Vor allem in spezialisierten Betrieben für die Aufbereitung von Gefahrstoffverpackungen sind häufig aber auch eingehauste Aufbereitungsanlagen vorhanden. Trotz installierter Absaugeinrichtungen wurden bei der Aufbereitung trockener, schüttfähiger Füllgüter an diesen Behandlungsanlagen Staubemissionen beobachtet.

Im Unterschied zu den Papier- und Kunststoffverpackungen werden bei den Metallverpackungen sowohl die ungefährlichen Industrieverpackungen als auch die Fraktion der Gefahrstoffverpackungen einer werkstofflichen Verwertung im Stahlwerk zugeführt. Das ist aufgrund der hohen Temperaturen des Verwertungsprozesses und der Verfahren bei der Stahlherstellung möglich. Organische Bestandteile aus angelieferten Schrotten werden darin vollständig mineralisiert und anorganische Verunreinigungen werden entweder über die Schlacken abgetrennt oder haben keinen Einfluß auf die Stahlqualität. Nach den Beobachtungen treten bei diesem Verwertungsprozeß keine abfallinduzierten Gefährdungen für Mensch oder Umwelt auf. Ebenso findet in diesem Prozeß keine Schadstoffakkumulation statt.

Die besonderen Gefährdungen im Verwertungskreislauf der Gefahrstoffverpackungen aus Stahlblech treten fast ausschließlich bei der Lagerung und vor allem während der Aufbereitung auf. Abgesehen von wenigen spezialisierten Betrieben für die Aufbereitung von Gefahrstoffverpackungen, erfolgen die Lagerung und die einzelnen Behandlungsschritte von Metallverpackungen fast ausschließlich im Freien. Zur Bewegung der Schrotte werden Maschinen wie Bagger oder Krane eingesetzt. Nicht nur die Verpackungsabfälle sondern auch viele andere Schrotte müssen vor der Verwertung mechanisch zerkleinert und gepresst werden. Dazu werden Scheren oder Shredder eingesetzt. Um die Konverter und Öfen im Stahlwerk beschicken zu können, erfolgt die Paketierung der Scheren- oder Shredderfraktionen in Pressen. Für die Abtrennung von groben Verunreinigungen haben sich zwei technische Verfahren durchgesetzt. Das ist zum einen die Kryogenbehandlung, bei der die Schrotte mittels flüssigem Stickstoff tiefgekühlt und die Anhaftungen danach mechanisch abgeschlagen werden. Häufiger erfolgt die Abtrennung von Verunreinigungen jedoch durch die chemische Behandlung der Schrotte in heißen Laugenbädern. Die verbrauchten und kontaminierten Laugen werden gesondert entsorgt oder durch spezialisierte Unternehmen wieder aufbereitet.

Im Rahmen verschiedener Betriebsbesichtigungen wurden vor allem im Bereich der Lagerung sowie an den Behandlungsanlagen Gefahrenpunkte festgestellt. Da die Aufbereitung fast ausschließlich im Freien stattfindet, sind die auf den Lagerflächen gelagerten Schrotte den

---

Niederschlägen ausgesetzt. Bei der Lagerung von Gefahrstoffverpackungen in diesem Bereich ist deshalb mit dem Austrag von Schadstoffen in das Ablaufwasser zu rechnen. Für die Schrottaufbereiter in der Bundesrepublik Deutschland ist aufgrund der Regelungen aus dem BImSchG [178] anzumerken, dass die Betriebe mittlerweile mit stoffundurchlässigen Betriebsflächen ausgerüstet sind. Unabhängig davon müssen die anfallenden Betriebsabwässer nahezu ausschließlich in das kommunale Abwassernetz mit seinen Kläranlagen eingeleitet werden. Je nach Anlagenart muß vor der Indirekteinleitung ein Benzin-/Ölabscheider oder sogar ein Koaleszenzabscheider vorgeschaltet sein.

In den Betrieben wurde beobachtet, dass sowohl beim Zerkleinern als auch beim Pressen von Schrotten Flüssigkeiten austraten. Auch bei nur sehr geringen flüssigen Resten oder Anhaftungen an Schrotten trat dieser Effekt ein. Sofern diese Anlagen im Freien stehen, können vor allem durch Niederschläge schädliche Emissionen und daraus mögliche Gefährdungen für die aquatische Umwelt entstehen. Ferner können Metallschrotte während der Behandlung in Pressen und Scheren, vor allem aber in Shreddern thermisch sehr stark beansprucht werden. Schrotte mit Anhaftungen zeigten nach dem Shredderprozeß leichte Rauchentwicklung. Da der Umgang mit Verpackungsabfällen aber maschinell erfolgt, sind direkte Gefährdungen für Menschen nur an wenigen exponierten Stellen zu erwarten. Zum einen sind dies die Arbeitsbereiche der Aufbereitungsanlagen, wenn dort bei Anlagenstillstand Wartungsarbeiten durchgeführt werden müssen, zum anderen können nach den Beobachtungen gerade bei eingehausten Anlagen hohe Schadstoffgehalte in der Luft durch verdunstende Lösungsmittel auftreten, sofern keine Absaugeinrichtungen wie bei den Aufbereitungsanlagen für Gefahrstoffverpackungen installiert sind. Staubbelastungen, die bei der Aufbereitung von Papier- und Kunststoffverpackungen beobachtet wurden, waren im Verwertungsprozeß von Metallverpackungen aufgrund der Morphologie der Füllgüter aber nicht zu beobachten.



#### 4 Gefährdungsabschätzung von Alkylphenolen bei der Verpackungsverwertung

Die Gefährdungsabschätzung erfolgte auf Basis der Instrumente, die auch innerhalb der EU für die Risikoanalyse von Stoffen angewendet werden. Das generelle Schema zur Durchführung solcher Risikoanalysen ist in Abb. 29 dargestellt [179]. Den Kern bildet darin die Risikobewertung (Risk Assessment), auf deren Basis sich nachhaltig Entscheidungsprozesse unter Einbeziehung politischer, sozialer, ökonomischer und technischer Faktoren anschließen (Risk Management). Dazu zählt auch ein interaktiver Informations- und Erfahrungsaustausch zwischen allen Beteiligten sowie den Medien (Risk Communication). In einer Risikobewertung werden zunächst die Quellen identifiziert und mögliche schädliche Auswirkungen qualitativ beschrieben (Hazard identification). Anschließend werden die möglichen Effekte anhand von Dosis-Wirkungsbeziehungen genauer quantifiziert. Gleichzeitig findet die qualitative und quantitative Analyse der Risikoquellen im Expositionsbereich statt (Hazard Characterisation, Exposure Assessment). Auf dieser Basis erfolgt abschließend die eine quantitative oder semi quantitative Abschätzung über die Wahrscheinlichkeit des Eintritts von Schädigungen sowie deren Schwere.

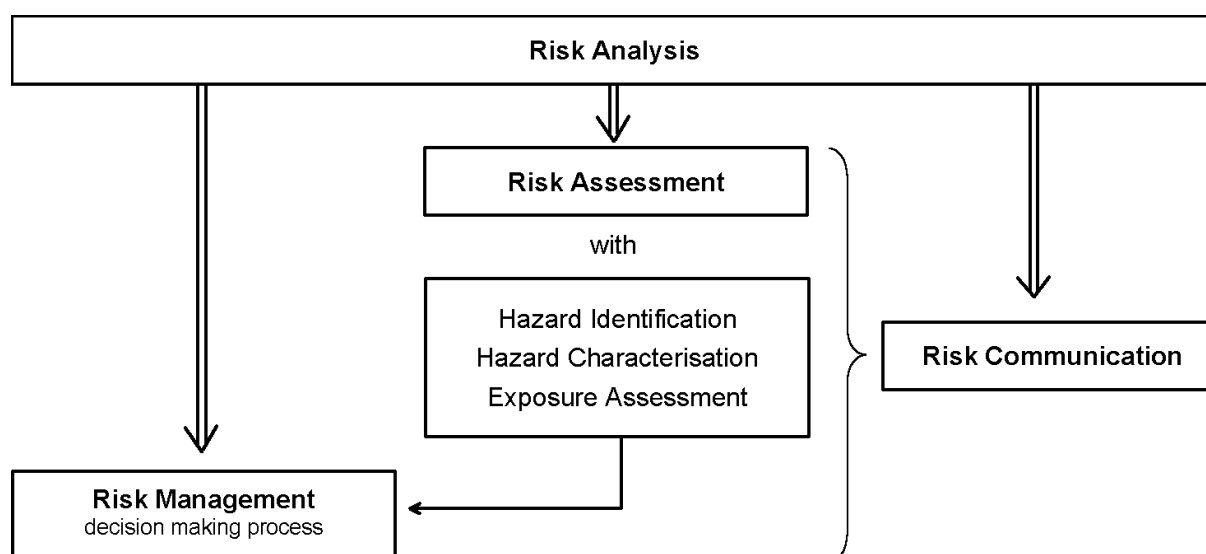


Abb. 29: Instrumente zur Risikoanalyse in der EU [179]

Die Risikobewertung von chemischen Stoffen beruht auf einem Vergleich zwischen möglichen schädlichen Wirkungen eines Stoffes und der begründet anzunehmenden Exposition von Mensch und Umwelt gegenüber diesem Stoff. Sie folgt dem dargestellten Schema zur Risikoanalyse und ist als Richtlinie niedergelegt [180]. Sie trennt die Bewertungen für die Kompartimente Mensch und Umwelt und hier für die weiteren Bereiche Wasser, Boden, Luft. In

der Praxis werden die Bewertungen auf der Grundlage von Technical Guidance Documents (TGD) [181] zur Richtlinie als Risk Assessment Reports angefertigt und dargelegt. Die potentiellen Risiken für die Umwelt werden über das Verhältnis einer vorhergesagten Konzentration in der Umwelt (PEC) zur vorhergesagten Konzentration, bei der kein Effekt zu erwarten ist (PNEC), berechnet. Das Risikopotenzial für den Menschen wird über das Verhältnis von PEC zu der Konzentration berechnet, bei der kein schädlicher Effekt beobachtet wird (NOAEL). Für die Berechnungen steht das „European Union System for the Evaluation of Substances“ (EUSIS) zur Verfügung [182]. Wird darin im Rahmen der Risikobewertung zur Umweltgefährdung eine Verhältnis  $PEC/PNEC \geq 1$  bestimmt, dann gibt der untersuchte Stoff zur Besorgnis Anlaß, so dass weitere Informationen gesammelt oder sogar Schritte zur Risikominderung eingeleitet werden müssen.

Auch wenn die Risikobewertung von chemischen Stoffen auf dieser Basis bereits gute Ergebnisse liefert, wird in der Praxis jedoch weiterer Optimierungsbedarf gesehen, insbesondere bei der Expositionsbewertung. Dazu wird es vor allem als notwendig erachtet, im Rahmen einer „Downstream“-Betrachtung die Emissionen einer Chemikalie über ihren gesamten Lebensweg zu verfolgen. Neben der Gewinnung von Kenntnissen zum Emissionsverhalten aus Produkten müssen auch Emissionsquellen ausfindig gemacht werden, die aufgrund der Ursprungsbestimmung der Chemikalien zunächst nicht zu erwarten sind. Weiter wird in diesem Zusammenhang vor allem auf mögliche Risiken von Grundwasserkontaminationen hingewiesen [183]. Die Verwertung von Gefahrstoffverpackungen stellt eine solche Emissionsquelle dar. Ihr Gefahrenpotenzial wird darum auf Basis der dargestellten Instrumente des EU Risk Assessment bewertet.

#### **4.1 Instrumente zur Risikoanalyse von Verpackungsabfällen**

Für die Risikobewertung der Verpackungsverwertung ist es sinnvoll, das Bewertungsschema der EU für Stoffe zu modifizieren. In diesem Fall soll nicht das Risiko beurteilt werden, welches von einem Stoff ausgeht. Vielmehr muß ein Prozeß bewertet werden, in dem eine große Zahl von Stoffen mit unterschiedlichen akut und chronisch toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften freigesetzt werden kann. Die Bewertung von Emissionen einzelner Stoffe in Bezug auf die Schutzgüter Mensch und Umwelt führt daher nicht zum Ziel. Zum einen ist sehr aufwendig und langwierig [184], zum anderen läßt sich anhand der Freisetzung eines einzelnen Stoffes und dessen Eigenschaften keine vereinheitlichende Aussage über Gefährdungen bezogen auf den gesamten Verwertungsprozeß treffen.

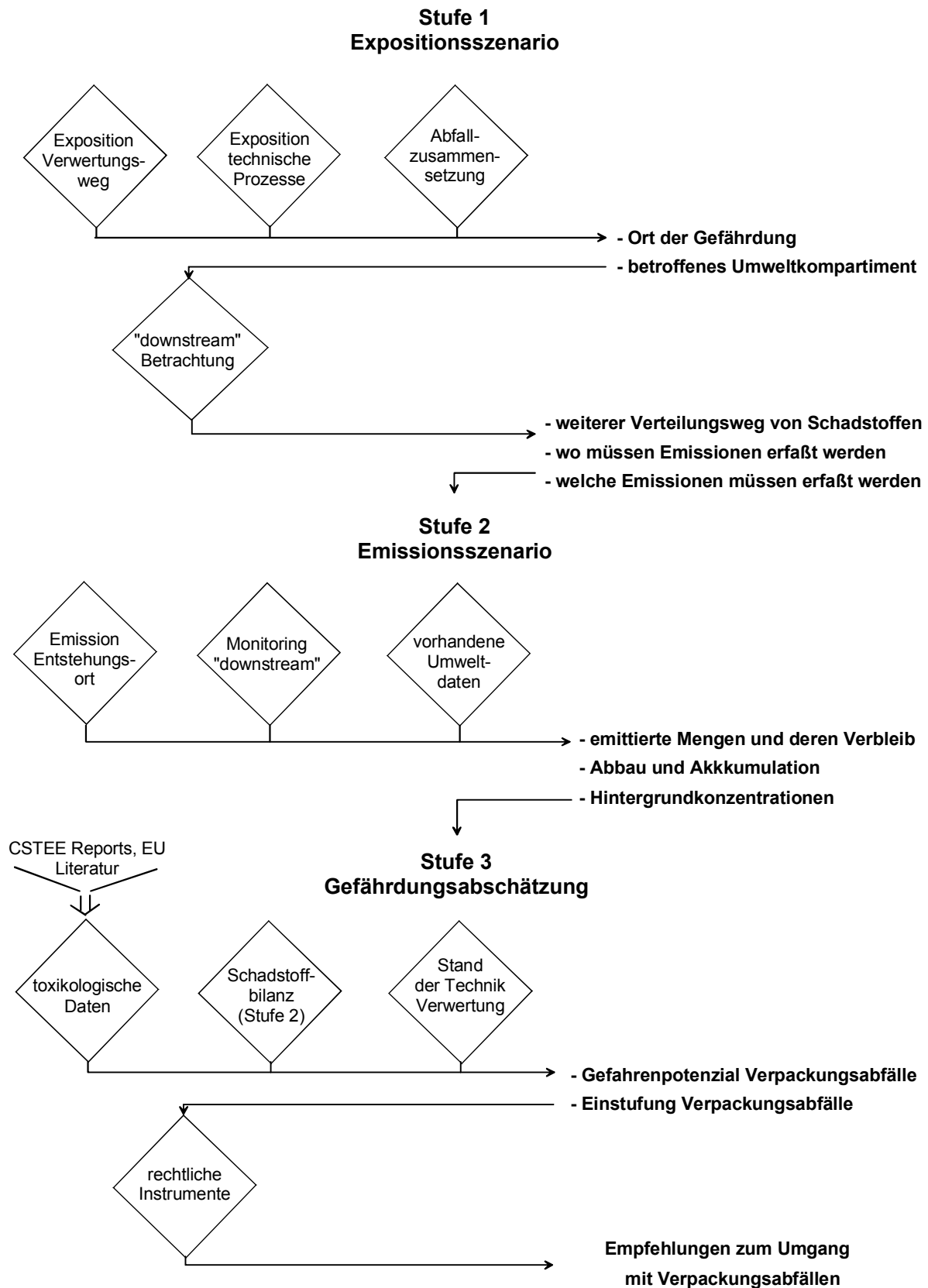


Abb. 30: Risikobewertung für die Verwertung von Gefahrstoffverpackungen

Das Hauptziel war vor allem die praxisorientierte Risikobewertung für das Kompartiment Umwelt. Im Hinblick auf die unklare rechtliche Situation, insbesondere aber auf die Unsicherheiten, die die betroffenen Betriebe beim Umgang mit entleerten Gefahrstoffverpackungen haben, sollten die Untersuchungen zu schnell umsetzbaren Ergebnissen für die betriebliche Praxis führen. Die Vorgehensweise für die Bewertung ist schematisch in Abb. 30 abgebildet. Im Unterschied zur Risikobewertung von Stoffen in der EU geht der hier gewählte Ansatz nicht vom Stoff, sondern vom technischen Prozeß aus und stützt sich auf die tatsächlichen Gegebenheiten in den Betrieben. Er ist deshalb dreistufig aufgebaut und orientiert sich vorerst allein an den Expositionsmöglichkeiten. Vor aufwändigen Untersuchungen werden zunächst alle Stellen erfaßt, an denen Schadstoffe freigesetzt werden können, aus welchen Produktgruppen sie stammen, und auf welche Kompartimente Auswirkungen möglich sind. Dabei wird gleichzeitig abgeschätzt, inwiefern die weitere Verbreitung dieser Austräge möglich ist.

Für die anschließenden Untersuchungen wird eine vollständige Produktgruppe ausgewählt, deren Inhaltsstoffe hinsichtlich der zu beurteilenden Kompartimente ein besonders hohes Gefährdungspotenzial aufweisen. Wird aus dieser Gruppe ein repräsentatives Spektrum von Analyten ausgesucht, ergeben sich daraus nicht nur Ergebnisse für eine ganze Produktgruppe und damit für eine große Menge von Verpackungsabfällen. Es lassen sich auch durch diese „worst-case“-Betrachtung Aussagen zu anderen Produkten ableiten, wodurch die Beurteilung des Verwertungsprozesses insgesamt erleichtert wird. Insbesondere für die Bewertung ökotoxikologischer Auswirkungen ist es mit entscheidend, in welcher Menge sich Schadstoffemissionen vom Ort der Freisetzung weiter verbreiten, wo sie abgebaut oder auch akkumuliert werden können. Liegen bereits Risikobewertungen zu einzelnen Stoffen wie BPA [185] oder NP [186] auf Basis der TGD vor, können sie die Bewertung erheblich vereinfachen und werden einbezogen.

Die prozessorientierte Vorgehensweise zur Risikobewertung hat den Vorteil, dass der aktuelle Stand der Technik bei der Verpackungsverwertung mit eingebracht werden kann. Bei der Aufbereitung von Schrotten liegen bereits bundeseinheitliche Vorgaben zur technischen Einrichtung der Anlagen vor, die das Risikopotenzial senken [178]. In diesen Anlagen können somit Verpackungen mit höheren Kontaminationen gefährlicher Stoffe bei gleichem Risiko behandelt werden, als dies in anderen Regionen der EU mit geringerem technischen Standard der Fall ist. Generell sind Verfahren weniger aufwändig in Bezug auf Nachweis- und Dokumentationspflichten, wenn sie auf einem gemeinsamen und hohen Standard definiert sind. Für die Produktgruppe der Epoxidharze ist die Risikobewertung über diesen Weg durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind für die Kompartimente Mensch und Umwelt getrennt aufgeführt.

## 4.2 Gefährdungen für den Menschen

Zur Bewertung der Risiken für den Menschen in der Verpackungsverwertung sind einerseits die möglichen Effekte durch die Exposition gegenüber akut oder chronisch toxischen Stoffen zu berücksichtigen. Ebenso ist aber auch der Aufnahmeweg in den Organismus entscheidend für die Beurteilung von Gefährdungen bei Industrieprozessen. Gerade bei der Expositionsabschätzung wird schnell klar, dass nur an bestimmten Stellen in einem Arbeitsablauf Gefährdungen wahrscheinlich sind. Über die Aufnahmewege können die Gefährdungen bei klar definierten Prozessen stärker oder schwächer gewichtet werden. Die Risikobewertung für den Prozeß der Verpackungsverwertung ist in Abb. 30 dargestellt. Anhand dieses Schemas wurde die Risikobewertung für die Verwertung der Produktgruppe „Epoxidharze“ durchgeführt. Als Leitsubstanzen zur Bewertung der gesamten Gruppe wurden die Alkylphenole 4tBP, NP und BPA herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 29 angegeben. Die Grundlage für diese Bewertung bildeten zum einen die Ergebnisse aus den Betriebsbesichtigungen, den Untersuchungen zur Schadstoffemission sowie den vorhandenen Literaturdaten. Daneben flossen aber auch der aktuelle Stand der Verwertungstechnik sowie rechtliche Vorgaben in die Gesamtbeurteilung mit ein. Unter anderem wurde grundsätzlich davon ausgegangen, dass nur restentleerte Verpackungen in den Verwertungsprozeß gelangen [5]. Da in der betrieblichen Praxis aber vereinzelt mit schlecht entleerten Verpackungen zu rechnen ist, wurde dies in die Risikobewertung für die Schutzgüter Mensch und Umwelt einbezogen. Weiterhin wurde davon ausgegangen, dass die Lagerung und Behandlung von industriellen Metallverpackungen im Freien erfolgt. Die spezialisierten Betriebe zur Aufbereitung von Gefahrstoffverpackungen, bei denen die Abfälle auch in Hallen gelagert und aufbereitet werden, sind hiervon ausgenommen. Schon aufgrund der Auflagen aus dem BImSchG sind dort spezielle technische Einrichtungen zur Risikominimierung vorhanden, die nicht auf die übrigen Sammel- und Aufbereitungsanlagen für Metallgebinde übertragen werden können. Die in diesen Anlagen behandelten Abfälle sind gefährlich und brauchen nicht abgegrenzt zu werden. Für die Praxis ist die Trennung Abgrenzung wichtig, wann Abfälle wegen ihrer umweltgefährlichen Eigenschaften nicht mehr in den normalen Behandlungsanlagen aufbereitet werden können.

Tab. 29: Risikobewertung für den Menschen bei der Verwertung von Epoxidharzgebinden

---

### Stufe 1 Expositionsszenario

---

#### Technische Prozesse, Abfall- zusammensetzung, Exposition

- Transport in Containern, Sammelsäcken → kaum Exposition gegenüber Gebinden
  - Füllgüter sind flüssig, werden fest, → keine Staumentwicklung  
enthalten wenig Lösungsmittel → keine erhöhten Konzentrationen in der Luft
  - hohe Siedepunkte der gefährlichen Stoffe → kein regelmäßiger Hautkontakt
  - maschineller Umgang im Freien
  - Verpackungswerkstoff ist Blech → keine gefährlichen Brände
- 

#### „Downstream“ Betrachtung

- schadlose Verwertung im Stahlwerk, → keine Akkumulation im Kreislauf  
einschmelzen → keine weitere Verbreitung über den  
Kreislauf hinaus
  - schadlose Verwertung von  
Aufbereitungsrückständen durch Dritte
- 

Zwischenergebnis: - Exposition des Menschen gegenüber Alkylphenolen ist sehr gering  
- Stufe 2 Emissionsszenario zunächst nicht notwendig

---

### Stufe 3 Gefährdungsabschätzung

---

#### toxikologische Daten

- |                      |  |
|----------------------|--|
| BPA: EU Report [187] | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Staub / Nahrung ist Hauptaufnahmeweg</li> <li>- Augen- und Hautkontakt sind kritisch</li> <li>- Exposition von Industriearbeitern unklar</li> </ul> |
| NP: EU Report [186]  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zu wenig Daten zur Exposition verfügbar</li> </ul>  |
| 4tBP: EU Report      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- noch nicht erstellt</li> </ul>  |
- 

#### Stand der Technik, rechtliche Instrumente

- bundesweit vergleichbare Behandlungsverfahren, genehmigt nach BImSchG
  - Hand-, Augen- und Hautschutz in Form fester Arbeitsbekleidung und Brillen obligatorisch
- 

Ergebnis: Unter besonderer Berücksichtigung des Expositionsszenarios sind Gefährdungen für den Menschen bei diesen Arbeitsprozessen unwahrscheinlich

---

Neben den dargestellten hormonell wirksamen Eigenschaften haben die Alkylphenole vor allem reizenden bzw. ätzenden Charakter. Sie wirken überwiegend über die Atemwege und die Haut (vgl. Tab. 9). Ähnliche Wirkungen haben bei gleichen Aufnahmewegen auch verschiedene Härter sowie die Grundharze (vgl. Tab. 9, [188]). In Bezug auf diese Aufnahmepfade Luft bzw. Hautkontakt zeigt das Expositionsszenario aber deutlich, dass eine Exposition der Arbeiter auf diesen Wegen wenig wahrscheinlich ist. Daneben weist Deutschland mittlerweile einen guten technischen Standard bei der Metallaufbereitung auf, was die Risiken zusätzlich reduziert. Auch wenn für die Substanz NP bisher nur wenig Expositionsdaten zur Verfügung stehen [186], kann eine Abschätzung der Risiken für den Menschen vorgenommen werden.

Für ihn kann das Risiko als gering eingestuft werden. Bei dem derzeitigen Stand der Technik in Deutschland besteht kein Anlaß zur Besorgnis, dass durch die Verwertung von Epoxidharzverpackungen Gefährdungen für den Menschen zu erwarten sind. Dieses Ergebnis könnte anders ausfallen, wenn Epoxidharze nicht in Metall- sondern in Kunststoffverpackungen vertrieben werden. In diesem Fall wären Menschen bei der manuellen Sortierung der Gebinde exponiert.

#### **4.3 Gefährdungen für die Umwelt**

Die Risikobewertung für das Kompartiment Umwelt ist aufwändiger, da das Emissionsszenario durchgeführt werden muß. Für Deutschland sind nach dem Expositionsszenario und bei Berücksichtigung des technischen Standards Emissionen in die Luft oder den Boden zwar weniger wahrscheinlich. Da die meisten Behandlungsanlagen aber im Freien stehen und der Witterung ausgesetzt sind, sind Emissionen in das Hofablaufwasser bei Niederschlägen möglich. Da diese Wässer indirekt eingeleitet werden, ist auch eine weitere Verbreitung über die kommunalen Abwässer und Kläranlagen in das Oberflächenwasser möglich. In Tab. 30 und Tab. 31 ist die Risikobewertung für das Kompartiment Umwelt aufgeführt.

Die Emissionen in der Emballagenaufbereitung variieren je nach Probenahmeort um 2 Größenordnungen. Dementsprechend sind die Gehalte im Ablauf des Ölabscheiders als Stichprobe zu sehen. Um aussagekräftigere Daten über die mittlere Austragsmenge durch Niederschläge zu bekommen, müssen weitere Daten über mehrere Niederschlagsperioden aufgenommen werden. Werden alle vorhandenen Ergebnisse der Beprobungen einbezogen, ist die Größenordnung des Austrags mit 0,6-16 kg/a aber grob abschätzbar. Ebenso wurde die Alkylphenolfracht in der Kläranlage grob abgeschätzt. Auch in diesem Fall sind die vorhandenen Daten für eine genaue quantitative Bilanzierung zwar nicht ausreichend, die gefundenen Konzentrationen sind aber mit anderen Daten [133,189] vergleichbar. Daneben ist

die Zusammensetzung der Abwässer aufgrund ihres Standortes und ihrer Dimensionierung der Anlage als repräsentativ für viele kommunale Abwässer anzusehen.

Tab. 30: Risikobewertung der Verwertung von Epoxidharzgebinden für die Umwelt, Expositions- und Emissionsszenario

---

### Stufe 1 Expositionsszenario

---

#### Technische Prozesse, Abfall- zusammensetzung, Exposition

- Füllgüter sind flüssig, werden fest,                   → geringer Austrag in die Luft, keine Stäube  
  enthalten wenig Lösungsmittel
  - hohe Siedepunkte der gefährlichen Stoffe
  - Lagerung / Behandlung im Freien,                   → Emission durch Hofablauf möglich  
  Behandlungsflächen sind befestigt                   → Bodenkontaminationen unwahrscheinlich
- 

#### „Downstream“ Betrachtung

- Behandlungsanlagen sind Indirekteinleiter   → weitere Verbreitung über Abwasser möglich
- 

Zwischenergebnis:   - Exposition des Bodens / der Luft gegenüber Alkylphenolen ist gering  
                          - Gefährdungen für das Kompartiment Wasser möglich

---

### Stufe 2 Emissionsszenario

---

#### Emission Entstehungsort

Mulden und Hofablauf	19 - 28 000 µg/L NP, BPA, 4tBP
Ablauf in die Kanalisation	3 200 - 90 000 µg/L NP; BPA, 4tBP
grob geschätzter Austrag / Jahr	0,6 - 16 kg/a NP, BPA, 4tBP
Literatur vergleichbare Anlagen	nicht vorhanden
Elution von Epoxidharzformulierungen	- 10 µg/L NP, 4tBP; < 1µg/L BPA aus restentleerten Gebinden - > 100 µg/L 4tBP, NP; < 1 µg/L BPA aus nicht ausgehärteten Gebinden

---



---

Fortsetzung Tab. 30: Risikobewertung der Verwertung von Epoxidharzgebinden für die Umwelt, Expositions- und Emissionsszenario

---

**„Downstream“ Betrachtung**

Kläranlage, Zulauf	- 1 µg/L NP und BPA, 0,2 µg/L 4tBP
Kläranlage, Eliminierungsrate	< 50 % NP, ca. 50 % BPA, 4tBP
Kläranlage, Durchbruch / Jahr	- ca. 40 kg/a
Literaturdaten, Kläranlage	- vergleichbare Größenordnungen von Konzentration und Eliminierung [133,189]

---

Ergebnis: - Quelle kann signifikanten Eintrag in das Abwasser darstellen

- Bei den gefundenen Gehalten zeigt die Kläranlage mit > 40 % einen hohen Durchbruch von Alkylphenolen, Eintrag in das Oberflächenwasser
  - Härterformulierungen können große Mengen von Alkylphenoladditiven freisetzen
  - 48 h ausgehärtete Formulierungen emittieren geringe Mengen in Wasser
- 

Der berechnete Durchbruch der einzelnen Alkylphenole von ca. 40 kg/a ist deshalb zwar nicht als absoluter Wert anzusehen, jedoch ist diese Größenordnung zu erwarten. Beim Vergleich der Austragsmengen kann deshalb gefolgert werden, dass abhängig von den herrschenden Witterungsbedingungen ein signifikanter Eintrag von Alkylphenolen in das Zulaufwasser der Kläranlagen durch Schrottaufbereitungsbetriebe möglich ist. Da der Durchbruch in Kläranlagen vor allem bei geringen Konzentrationen an Alkylphenolen von 1 µg/L mit ca. 50 % relativ hoch ist, können die Einträge auch im Ablaufwasser signifikant sein.

Dies gilt besonders für die Substanz NP, für die ein  $PNEC_{\text{water}}$  von nur 0,33 µg/L angegeben ist. Dieser Wert ist auch unter Berücksichtigung hormoneller Auswirkungen aufgestellt worden [186] und wird in allen untersuchten Proben des Kläranlagenablaufs überschritten. Für die Risikobewertung kann NP als Leitsubstanz dienen, da es von den untersuchten Alkylphenolen sowohl die höchste Toxizität gegenüber Wasserorganismen als auch die größten Auswirkungen auf das Hormonsystem hat [186,191]. Zudem zeigt gerade diese Verbindung im Vergleich zum gut abbaubaren Bisphenol A die starke Tendenz zur Bioakkumulation in Wasserorganismen. Dies wird anhand des Biokonzentrationsfaktors (BCF) von 10 000 für *Cladophora glomerata* besonders deutlich.

Tab. 31: Risikobewertung der Verwertung von Epoxidharzgebinden für die Umwelt, Gefährdungsabschätzung

<b>Stufe 3 Gefährdungsabschätzung</b>	
<b>toxikologische Daten</b>	
BPA: EU Report [190,191]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>PNEC_{aquatic}</math> 1,6 µg/L, <math>PEC_{regional}</math> 0,12 µg/L,</li> <li>- <math>PEC/PNEC &gt; 1</math> bei Thermopapierrecycling</li> <li>- <math>PEC/PNEC &gt; 1</math> vor allem bei Produktionsprozessen vermutet</li> <li>- schneller biologischer Abbau, geringe Bioakkumulation</li> </ul>
NP: EU Report [186]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>PNEC_{water}</math> 0,33 µg/L, <math>PEC_{regional}</math> 0,66 µg/L, <math>PEC/PNEC &gt; 1</math></li> </ul>
4tBP: EU Report	<ul style="list-style-type: none"> <li>- noch nicht erstellt</li> </ul>
Eigene Messungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Konzentration NP, BPA/ <math>PNEC_{water NP, BPA} \gg 1</math> in der Emballagenaufbereitung (100 - 10 000)</li> <li>- Konzentration NP/<math>PNEC_{water NP} &gt; 1</math> Kläranlagenablauf</li> </ul>
Literatur	<ul style="list-style-type: none"> <li>- hohe Toxizität von Alkylphenolen gegenüber Wasserorganismen Kettenlängen von <math>C_6</math>-<math>C_{12}</math></li> <li>- <math>LC_{50}</math> (Elritze) 0,14 mg/L NP, 5,1 mg/L 4tBP [105]</li> <li>- NP zeigt Bioakkumulation, <math>BCF_{Lachs}</math> 280, <math>BCF_{Muschel}</math> 3 400, <math>BCF_{Alge}</math> bis 10 000 [192]</li> <li>- NP in Fischen hormonell wirksam 0,2 - 100 µg/L [102,104]</li> </ul>
<b>Bilanz</b>	
Härtungsverhalten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alkylphenole werden im Härtingsprozeß immobilisiert</li> <li>- NP- und 4tBP- Elution von <math>&gt; 100</math> µg/L vergleichbar mit geringer belasteten Hof- und Muldenwässern der Emballagenaufbereitung</li> </ul>
Anlagen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- grobe Abschätzung auf Basis der Untersuchungsergebnisse möglich</li> <li>- Alkylphenoleintrag aus der Emballagenaufbereitung in die Kläranlagen kann signifikant zu deren Fracht beitragen</li> </ul>

---

Fortsetzung Tab. 31: Risikobewertung der Verwertung von Epoxidharzgebinden für die Umwelt, Gefährdungsabschätzung

---

**Stand der Technik,  
rechtliche Instrumente**

- Bodenschutz ist gewährleistet
- Öl- oder Koaleszenzabscheider führt bei der vorhandenen Matrix nicht zu signifikanter Reduzierung der Schadstofffracht im Abwasser,
- grob geschätzte Durchbruchkonzentrationen für 4tBP, NP, BPA: 100 - 4 000 µg/L in Niederschlagsperioden

---

Ergebnis: - Emissionen von Alkylphenolen in der Quelle sind hoch, Elution aus ausgehärteten Resten im Vergleich vernachlässigbar gering

- über Indirekteinleitung kann bei entsprechender Witterung ein hoher Eintrag in das Abwasser erfolgen
- Kläranlagen mit geringer Alkylphenolfracht (Bereich 1µg/L) haben einen hohen Durchbruch, PEC/PNEC (NP) > 1 im Ablauf

Risiko aus Emballagenaufbereitung besteht generell für das Kompartiment Wasser. Ausgehärtete Restanhaftungen von Epoxidharzen geben keinen Anlaß zur Besorgnis. Genaue Quelle der hohen Emissionen in der Aufbereitung sollte intensiver untersucht werden.

---

Obwohl in der Emballagenaufbereitung hohe Alkylphenolemissionen auftreten, können diese aber nicht ausschließlich auf Epoxidharzformulierungen als Quelle zurückgeführt werden. In den Elutionsversuchen hat sich zwar gezeigt, dass aus unvollständig ausgehärteten Restanhaftungen NP und 4tBP in Konzentrationen > 100 µg/L freigesetzt werden können. Die Substanz BPA eluierte im Gegensatz dazu sowohl aus vollständig als auch aus unvollständig ausgehärteten Gebinden mit < 1 µg/L. Die sehr hohen BPA-Konzentrationen von > 1 mg/L in den untersuchten Wasserproben sind damit nicht zu erklären. Zumindest für diese Emissionen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit andere Füllgüter verantwortlich. Bei den extrem hohen NP-Emissionen ist ebenfalls stark zu vermuten, dass eine Reihe anderer Füllgüter dafür mitverantwortlich ist. NP in Form von Ethoxylaten wird nicht nur als Tensid, sondern auch als Bestandteil in Farben eingesetzt. Reines NP wird unter anderem zur Produktion von Phenolharzen oder als Stabilisator für Kunststoffe verwendet [83]. Grundsätzlich ist aber auch

---

das Vorkommen reiner NP-Gebinde an den Annahme- und Aufbereitungsstellen denkbar. Ein restentleerter Eimer mit einem Volumen von 30 L würde bei einer Restanhaftung von 10 Gew.% bereits 150 g reines verfügbares NP enthalten.

Aufgrund der gemessenen Emissionen durch Abgleich dieser Ergebnisse mit den anderen Umweltdaten sowie den umfangreichen Risikobewertungen durch die EU muß für Epoxidharzformulierungen eine abgestufte Risikobewertung durchgeführt werden. Die Untersuchungen haben deutlich gezeigt, dass für die Verwertung restentleerter und ausgehärteter Gebinde kein Anlaß zur Besorgnis im Sinne der Richtlinie 93/67/EWG besteht. Es werden im gesamten Verwertungsweg keine schädlichen Wirkungen auf Mensch und Umwelt erwartet. Dies trifft aber zunächst nur dann zu, wenn vor allem die Aufbereitung dieser Verpackungsabfälle unter dem dargestellten technischen Standard erfolgt. Dieses Ergebnis kann darum nicht ohne vorherige Prüfung auf alle anderen EU-Mitgliedstaaten übertragen werden.

Die Bewertung nicht ausgehärteter, restentleerter Epoxidharzgebinde ist schwieriger. Das Emissionsszenario wie auch die anschließende Bewertung haben deutlich gemacht, dass mögliche Schädigungen der aquatischen Umwelt bei derzeitigem Stand der Verwertungstechnik nicht auszuschließen sind. Zwar wird vermutet, dass die gemessenen hohen Emissionen zu einem Großteil nicht von Epoxidharzformulierungen stammen, jedoch konnte deren genaue Herkunft bisher nicht festgestellt werden. Um mögliche Gefährdungen für die Umwelt sicher ausschließen zu können, sind zunächst genauere Informationen nötig, welchen Produkten die hohen Emissionen entstammen.

Unabhängig von der Bewertung der Epoxidharzverpackungen ist festzuhalten, dass die Emballagenaufbereitung derzeit grundsätzlich eine mögliche Risikoquelle für die aquatische Umwelt darstellt. Restentleerte Verpackungsabfälle umweltgefährlicher Füllgüter können somit auch die Voraussetzung eines „gefährlichen Abfalls“ nach AVV [vgl. Tab. 5,40] erfüllen. Dies erfordert gleichzeitig, dass im Rahmen der Richtlinie 91/689/EWG [2] auch allgemeine Einstufungskriterien für die Eigenschaft „umweltgefährlich“ aufgestellt werden. Damit wird längerfristig sichergestellt, dass Abfallchargen dieser Klasse ausschließlich in die dafür geeigneten Aufbereitungsanlagen gelangen und gefährliche Umwelteinträge damit reduziert werden. Andererseits wird dadurch aber auch sichergestellt, dass die Umweltrisiken beim Eintrag dieser Stoffe für alle Beteiligten des Verwertungskreislaufs deutlicher zum Ausdruck kommen.

## 5 Ableitung von Einstufungskriterien für Verpackungsabfälle

In der europäischen Richtlinie über gefährliche Abfälle aus dem Jahr 1991 [2] wie auch im deutschen Kreislaufwirtschaftsgesetz [6] wurde berücksichtigt, dass auch Verpackungsabfälle durch Kontaminationen mit umweltgefährlichen Stoffen „gefährlich“ sein können. Die Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit kommen zu demselben Ergebnis. Zwar liegen bisher keine genauen Abgrenzungskriterien vor, unter welchen Umständen solche Verpackungsabfälle als gefährlich einzustufen sind, aber die Ergebnisse aus der Risikobewertung (vgl. Abschnitt 4) für Alkylphenolemissionen aus Epoxidharzverpackungen bilden dafür eine Grundlage. Über die Abfallverzeichnisverordnung [40] ist auch bereits ein rechtlicher Rahmen vorgegeben, in welcher Form diese Abgrenzung einfach und für den Anwender gut nachvollziehbar aufgestellt werden kann. Der Ansatz betrachtet den Verpackungsabfall als eine chemische Zubereitung, bestehend aus dem Verpackungswerkstoff und einer gefährlichen chemischen Restanhaftung. Über die konventionelle Methode zur Einstufung chemischer Zubereitungen [41] wird dem Abfall dann das entsprechende Gefährlichkeitsmerkmal zugeordnet [Tab. 5]. Je geringer der Anteil eines gefährlichen Stoffes in der Zubereitung ist, umso weniger gefährlich ist auch die Zubereitung.

Dieser einfache und übersichtliche Weg der Einstufung, der auf alle Abfälle anzuwenden ist, kann von allen Betroffenen gut nachvollzogen werden. Er ist für diejenigen industriellen Abfälle gut anwendbar, die wie Gießereisände, Filterstäube oder Altöle homogen aufgebaut sind. Bei Verpackungen ergibt sich insofern ein Nachteil, weil deren Abfälle keine homogene Mischung mit dem gefährlichen Stoff eingehen. Die Stoffe werden dadurch nicht durch die Begleitmatrix verdünnt. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus der Angabe konkreter Konzentrationen, über die die Abfalleigenschaften abgegrenzt werden müssen. Weist ein Abfall als Ganzes mehr als 25 Gew.% eines gesundheitsschädlichen Stoffes auf, dann ist er „gefährlich“ [40]. Für die meisten Industrieabfälle besteht durch Deklarationsanalysen Klarheit über deren Zusammensetzung. Der Anteil der Restanhaftung an Verpackungsabfällen kann aber nicht festgelegt werden. Die regelmäßige Messung des Entleerungsgrades gilt im Hinblick auf die Anzahl unterschiedlicher Füllgüter und Verpackungstypen als zu aufwändig und ist deshalb nicht durchführbar. Der Entleerungsgrad ist von der Viskosität der Füllgüter, der Gebindegeometrie und vor allem vom Entleerungsverhalten des Endverbrauchers abhängig. Für die Einstufung der Verpackungsabfälle ist es aber zumindest notwendig, die Größenordnung zu kennen, in der Restanhaftungen in Verpackungsabfällen üblicherweise auftreten. Hierzu wurden am INFU exemplarische Untersuchungen durchgeführt [177], deren

Ergebnisse in Tab. 32 wiedergegeben sind. Die Ergebnisse stellen das arithmetische Mittel mehrerer Entleerungsversuche dar. Der Verpackungswerkstoff war in allen Fällen Stahlblech.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei diesen Gebinden der Anteil der Anhaftungen bezogen auf das Verpackungsmaterial im Bereich zwischen 4 und 21 Gew.% liegt. Bei den Elutionsversuchen der hochviskosen Epoxidharzformulierungen betragen die Restanhaftungen knapp über 25 Gew.% vom Verpackungsabfall. Das verdeutlicht den großen Einfluß der Füllgutmorphologie auf die zu erwartenden Entleerungsgrade, mit denen unter Praxisbedingungen zu rechnen ist. Dies gilt für alle Verpackungswerkstoffe. Im Unterschied zu hochviskosen Füllgütern lassen vor allem niedrigviskose Flüssigkeiten, aber auch rieselfähige Schüttgüter wie Pellets oder Pulver, Restanteile von < 5 Gew.% erwarten.

Tab. 32: Anteile der Anhaftungen am Gesamtgewicht und am Volumen des Verpackungsabfalls in ausgewählten Produkten [177]

Verpackung Art	Volumen [l]	Füllgut	Anhaftung am Verpackungsmaterial	
			[Gew.%]	[Vol. %]
Kanister	10	Härter, flüssig	16	1,2
Dose	1	lösemittelhaltiger Chlorkautschuk	13	1,4
Hobbock	28	Farbtöne, flüssig	21	1,2
Patentdeckeldose	1	lösemittelhaltiger Chlorkautschuk	20	2,2
Flachkanne	50	Harz, dickflüssig	7	0,5
Flachkanne	50	Härter, flüssig	4	0,3
Dose	1	Aerosolschaum	18	2,0

Bei diesen Entleerungsgraden kann abgeleitet werden, dass restentleerte Verpackungen grundsätzlich gefährliche Abfälle sind, wenn die Füllgüter als „sehr giftig“, „giftig“ oder „ätzend“ zu kennzeichnen sind. Dies ergibt sich aus den Kriterien der AVV in Tab. 5. In der Praxis werden solche Verpackungen darum in allen drei untersuchten Rücknahmesystemen über die Gefahrstoffsysteme verwertet [43,44,45]. Im Gegensatz dazu werden Verpackungsabfälle leicht entzündlicher Füllgüter bei RIGK und REPASACK zwar über das Gefahrstoffsystem verwertet, nicht jedoch bei KBS. Die Systeme differenzieren hier, da sich die Werkstoffeigenschaften des

---

Verpackungsmaterials sowie die technischen Gegebenheiten bei der Behandlung der Abfälle wesentlich unterscheiden (vgl. Tab. 28).

Auch bei der Definition von Einstufungskriterien für umweltgefährliche Abfälle ist es möglich, über die reinen Gefährlichkeitsmerkmale hinaus zu differenzieren. Wie bereits für das Gefährlichkeitsmerkmal „ätzend“ können auch hierfür die erläuternden R-Sätze herangezogen werden. Sie beschreiben die besonderen Gefahren eines gefährlichen Stoffes oder Stoffgemisches. Der entscheidende Vorteil liegt darin, dass darüber auch die Aufnahmewege gegenüber den Schutzgütern definiert sind. Damit ist es möglich, auch die Expositionsszenarien sowie den Stand der Verwertungstechnik in die Einstufung der Abfälle mit einzubeziehen. Dies ist im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes und basiert auch auf den Grundsätzen der Risikobewertung und -minimierung der EU [6,180].

Bei der Einstufung umweltgefährlicher Stoffe unterscheiden die R-Sätze in Wirkungen für die aquatische und nichtaquatische Umwelt [41]. Sind die Stoffe oder Stoffgemische besonders ökotoxisch, werden sie neben den R-Sätzen zusätzlich mit dem Gefahrensymbol N gekennzeichnet (vgl. Tab. 11). Den R-Sätzen werden vor allem für akut toxische Wirkungen auf die aquatische Umwelt klare Abgrenzungskriterien über Fisch-, Daphnien- oder Algentoxizität zugrunde gelegt. Zu chronischen Wirkungen wird demgegenüber keine konkrete Hilfe gegeben, außer dass die Richtlinie auf die Fähigkeit zur Bioakkumulation (BCF) oder die Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten verweist. Hormonell wirksame Substanzen werden somit zwar prinzipiell erfaßt, können anhand dieser Kriterien aber nur schwierig eingeschätzt werden.

Mit den Ergebnissen der Risikobewertung der Epoxidharzverpackungen einerseits, sowie anhand der R-Sätze andererseits, erscheint auch diese Einschätzung jetzt möglich. In Tab. 33 ist auf dieser Basis ein Vorschlag detaillierter Einstufungskriterien für umweltgefährliche Verpackungsabfälle angegeben. Die Kriterien beziehen sich auf alle Verpackungswerkstoffe. Sie basieren wesentlich auf den Ergebnissen der Expositionsszenarien mit dem aktuellen Stand der Verwertungstechnik. Durch die einschlägigen Rechtsvorschriften besteht in Deutschland ein hoher Stand der Technik, der die Risiken bei der Verwertung maßgeblich reduziert.

Schädliche Auswirkungen durch Restanhaftungen im Verwertungskreislauf sind darum bei einigen Schutzgütern der terrestrischen Umwelt nicht zu erwarten. Die Verpackungsverwertung stellt einen örtlich begrenzten technischen Prozeß dar, der vorwiegend in industriellen Regionen etabliert ist. Damit sind direkte schädliche Wirkungen auf Tiere oder Pflanzen unwahrscheinlich. Der Stand der Technik in Deutschland gewährleistet auch einen guten Schutz für den Boden.

Gehen von einzelnen Produkten Gefährdungen für die Ozonschicht aus, dann sind deren Emissionen aus Restanhaftungen in Verpackungen sicherlich zu vernachlässigen.

Tab. 33: Vorschlag zur Abgrenzung gefährlicher/ nicht gefährlicher Verpackungsabfälle bei Kontaminationen durch umweltgefährliche Füllgüter

**kein „gefährlicher Abfall“ im Sinne AVV** bei Resten und Anhaftungen von Stoffen mit:

R-Satz	Gefahrensymbol	Beschreibung	Schutzgut
R54	N	Giftig für Pflanzen	terrestrische Umwelt
R55	N	Giftig für Tiere	terrestrische Umwelt
R56	N	Giftig für Bodenorganismen	terrestrische Umwelt
R57	N	Giftig für Bienen	terrestrische Umwelt
R58	N	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben	alle Ökosysteme
R59	nein	Gefährlich für die Ozonschicht	Luft
R52	nein	Schädlich für Wasserorganismen	aquatische Umwelt

sowie: chemisch abreagierte Reste von Formulierungen, auf die die gefährlichen Eigenschaften nicht mehr zutreffen ( z. B. abreagierte Epoxidharze)

**„gefährlicher Abfall“ im Sinne AVV** bei Resten und Anhaftungen von Stoffen, die im Verwertungskreislauf mit Wasser in Kontakt kommen können und gekennzeichnet sind mit:

R-Satz	Gefahrensymbol	Gefahrstoff im Gesamtabfall [Gew.%]	Beschreibung	Schutzgut
R50	N	> 5	Sehr giftig für Wasserorganismen	aquatische Umwelt
R51	N	> 25	Giftig für Wasserorganismen	aquatische Umwelt
R53	N	keine Grenze, immer über Kombination mit R-Sätzen 50, 51 oder 52 definiert		aquatische Umwelt
sowie: > 5 Gew.% an Stoffen mit hormoneller Wirkung in der Umwelt, die der Kategorie I in der EU entsprechen [82]				alle Ökosysteme



Ebenso ist die Menge, die insgesamt aus restentleerten Gebinden in die Luft ausgetragen werden kann, als vernachlässigbar gering anzusehen. Aus diesem Grund wurden für Stoffe mit den besonderen Gefahren R54 „Giftig für Pflanzen“, R55 „Giftig für Tiere“, R56 „Giftig für Bodenorganismen“, R57 „Giftig für Bienen“ und R59 „Gefährlich für die Ozonschicht“ keine Konzentrationsgrenzen für Restanhaftungen vorgeschlagen.

Auch für den R-Satz R58 „Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben“ wurden keine Konzentrationsgrenzen vorgeschlagen. Der R-Satz ist noch zu unspezifisch, da weder die Art der schädlichen Wirkungen noch die betroffenen Schutzgüter bisher weiter ausgeführt sind. Genauere Kriterien dazu werden erst zu einem späteren Zeitpunkt erarbeitet [41]. Wirkungen, wie die Veränderung des Hormonsystems in lebenden Organismen, könnten aber für die Vergabe dieses R-Satzes denkbar sein. Diese Wirkungen wurden aber zunächst über die Kategorisierung der EU in die Abgrenzung mit einbezogen, bis eindeutige Regelungen zu dieser Stoffgruppe aufgestellt werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass schädliche Umwelteinwirkungen vor allem dort entstehen können, wo Wasser in Kontakt mit Gebinden kommt und dadurch kontaminiert wird. Schädlichen Auswirkungen durch die Verpackungsverwertung bestehen deshalb vor allem für die aquatische Umwelt. Diese Wirkungen werden anhand mehrerer R-Sätze abgestuft und über die akuten Toxizitäten auf Fische, Daphnien oder Algen quantitativ beschrieben. Zur Beschreibung der chronischen Toxizität wird der BCF herangezogen. Die Abstufung erfolgt mit R50 „sehr giftig“, R51 „giftig“ und R52 „schädlich für Wasserorganismen“. „längerfristige schädliche Wirkungen“ werden mit R53 beschrieben. Er wird zusätzlich zu einem der anderen R-Sätze vergeben, wenn der BCF durchschnittlich bei mindestens 100 liegt. Der R50 wird für Stoffe mit einer akuten Toxizität  $LC_{50}$  (Fisch)  $\geq 1$  mg/L vergeben, für R51 ist dies  $1 \text{ mg/L} < LC_{50}$  (Fisch)  $< 10$  mg/L, sowie für R52  $10 \text{ mg/L} < LC_{50}$  (Fisch)  $< 100$  mg/L.

Die Abschätzung der Austräge aus der Emballagenaufbereitung hat ergeben, dass die Fracht der Alkylphenole BPA, 4tBP und NP im Hofablauf im ungünstigsten Fall zwischen 1-5 mg/L betragen kann. Die möglichen Wirkungen treten aber aufgrund der technischen Einrichtungen nicht direkt beim Umgang mit den Abfällen auf, vielmehr können sie dort auftreten, wo die gesammelten Abwässer trotz nachgeschalteter Klärprozesse in das Oberflächenwasser gelangen. Die Ablaufwässer aus der Emballagenaufbereitung sind zwar hoch belastet, verglichen mit der Abwassermenge, die in Kläranlagen aufbereitet wird, ist sie gering. Damit tritt ein erheblicher Verdünnungseffekt ein. Gleichwohl hat die Abschätzung der jährlich ausgetragenen Mengen von Alkylphenolen in der Dortmunder Kläranlage und dem

Aufbereitungsbetrieb gezeigt, dass die Emballagenaufbereitung mit 1 - 25 % einen signifikanten Beitrag zur Alkylphenolfracht in Kläranlagen liefern kann. Es ist anzumerken, dass der untersuchte Betrieb eines der wenigen Unternehmen in Deutschland ist, das sich auf die Aufbereitung von Verpackungsabfällen spezialisiert hat. Bei den meisten Schrottaufbereitern stellen die Verpackungsabfälle eine kleine Charge von weniger als 10 % am Gesamtschrottaufkommen dar, so dass dadurch auch die Anzahl und die Menge von Schadstoffen im Hofablaufwasser erheblich geringer eingeschätzt wird. Der untersuchte Betrieb stellt in dieser Hinsicht einen „worst-case“-Fall dar und gibt somit die gewünschte Sicherheit bei der Ableitung von Einstufungskriterien.

Auf der vorliegenden Datenbasis erscheint die Begrenzung von Restanhaftungen umweltgefährlicher Stoffe in Verpackungsabfällen angezeigt. Unter Berücksichtigung der maximalen Konzentration von 1 -5 mg/L der Alkylphenole im Hofablauf im „worst-case“, einer Verdünnung durch weiteres Abwasser um den Faktor 5 - 100, und der toxikologischen Daten, erscheint eine allgemeine Begrenzung für Stoffe mit R51 von 25 Gew.% notwendig. Bei einer akuten Toxizität von  $10 \text{ mg/L} < \text{LC}_{50} (\text{Fisch}) < 100 \text{ mg/L}$  zur Vergabe von R52 erscheint unter diesen Umständen derzeit keine Einschränkung für diesen R-Satz erforderlich zu sein.

NP wird mit R50 gekennzeichnet, jedoch liegt sowohl die akute Toxizität als auch die Wirkungsschwelle für Störungen des Hormonsystems in Fischen um einen Faktor 10-100 unter dem Vergabekriterium dieses R-Satzes [102,107]. Verglichen mit den Voraussetzungen zur Begrenzung des R51 erscheint darum eine deutlich schärfere Abgrenzung notwendig, die Verpackungsabfälle als „gefährlich“ einstuft. Die Beobachtungen und Messungen an den unvollständig ausgehärteten Epoxidharzen sowie in der Emballagenaufbereitung zeigen, dass bei restentleerten Verpackungen mit 25 Gew.% noch große Mengen solcher Schadstoffe freigesetzt werden können. Mit der vorgeschlagenen Begrenzung der Restanhaftung auf 5 Gew.% wird gewährleistet, dass solche Verpackungen bei den aktuellen Entleerungsgraden überwiegend als „gefährlicher Abfall“ behandelt werden. Gleichzeitig wird bei dieser Grenze den Bemühungen großer chemischer Betriebe Rechnung getragen, die ihre Verpackungen erst nach einer betriebsinternen Vorbehandlung in die Verwertung geben. Verpackungsabfälle aus diesem Bereich sind nach den Beobachtungen an den Aufbereitungsstellen auffallend sauberer als die große Menge der angelieferten Chargen von kleineren gewerblichen Endverbrauchern. Sie brauchen nach bisherigen Beobachtungen nicht als gefährlich eingestuft zu werden und können mit entsprechend weniger technischem Aufwand verwertet werden. Die Beschränkung der Reste auf 5 Gew.% lässt genau diese Abgrenzung zu.

Die vorgeschlagenen Begrenzungen können übersichtlich und einfach angewendet werden, wenn die AVV (vgl. Tab. 5) um diese Einträge erweitert wird. Die Erweiterungen sind in aufgeführt.

Tab. 34: Vorgeschlagene Ergänzungen zur Abgrenzung gefährlicher/ nicht gefährlicher Abfälle in der AVV für umweltgefährliche Eigenschaften

Gefahrenbezeichnung	Bezeichnung für besondere Gefahren (R-Sätze)	Gefahrstoffkonzentration [Gew.%] an Gesamtabfall	Kennzeichnung nach GefStoffV für volle Verpackungen (Gefahrensymbol)
hormonell wirksame Substanzen	EU Kategorie I [82]	≥ 5	
umweltgefährlich	R50	≥ 5	N
	R51	≥ 25	N

## 6 Diskussion und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Einstufungskriterien für restentleerte Verpackungsabfälle aufzustellen. Mit ihnen sollte eine einfache und klare Abgrenzung zwischen gefährlichen und nicht gefährlichen Abfällen bezogen auf das Schutzgut Umwelt erfolgen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst an der Produktgruppe der Epoxidharze untersucht, wie hoch die Emissionen von Restanhaftungen aus Gebinden in der betrieblichen Praxis wirklich sind. Hierzu lagen vor dieser Arbeit keine Daten vor. Im zweiten Schritt wurden die technischen Verfahrensweisen sowie die rechtlichen Rahmenbedingungen für die Verpackungsverwertung erfaßt. Damit wurden einerseits mögliche Gefährdungspunkte für Mensch und Umwelt lokalisiert, andererseits wurde damit auch der aktuelle Stand der Verwertungstechnik in Deutschland dokumentiert. Auf Basis dieser Untersuchungen sowie etablierter Instrumentarien der Europäischen Union, konnte eine Risikobewertung für die Verpackungsverwertung vorgenommen werden. Diese Bewertung ließ anschließend auch die Ableitung der gewünschten Einstufungskriterien zu.

Das Schadstoffverhalten im Rückführungsprozeß der Gefahrstoffverpackungen wurde an typischen Epoxidharzformulierungen untersucht. Stellvertretend für die verschiedenen Einsatzstoffe in solchen Formulierungen wurden die Alkylphenole Bisphenol A (BPA), 4-Nonylphenol (NP) und 4-*tert.*-Butylphenol (4tBP) untersucht, die sowohl in den Harzen als auch als Additive in den Härtern eingesetzt werden. Sie zeichnen sich sowohl durch ihre akut ökotoxischen als auch durch ihre hormonellen Wirkungen in der Umwelt aus. So zeigt die Substanz NP bereits bei Konzentrationen von 1 µg/L östrogene Effekte in Fischen.

Um das Schadstoffverhalten untersuchen zu können, wurde zunächst ein geeignetes Analyseverfahren zur Bestimmung der Alkylphenole aus matrixbelasteten Wasserproben entwickelt. Dabei zeigte sich, dass für die Fragestellung vor allem ein robustes Verfahren entwickelt werden mußte, welches auf ein breites Probenspektrum mit vielen Interferenzen anwendbar war. Nur mit Hilfe der GC-MS konnte dies erreicht werden. Zusätzlich mußten die Analyten vorher mittels TMSH methyliert und störende Matrixkomponenten über eine gestufte SPE entfernt werden. Besonders hohen Anforderungen mußte die Kalibrierung genügen. Die Untersuchung aller Proben mit einem Verfahren konnte nur über interne Verfahrensstandards gewährleistet werden. Allein die Bestimmung der drei ähnlichen Alkylphenole 4tBP, NP und BPA war aber nicht mit einem internen Standard wie 4nNP möglich. Die richtige Bestimmung von BPA konnte nur mittels Isotopenverdünnungsanalyse über BPA<sub>d16</sub> erfolgen. Obwohl die Anforderungen an die Nachweisstärke zunächst weniger hoch waren, mußten die Proben

dennoch um einen Faktor 100 aufkonzentriert werden, damit Bestimmungsgrenzen deutlich unterhalb von 1 µg/L sicher erreicht werden konnten. Durch die Interferenzen in den stark matrixhaltigen realen Proben verschlechterten sich die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Verbindungen teilweise um mehr als eine Größenordnung. Sie betragen bei unbelasteten Wasserproben 0,01 bis 0,05 µg/L, konnten aber matrixabhängig bei NP auf über 1 µg/L ansteigen.

Schließlich konnten die Analyten mit dem sorgfältig ausgearbeiteten Verfahren in allen untersuchten Proben präzise und richtig bestimmt werden. In Zulauf- und Ablaufwässern einer kommunalen Kläranlage lagen die Konzentrationen von Alkylphenolen überwiegend zwischen 0,2 und 1 µg/L. Außerordentlich hohe Konzentrationen wurden demgegenüber in Abwässern aus der Emballagenaufbereitung gemessen. Hier betragen die Konzentrationen durchschnittlich 100 - 30 000 µg/L und damit bis zu 5 Größenordnungen mehr als in der Kläranlage. Besonders bemerkenswert war, dass diese hochbelasteten Abwässer trotz einer nachgeschalteten Behandlungsanlage mit Koaleszenzabscheider nicht signifikant gereinigt werden konnten. Zwar wurden große Anteile an Öl in der Anlage abgeschieden, da aber erhebliche Mengen an Lösungsvermittlern wie Alkohole und Tenside mitgeführt wurden, brachen die Analyten vollständig durch. Wie bereits im Vorfeld vermutet wurde, können Abwässer aus solchen Abfallbehandlungsanlagen ein sehr breites Spektrum verschiedener Substanzen aufweisen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Identifizierung einzelner Verbindungen in diesen sehr komplexen Proben nur mit sehr hohem Aufwand möglich ist. Dafür ist die große Bandbreite an Produkten verantwortlich, die allein in einem Verpackungswerkstoff vertrieben wird und an den Behandlungsanlagen zusammen kommt. Dadurch war es auch nicht möglich, direkt über die Untersuchung von Abwasserproben aus diesem Bereich Rückschlüsse zu gewinnen, welche Produktgruppe maßgeblich den Hauptanteil der hohen Alkylphenolkonzentrationen ausmacht. Anhand der Elutionsversuche zum Härungsverhalten konnte aber gezeigt werden, dass die Einträge von BPA mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht aus Epoxidharzformulierungen kommen, selbst wenn Reste oder Anhaftungen in Verpackungen nicht ausgehärtet sind. Darüber hinaus ergab sich, dass von abreagierten Resten akzeptable Umweltrisiken im Verwertungskreislauf ausgehen.

Bei den Betriebsbesichtigungen konnte festgestellt werden, dass durch die Anforderungen des Immissions- und Gewässerschutzes an den Stand der Verwertungstechnik in Deutschland viele Umweltrisiken minimiert werden. So sind zumindest im Bereich des Umgangs mit Verpackungsabfällen keine signifikanten Kontaminationen des Bodens oder des Grund- und Oberflächenwassers zu erwarten, da die anfallenden Abwässer über die befestigten Flächen gesammelt und indirekt eingeleitet werden und damit auch deren Nachreinigung in Kläranlagen

erfolgt. Die Bilanzierungen der Alkylphenole in der Kläranlage und der Emballagenaufbereitung zeigen aber, dass nachträglich schädliche Wirkungen für das Oberflächenwasser sehr wohl möglich sind. Bei geringen Alkylphenolfrachten von 1 µg/L ist der Durchbruch in Kläranlagen mit 50 % hoch. Ablaufkonzentrationen von über 0,1 µg/L einzelner Alkylphenole sind bereits in der Lage, längerfristig in aquatischen Organismen wie Fischen hormonelle Schädigungen hervorzurufen [102,104].

Dies wird in der Risikobewertung im Anschluß an die Messungen deutlich. Sie wurde auf Basis der Instrumente durchgeführt, die innerhalb der EU zur Risikobewertung einzelner chemischer Stoffe angewendet werden. Im Unterschied zur Bewertung chemischer Stoffe mußte in dieser Arbeit ein mehrstufiger technischer Prozeß mit komplexen Stoffgemischen bewertet werden. Hierzu wurde ein prozeßorientiertes Bewertungsschema ausgearbeitet, indem zunächst über ein Expositionsszenario die Arbeitsabläufe und möglichen Gefährdungspunkte in der betrieblichen Praxis herausgestellt wurden. Bei dieser Vorgehensweise zeigte sich, dass durch ein sorgfältiges Expositionsszenario vorab langwierige und aufwändige Untersuchungen vermieden werden können (vgl. Tab. 29). Die durchgeführten Schadstoffuntersuchungen wurden nicht nur über einen Stoff durchgeführt. Vielmehr konnte anhand mehrerer repräsentativer Substanzen die ganze Produktgruppe der Epoxidharzformulierungen hinreichend bewertet werden. Hierbei flossen auch vorhandene Stoffbewertungen der EU maßgeblich ein. Durch diese Vorgehensweise wurden die Ergebnisse nicht nur schnell gewonnen, sie konnten auch auf alle Verpackungsabfälle übertragen werden.

Die Risikobewertung ergab im Kläranlagenabwasser ein Verhältnis „Gemessene Konzentrationen“/PNEC > 1 für NP und damit Anlaß zur Besorgnis. Im Abwasser aus der Verpackungsaufbereitung ergaben sich für NP und BPA Verhältnisse „Gemessene Konzentrationen“/PNEC > 1. Diese Risiken bestehen jedoch nur lokal an wenigen Standorten und zeitlich begrenzt in Niederschlagsperioden. Trotzdem sind die Konzentrationen von mehr als 1 mg/L der einzelnen Alkylphenole in dem indirekt eingeleiteten Wasser des Aufbereitungsbetriebes sehr hoch. Sie werden zwar durch die Zusammenführung mit weiteren Abwässern verdünnt, können aber dennoch einen signifikanten Beitrag zur Gesamtfracht dieser Verbindungen in kommunalen Großkläranlagen liefern.

Die Abschätzung der absolut ausgetragenen Mengen an Alkylphenolen zeigte zusammen mit der Risikobewertung, dass eine Reduzierung der Emissionen notwendig erscheint. Würde der Aufbereitungsbetrieb sein Wasser in die untersuchte Großkläranlage einleiten, ergäbe sich ein Beitrag von ca. 1 - 25 % der gesamten jährlich ausgetragenen Menge an Alkylphenolen, die

---

über den Ablauf der Anlage in das Oberflächenwasser gelangen würde. Dies ist im Hinblick auf ökotoxikologisch besonders wirksame Substanzen wie NP [103,105] als kritisch anzusehen.

Um die Risiken schädlicher Wirkungen in der Abfallverwertung zu reduzieren, schlägt die AVV darum eine Begrenzung von gefährlichen Stoffen in Abfällen vor, bei deren Überschreitung die Abfälle nur in ausgewählten Anlagen aufbereitet und verwertet werden dürfen. Die durchgeführten Untersuchungen zum Schadstoffverhalten haben nun auch die entscheidenden Daten geliefert, auf deren Basis Begrenzungen von gefährlichen Restanhaftungen in Verpackungsmaterialien für das Kompartiment Umwelt aufgestellt werden können. Die Restanhaftungen betragen in der betrieblichen Praxis vor allem bei zähflüssigen Füllgütern häufig mehr als 20 Gew.%. Bei den Epoxidharzuntersuchungen in dieser Arbeit wurden sie mit mehr als 25 Gew.% bestimmt. Unter der Berücksichtigung dieser Daten, der Bilanzierungen und der bereits bestehenden Abgrenzungen in der AVV, erscheint die Begrenzung für Restanhaftungen sehr giftiger Stoffe mit R50 auf 5 Gew.% Anhaftung am Verpackungsmaterial plausibel. Dies würde die ausgetragene Menge dieser Stoffe um den Faktor 5 reduzieren. Diese Begrenzung wurde auch für hormonell wirksame Stoffe vorgeschlagen, die zwar nicht über den R50 definiert sind, deren Wirkungsschwelle aber in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich von teilweise unter 0,1 mg/L liegt. Für weniger akut und chronisch ökotoxische Substanzen wurde die Grenze entsprechend auf 25 Gew.% angehoben. Für Substanzen mit der Kennzeichnung R52 wurde deren Angabe aufgrund der ausgetragenen Mengen nicht mehr als notwendig angesehen.

Die Einstufung erfolgte ganz bewußt über die R-Sätze und nicht nur über das Gefährlichkeitsmerkmal N. Die R-Sätze differenzieren einerseits die verschiedenen Schutzgüter Wasser, Boden und Luft in diesem Kompartiment. Andererseits stufen sie aber auch innerhalb des Schutzgutes Wasser genauer ab. Damit wurde eine feinere Einstufung möglich, die gleichzeitig übersichtlich und gut nachvollziehbar ist. Die dazu notwendigen Informationen wie R-Sätze sind für alle Beteiligten des Verwertungskreislaufs verfügbar. Der Vorteil liegt darin, dass der Stand der Verwertungstechnik stärker berücksichtigt wird und nur diejenigen Verpackungen als gefährlicher Abfall eingestuft werden, von denen im Verwertungskreislauf tatsächlich schädliche Wirkungen ausgehen können. So konnten unnötige Einstufungskriterien für die nichtaquatische Umwelt vermieden werden.

Ob die vorgeschlagenen Einstufungskriterien in ähnlicher Form rechtlich umgesetzt werden können, ist zu diesem Zeitpunkt nicht abzusehen. Sie können aber bereits jetzt eine wesentliche Hilfe bei der praktischen Umsetzung der Verwertung von Gefahrstoffverpackungen sein. Bisher traten vor allem dann Umsetzungsprobleme auf, wenn wie in der BestBüAbfV [38]

keine konkreten Einstufungskriterien vorlagen. Dies führte häufig zu unterschiedlicher Auslegung, ob ein konkreter Verpackungsabfall gefährlich ist oder nicht [7,61]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen liefern unter anderem das konkrete Ergebnis, dass Reste in gemischten Epoxidharzformulierungen nach 48 h soweit ausgehärtet sind, dass die Verpackungsabfälle nicht mehr als gefährlich anzusehen sind. Zusammen mit den Einstufungskriterien gibt das Ergebnis dem Hersteller und Vertreiber den Hinweis, ob von seinen Produkten im Verwertungskreislauf Gefährdungen auftreten können. Dort sind zwar genaue Kenntnisse über die Gefährlichkeit der eingesetzten Stoffe vorhanden, es war bisher aber unklar, wie stark sich vor allem umweltgefährliche Restanhaftungen an Verpackungen in der Verwertung auswirken können.

Zusammen mit den Rücknahmesystemen und den Aufbereitungsbetrieben kann der Hersteller somit bereits vor dem Vertrieb seiner Produkte überlegen, welche Gefährdungen von den restentleerten Verpackungen ausgehen können. Damit kann schon vor der Befüllung festgelegt werden, wie die Verpackungen nach Gebrauch einzustufen sind, und welchen Verwertungsweg sie gehen müssen. Dem Endverbraucher, der oftmals nicht weiß, welche Bedeutung den Gefahrensymbolen und R-Sätzen in der Abfallverwertung zukommt, wird damit eine eigenverantwortliche Einstufung seiner Verpackungsabfälle ermöglicht. Mit den dargestellten Untersuchungsergebnissen haben die Endverbraucher nun auch die Daten und Kriterien in der Hand, diese Abschätzung für umweltgefährliche Stoffe und Formulierungen durchführen zu können. Sofern dies umgesetzt wird, ist mit einer Reduzierung des Risikos für die Umwelt zu rechnen. Die Gebinde werden dann nur an die Aufbereitungsstellen geliefert, die für deren schadlose Verwertung auch geeignet sind. Dies erhöht zum einen die Betriebssicherheit und reduziert zum anderen die Stoffausträge in die Umwelt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben deutlich gemacht, dass die Verwertung industrieller Gefahrstoffverpackungen eine Gefährdung für die Umwelt darstellen kann. Die Gefährdungen entstehen hauptsächlich an den Sammel- und Aufbereitungsstellen für das Kompartiment Wasser. Daraus leiten sich für die betriebliche Praxis der Verpackungsverwertung weitere interessante Untersuchungsaspekte für die Zukunft ab. Es ergeben sich hierbei vor allem zwei Fragestellungen. Erstens kann mit Hilfe eines längeren Monitorings untersucht werden, welche Produktgruppen die teilweise sehr hohen Alkylphenolemissionen in der Aufbereitung von Metallverpackungen verursachen, um diese danach gezielt zu reduzieren. Zweitens leitet sich daraus Frage ab, durch welche Maßnahmen die Emissionen generell im Verwertungskreislauf von Verpackungen reduziert werden können. Die Menge der Restanhaftung ist hierbei mit entscheidend.



In großchemischen Betrieben, mit dem fundierten Fachwissen und den dazu vorhandenen Einrichtungen werden aus diesem Grunde vor allem Großgebilde vorbehandelt, bevor sie über die Rücknahmesysteme zurückgeführt werden. Gerade der kleine gewerbliche Endverbraucher, von dem der große Teil der industriellen Gefahrstoffverpackungen kommt, hat dieses Fachwissen häufig nicht und auch keine Gelegenheit, die Gebinde vorher zu behandeln. Eine Reinigung durch Ausspülen von Gebinden vorzuschreiben, ist in diesem Fall zu hinterfragen. Zwar werden die Gebinde damit erheblich sauberer in die Verwertung gehen, gleichzeitig steht zu befürchten, dass die kontaminierten Reinigungswässer unkontrolliert entsorgt werden. Es scheint hier die Aufgabe aller Beteiligten des Verwertungskreislaufs zu sein, die Endverbraucher dahingehend zu sensibilisieren, die Verpackungen bestmöglich zu entleeren. Gleichzeitig deuten die hohen Restanteile an, dass auch die Entleerbarkeit von Gebinden weiter optimiert werden muß.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen des Aufbereitungsbetriebes haben deutlich gemacht, dass kontaminierte Ablaufwässer nicht nur mit Mineralölen kontaminiert sind, sondern aufgrund der Produktvielfalt der angelieferten Gebinde ein sehr breites Schadstoffspektrum aufweisen. Es zeigte sich, dass durch diese zusätzlich anwesenden Matrixkomponenten wie Tenside oder Glykole ein erheblicher Teil der Schadstofffracht nachhaltig gelöst wird, so dass die bisher üblichen Behandlungsanlagen wie Koaleszenzabscheider wirkungslos werden. Derzeit werden Abwasseraufbereitungsanlagen zur Trennung solcher komplexen Lösungen und Gemische fast ausschließlich auf chemischer Basis betrieben. Über die Zugabe von Säuren oder Laugen sowie dem Einsatz geeigneter Fällungs- und Bindemittel werden solche Emulsionen gespalten. Der Nachteil besteht vor allem darin, daß durch die chemische Behandlung eine große Menge neuer Abfälle entstehen, die aufwendig entsorgt werden müssen. Eine andere Möglichkeit kann eine Wärmebehandlung der angelieferten Abfallchargen bieten, durch die nicht ausgehärtete Restanhaftungen abhärten bzw. Lösungsmittel verdunsten. Hier besteht der Nachteil zum einen darin, daß hohe Lösungsmittelkonzentrationen in der Luft zu erwarten sind. Zum anderen bleiben Anhaftungen reiner chemischer Stoffe mit höheren Siedepunkten weiterhin unverändert im Abfall erhalten. Eine einfache Alternative Möglichkeit zur Reduzierung von Emissionen in das Betriebsabwasser bietet eine hohe, offene Überdachung der Lagerflächen. Erhöhte Schadstoffkonzentrationen in der Luft sind dabei nicht zu erwarten und die Betriebsabläufe werden nur unwesentlich eingeschränkt, solange die Befahrbarkeit mit LKW und Baggern gewährleistet ist. Allgemein sollten die vorliegenden Ergebnisse grundsätzlich bei der Planung und Genehmigung von Anlagen mit berücksichtigt werden, bei denen mit vergleichbaren Abfällen umgegangen werden soll oder wo entsprechende Betriebsabwässer anfallen.

## 7 Experimentelles

### 7.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 35: Verwendete Chemikalien

Substanz	CAS-Nr.	Hersteller
Standards:		
4-Ethylphenol, z. S.	[123-07-9]	Merck, Darmstadt
4- <i>tert.</i> -Butylphenol, p. 99 %	[98-54-4]	Sigma Aldrich, Steinheim
4-Nonylphenol, „Pestanal“, technical mixture		Riedel de Haen, Seelze
Bisphenol A, p. 97 %	[80-05-7]	Fluka, Buchs
4- <i>n</i> -Nonylphenol, 99,5 %	[104-40-5]	Dr. Ehrenstorfer, Augsburg
D <sub>16</sub> -Bisphenol A, 98 % D	[96210-87-6]	Aldrich, Milwaukee
Dotierungsexperimente		
4- <i>tert.</i> -Butylphenol	[98-54-4]	Merck, Darmstadt
4-Nonylphenol, tech. 85 %	[84852-15-3]	Fluka, Buchs
Benzylalkohol	[100-51-6]	Merck, Darmstadt
Xylol, p.a. Isomerengemisch	[1330-20-7]	Merck, Darmstadt
Lösungsmittel:		
Aceton, p. a.	[67-64-1]	Merck, Darmstadt
Ethylacetat, p. a.	[141-78-6]	Merck, Darmstadt
<i>n</i> -Hexan, z. R.	[110-54-3]	Merck, Darmstadt
Toluol, z. R.	[108-88-3]	Merck, Darmstadt
Methanol, z. R.	[67-56-1]	Merck, Darmstadt
Methyl- <i>tert.</i> -butylether, z. R.	[1634-04-4]	Merck, Darmstadt
Puffer:		
Citronensäuremonohydrat, p. a.	[5949-29-1]	Merck, Darmstadt
Natriumhydroxid, p. a.	[1310-73-2]	Merck, Darmstadt
Salzsäure, p a.	[7647-01-0]	Riedel de Haen, Seelze
Derivatisierung:		
Trimethylsulfoniumhydroxid	[17289-03-5]	Fluka, Buchs
Triethylamin, 99,5 % Micro select	[121-44-8]	Fluka, Buchs
Andere:		
Natriumsulfat, reinst, wasserfrei	[7757-82-6]	Merck, Darmstadt

Wasser:

Außer in den Vorversuchen zur Methodenentwicklung wurde ausschließlich blindwertfreies Wasser aus einem Millipore-System „Elix 3“ mit „MilliQ Gradient“, Fa. Millipore, Ansbach, genutzt. Das Endfilter aus Polycarbonat wurde zur Vermeidung von Blindwerteinträgen durch BPA demontiert.

Citrat-Puffer nach Sørensen [193]:

21,008 g Citronensäuremonohydrat wurden in Wasser gelöst, mit 200 mL einer 1n NaOH versetzt und mit Wasser auf 1 L aufgefüllt. 30 mL dieser Citratlösung wurden anschließend mit ca. 70 mL einer 1 n HCl auf pH (18°C) = 2 eingestellt.

Epoxidharze:

INTERLINE 925 SOLVENT FREE BASE; Product Code THA 125, International Coatings Ltd., Gateshead, UK

INTERLINE 925 CURING AGENT FOR CREAM; Product Code THA 126, International Coatings Ltd., Gateshead, UK

I ZONE 1000 1000 C/A, Product Code EPA 489, International Coatings Ltd., Gateshead, UK

I ZONE 1000 GI. FLAKE GREY BASE, Product Code EPA 490, International Coatings Ltd., Gateshead, UK

## 7.2 Geräte

GC-MS:

Trace 2000 GC mit BEST PTV-Injektor und Autosampler AS 2000, Einfach-Quadrupolmassenspektrometer Finnigan Trace MS (Thermo Finnigan, Egelsbach); Säule 30 m x 0,25 mm ID, Film: DB 5 MS (0,25 µm) (J & W)

Rotationsverdampfer „Laborota 4001“ mit Vakuumeinheit „Rotovac Control“, Heidolph Instruments, Kelheim

Festphasenextraktion:

Vakuumeinheit Baker SPE-12G

Kartuschen Bakerbond SDB 200 mg / 6 mL (7519-05), Baker, Deventer

Kartuschen Bakerbond Octadecyl (C<sub>18</sub>) Silicagel 1000 mg / 6 mL (7020-07), Baker, Deventer

Bakerbond Carboxylic Acid 40 µm prep LC-packing (7044-00) mit Glaskartusche Bakerbond spe 7328-06 und Teflonfritten Baker, Deventer

### 7.3 Analyseverfahren zur Bestimmung von Alkylphenolen aus wässriger Matrix

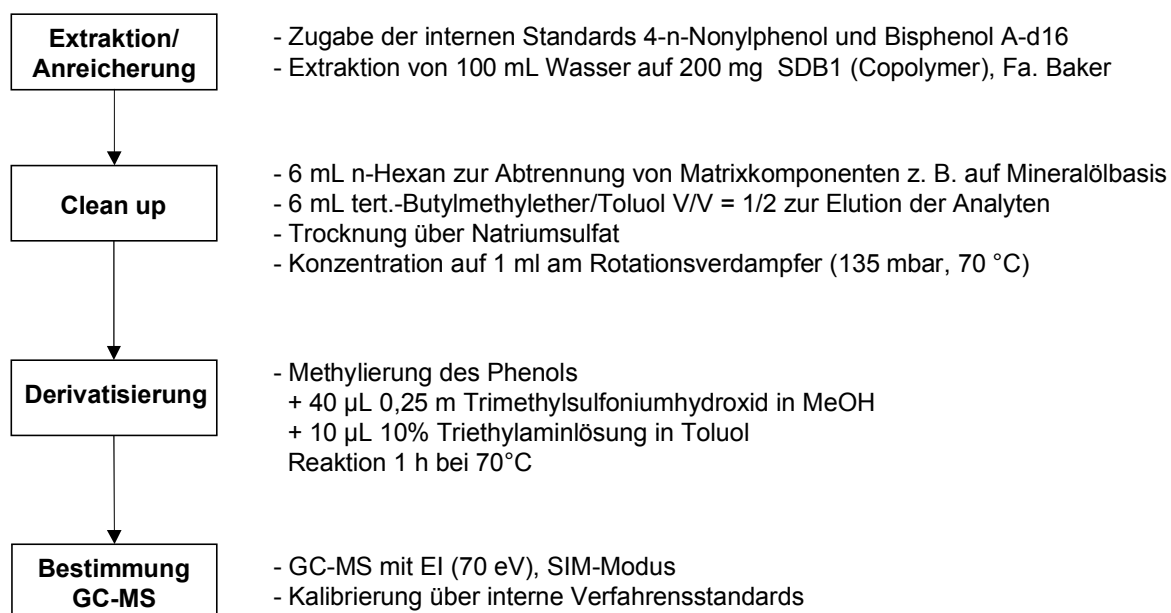


Abb. 31: Analyseverfahren zur Bestimmung von Alkylphenolen aus wässriger Matrix

Sowohl bei der Probenahme als auch bei der Probenaufbereitung wurden ausschließlich Glasgeräte verwendet. Die Ausnahme bildet die Probenzuführung in der SPE sowie das Material der Extraktionskartuschen.

#### 7.3.1 Extraktion, Anreicherung und Clean up

Extrahiert und angereichert wurde ein Probevolumen von 100 mL. Liegen die Analytkonzentrationen in den Proben oberhalb des linearen Meßbereichs, wurde den Originalproben ein Aliquot zwischen 1 mL und 10 mL entnommen und auf ein Endvolumen von 100 mL aufgefüllt. Die Kolben wurden zunächst zu 2/3 des Volumens gefüllt und danach mit 2 mL Citratpuffer angesäuert. Anschließend erfolgte die Dotierung mit internen Standards durch eine Lösung von je 100 ng der Verbindungen 4nNP und BPA<sub>d16</sub> in 500 µL Aceton.

Die Proben wurden danach auf 100 mL aufgefüllt und kontinuierlich mit Teflonschläuchen über die SPE Vakuumeinheit mit ca. 4 mL/min extrahiert und auf käuflichen 6 mL Kartuschen mit 200 mg Adsorbens des Typs SDB1 der Fa. Baker angereichert.

Zur Vorbereitung der Extraktion wurden die SPE-Kartuschen zunächst mit 6 mL Extraktionsmittel, einer Mischung aus Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) und Toluol im Verhältnis 1/2 V/V, gewaschen. Anschließend wurden die Kartuschen nacheinander mit 6 mL Methanol und 6 mL Wasser konditioniert. Nach der Extraktion wurden die Kartuschen 2 min durch Luft getrocknet. Danach erfolgte die Abtrennung störender Matrixbestandteile durch die Elution mit 6 mL *n*-Hexan. Diese Fraktion wurde verworfen. Die Analyten wurden anschließend mit 6 mL

Extraktionsmittel aus der Kartusche eluiert und über frisch ausgeheiztem (400 °C) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1-2 h getrocknet.

Alle getrockneten Extrakte wurden am Rotationsverdampfer bei 70 °C und 135 mbar auf ca. 1 mL aufkonzentriert und in 1,8 mL Autosamplergläschen überführt.

### 7.3.2 Derivatisierung und Kalibrierung

Für die Untersuchungen wurde eine Standardstammlösung von 100 µg/kg aller Analyten in Toluol hergestellt. Aus dieser Stammlösung wurden die Kalibrierlösungen durch Verdünnung mit Toluol auf ein Endvolumen von 1 mL hergestellt. Die Quantifizierung der Analyten erfolgte über eine 6-Punktkalibrierung mit Standardkonzentrationen von 10 ng/mL, 50 ng/mL, 100 ng/mL, 500 ng/mL, 1 µg/mL und 5 µg/mL. Dabei wurden jeder Lösung auch jeweils 100 ng der Verbindungen 4nNP und BPAd<sub>16</sub> als interne Standards zugesetzt.

Sowohl den Standard- als auch den Probenlösungen wurden vor der Derivatisierung 10 µL einer 10 %igen Lösung von TEA in Toluol zugesetzt. Anschließend wurde eine käufliche, ca. 25 m TMSH-Lösung in MeOH zur Methylierung der Alkylphenole zugegeben. Die Methylierung erfolgte über 60 min im Trockenschrank bei 70 °C. Im Rahmen der Methodvalidierung wurden für die Standards und die dotierten Wasserproben 40 µL TMSH eingesetzt. Bei den Untersuchungen der realen Proben wurde die Menge des Derivatisierungsreagenzes in den Proben und den Standards auf 60 µL erhöht.

### 7.3.3 Bestimmung mittels GC-MS

Die Betriebsbedingungen zur Trennung der Alkylphenole mittels Gaschromatographie sind in Tab. 36 angegeben. Die Temperaturprogramme wurden sowohl für die Messungen im SIM- als auch für die Messungen im Full-Scan-Modus genutzt.

Tab. 36: GC-Betriebsbedingungen zur Trennung der Alkylphenole

<b>Injektorprogramm:</b>				
Injektion		100 °C	0,01 min	20 mL/min Split
Transfer	10 °C/sec	300 °C	1,70 min	1,7 min splitless
Reinigung	5 °C/sec	320 °C	15,00 min	20 mL/min Split
<b>Ofenprogramm:</b>				
Injektion		70 °C	2 min	
Schritt 1	14 °C/min	→ 130 °C		
Schritt 2	30 °C/min	→ 180 °C		
Schritt 3	7 °C/min	→ 220 °C		
Schritt 4	30 °C/min	→ 280 °C	10 min	

Die Einstellungen des Massenspektrometers für die Quantifizierung der Alkylphenole im SIM-Modus sind in Tab. 37 aufgeführt. Für die Messungen im Full-Scan-Modus wurde eine Scandauer von 0,5 s bei sonst gleichen Parametern gewählt. Die detektierten Massen der Analyten und der internen Standards zur Kalibrierung und Quantifizierung sind in Tab. 38 wiedergegeben.

Tab. 37: Betriebsbedingungen für die Massenspektrometrie

Ionisation:	El, 70 eV	Transferline:	250 °C
Detektor:	500 V	Quelle:	200 °C
Quellzeiten:			
4EP, 4tBP	0,083 s	4NP, 4nNP, BPA, BPAd <sub>16</sub>	0,067 s

Tab. 38: Detektierte Massen zur Kalibrierung und Quantifizierung

Substanz	Masse zur Quantifizierung [m/z]	Masse zur Überprüfung [m/z]	Interner Standard/Masse zur Quantifizierung
4EP	136	121	4nNP / m/z = 234
4tBP	164	121	4nNP / m/z = 234
NP	121, 135, 163 177, 234		4nNP / m/z = 234
BPA	256	241	BPAd <sub>16</sub> / m/z = 270

---

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] European Commission: EU focus on waste management. European Communities, Luxembourg, 1999, ISBN 92-828-4825-6
- [2] Richtlinie des Rates vom 12. Dezember 1991 über gefährliche Abfälle (91/689/EWG), ABl. EG Nr. L377/20 vom 31.12.1991
- [3] Richtlinie 94/62/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Dezember 1994 über Verpackungen und Verpackungsabfälle, ABl. EG Nr. L109/8 vom 31.12.1994
- [4] Verordnung über die Vermeidung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung - VerpackV), BGBl. I, S. 1234, zuletzt geändert durch Verordnung vom 26. Oktober 1993, BGBl. I, S. 1782
- [5] Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung - VerpackV) vom 21. August 1998, BGBl. I, S. 2379
- [6] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) vom 27. September 1994, BGBl. I, S. 2705
- [7] Kolloquium „Entwicklung eines Bewertungs- und Verwertungskonzeptes für restentleerte Gefahrgutverpackungen“, Institut für Umweltforschung, Universität Dortmund, März 2000
- [8] Bailey I.: Flexibility, harmonization and the single market in EU policy: The packaging waste directive. *J. Common Market Stud.* **37**, 549-571 (1999)
- [9] Fritsch K.: Das neue Kreislaufwirtschafts- und Abfallrecht. Verlag C. H. Beck, München, 1996
- [10] Umweltbundesamt (UBA): Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1997
- [11] Duales System Deutschland Aktiengesellschaft (DSD): Zeichennutzungsvertrag für das Zeichen „Der Grüne Punkt“ zur Freistellung der Zeichennehmerin von den Rücknahme- und Verwertungspflichten aus der Verpackungsverordnung in der Fassung vom 05.09.1994. Stand 01.02.1999, Best.-Nr: 64.D2 02.99
- [12] European Commission (DG ENV): Handbook of implementation of EU environmental legislation, Draft for update, actual version 18th April 2002, pp. 103-111
- [13] Defeuilley C., Godard O.: The economics of packaging waste recycling in France: institutional framework and technological adoption. *Int. J. Environment and Pollution* **7**, 538-546 (1997)
- [14] Kühn J. (BMU): Verordnung über die Rücknahme, Verwertung und Entsorgung von Verpackungen mit Resten oder Anhaftungen von gesundheitsgefährdenden oder

- 
- umweltgefährlichen Stoffen (Entwurf) (Schadstoff-Verpackungsverordnung - SchVerpackVO) - Rechtliche und praktische Auswirkungen für Unternehmen und Betriebe. Internes Seminar des Industrieverbandes Bauchemie und Holzschutzmittel e.V. (ibh), Frankfurt, 1992
- [15] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbotsV) vom 19. Juli 1996, BGBl. I, S. 1151, zuletzt geändert am 26. Juni 2000, BGBl. I, S. 932
- [16] European Commission (DG ENV): First European Conference on Waste Management Planning, Debate, 07. June 1999
- [17] Commission of the European Communities: Report from the Commission to the Council and the European Parliament - Interim report according to Article 6.3 (a) of Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste. COM(1999) 596 final, Brussels, 19.11.1999
- [18] Patel M., von Thienen N., Jochem E., Worrell E.: Recycling of Plastics in Germany. *Resour. Conserv. Recycl.* **29**, 65-90 (2000)
- [19] Umweltbundesamt: Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000. S. 59-65, Erich Schmidt Verlag, Berlin 2000
- [20] Verwertungsgemeinschaft Industrieverpackungen Berzeliusstraße 49, 22113 Hamburg: VIV in Zahlen. [zitiert 11. Mai 2002], erhältlich über Internet.  
< <http://www.viv-net.de/zahlen.htm> >
- [21] Produktdatenblätter für Standard-Stahlfässer, Mauser Metallverpackungen GmbH, Brühl, [zitiert 12. Mai 2002], erhältlich über Internet  
< <http://mauser-werke.com> >, download als pdf-Datei unter  
< [http://212.110.116.26/products/?par\\_id=147](http://212.110.116.26/products/?par_id=147) >
- [22] Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt,  
[zitiert 13. Mai 2002], erhältlich über Internet,  
< <http://www.pamira.de/start.htm> >
- [23] Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt: PAMIRA 2001: Ergebnis weiter verbessert - Umweltgerechtes Entsorgungssystem für Pflanzenschutz-Verpackungen. Pressemitteilung vom 18.02.2002, [zitiert 13. Mai 2002], erhältlich über Internet,  
< <http://www.iva.de/frames/startframe.asp?wohin=presse&Thema=Pressemitteilungen> >
- [24] Heinemann A.: Verpackungsabfälle aus dem Baubereich. *Entsorgungspraxis* Heft 7-8, 13-15 (2000)



- 
- [25] Hatscher, N.: Informationszentrum Weißblech e.V., Fürstenwall 99, 40217 Düsseldorf, Persönliche Mitteilung vom 23.08.2001
- [26] European Commission DGXI.E.3: European packaging waste management systems. Final report, February 2001
- [27] Bekanntmachung der Neufassung der Gefahrstoffverordnung vom 15. November 1999, BGBl. I, S. 2233, BGBl. I 2000, S. 739, zuletzt geändert durch Artikel 3 der Verordnung vom 26. Juni 2000, BGBl. I, S. 932
- [28] Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße und mit Eisenbahnen - GGvSE - Gefahrgutverordnung Straße und Eisenbahn vom 11. Dezember 2001 (BGBl. I Nr. 67 vom 17.12. 2001 S. 3529)
- [29] Hippler M., Spoo H.: Bewertung restentleerer Verkaufsverpackungen für chemisch-technische Füllgüter. EntsorgungsPraxis 12/1994, S. 28-30
- [30] Begründung zur Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung - VerpackV), Drucksache des Bundesrats 518/97 vom 10.07.1997, S. 42
- [31] Comité Européen de Normalisation (CEN): Verpackungen - Anforderungen an stoffliche verwertbare Verpackungen. Entwurf prEN 261-077, Brüssel, Juni 1998
- [32] Verordnung über die Allgemeinverbindlichkeit des Abfallwirtschaftsplans Hessen, Teilplan 2 - Industrielle Abfälle (Abfallwirtschaftsplan-Verordnung Industrielle Abfälle) vom 04. Februar 2000, GVBl. I S. 106
- [33] Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG), in der Fassung vom 25. Juli 1994, BGBl. I, S. 1703, zuletzt geändert BGBl. I, S. 1045
- [34] Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgutbeförderungsgesetz - GGBefG), vom 06.08.1975, BGBl. I, S. 2121, zuletzt geändert 2001, BGBl. I, S. 3762
- [35] TRGS 520 - Errichtung und Betrieb von Sammelstellen und zugehörigen Zwischenlagern für Kleinmengen gefährlicher Abfälle. Ausgabe März 1999, BArBl. Nr. 3/1999, S. 45
- [36] Anlagen A und B des Europäischen Übereinkommens vom 30. September 1957 über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) vom 27. Juni 2001. BGBl. II, S. 654
- [37] Bezirksregierung Düsseldorf: Antwortschreiben zu „Rücknahme von Verkaufsverpackungen mit schadstoffhaltigen Füllgütern von gewerblichen Endverbrauchern, KBS GmbH, 08.02.2000“. Aktenzeichen 52.08.00, Düsseldorf, 03.05.2000
- [38] Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen (Bestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftige Abfälle - BestbÜAbfV)

- 
- vom 10 September 1996, BGBl. I, S. 1366, geändert durch Verordnung vom 22. September 1998, BGBl. I, S. 3956
- [39] Entscheidung der Kommission vom 16. Januar 2001 zur Änderung der Entscheidung 2000/532/EG über ein Abfallverzeichnis (2001118/EG), ABI. EG L 47 vom 16.02.2001
- [40] Verordnung zur Umsetzung des Europäischen Abfallverzeichnisses vom 10. Dezember 2001. BGBl. I, S. 3379 vom 12. Dezember 2001
- [41] Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe vom 27. Juni 1967, ABI. EG L 196, S. 1
- [42] Richtlinie 2001/59/EG der Kommission vom 6. August 2001 zur 28. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt, ABI. EG L 225 vom 21.08.2001, S. 1
- [43] Aktueller Stand der Einführung des RIGK-G-Systems. RIGK Reporter, Recycling Newsletter der RIGK Gesellschaft zur Rückführung industrieller und gewerblicher Kunststoffverpackungen mbH, Wiesbaden, Jahrgang 6, Ausgabe 1, Juni 2000
- [44] Kooperation RIGK-Repasack. RIGK Reporter, Recycling Newsletter der RIGK Gesellschaft zur Rückführung industrieller und gewerblicher Kunststoffverpackungen mbH, Wiesbaden, Jahrgang 7, Ausgabe 1, Februar 2001
- [45] KBS eXtra - Rücknahme von Stahlverpackungen schadstoffhaltiger Füllgüter, Information für Endverbraucher, KBS GmbH, Düsseldorf 2000
- [46] Weltweit einzigartige Branchenlösung zur Entsorgung gebrauchter PU-Schaum-Dosen kommt aus Thurnau. Unternehmensportrait PU-Dosen-Recycling GmbH + CO. Betriebs KG, Thurnau, Stand 2000, [zitiert 19.05.2002], erhältlich über Internet, [http://www.PDR.de/seiten/info\\_text.htm](http://www.PDR.de/seiten/info_text.htm)
- [47] Sickerling J., Lenzmann K.: Rücknahmepflicht für Stahlblechverpackungen. Verpackungs-Berater Heft 11, 27-28 (1999)
- [48] Masuch H. P.: RZI Recyclingzentrum für Industriepackmittel, RAG Umwelt Rohstoff und Recycling GmbH, Oberhausen, persönliche Mitteilung (1997)
- [49] Kraft M.: MHG Metallhandels-gesellschaft GmbH, Offenbach/Main, persönliche Mitteilung (1997)
- [50] Geibel R.: Knippers Metall-Chemie OH, Mülheim/Ruhr, persönliche Mitteilung (2002)
- [51] Midtgard U., Poulsen O. (Hrsg): Waste collection and recycling - Bioaerosol exposure and health proceedings. International Meeting 13-14 September 1996, Koge, Denmark. Ann. Agric. and Environ. Med. **4**, 21-26 (1997)

- 
- [52] Deininger C.: Untersuchungen zur mikrobiellen Luftbelastung in 32 Wertstoffsartieranlagen. Gefahrst. Reinhalt. Luft **58**, 113-123 (1998)
- [53] Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste, Wiley -VCH, Weinheim (1997)
- [54] Schulz M., Salthammer T.: Sensitive determination of airborne diisocyanates by HPLC: 4,4'-Diphenylmethane-diisocyanate (MDI). Fresenius J. Anal. Chem. **362**, 289-293 (1998)
- [55] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Auswirkungen neuer europäischer Richtlinien und Stand der Umsetzung abfallrechtlicher Projekte in Deutschland. Umwelt Nr. 4 / 2000, Sonderteil S. II
- [56] Burhenne E.: Thema Abfall im Deutschen Bundestag und in den Landesparlamenten - Marktwirtschaft und Abfallwirtschaft. Müll und Abfall Heft 5, 303-304 (2001)
- [57] Staack F.: Verkrampft zerstritten - Erfolglos streiten die Länder aus Eigeninteressen über Vollzugsfragen beim Abfallbegriff. Deswegen schert NRW jetzt aus. Entsorga heft 10, 16-18 (1998)
- [58] Verordnung zur Bestimmung des zentralen Trägers nach §11 des Hessischen Ausführungsgesetzes zum Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (Trägerbestimmungsverordnung) vom 12. Juni 1997 GVBI I S. 196
- [59] Landesverordnung über den Abfallentsorgungsplan des Landes Rheinland-Pfalz, Teilplan: Sonderabfallwirtschaft vom 22. August 1995, GVBI. S. 336, Teil B Abfallentsorgungsplan
- [60] Verband des Deutschen Chemikalien-Groß- und Aussenhandels e.V. (VCH): Abfallrechtliche Überlassungs- und Andienungspflichten. Kundeninformation Nr. 15, Oktober 1998
- [61] Unger G.: Gesellschaft industrieller und gewerblicher Kunststoffverpackungen mbH (RIGK), Wiesbaden, persönliche Mitteilung 2000
- [62] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen: Informationssystem für gefährliche/ umweltrelevante Stoffe (IGS). [zitiert 24.05.2002], erhältlich über Internet <http://www.lua.nrw.de/igs/igsframe.htm>
- [63] Mroß W. D., Hoffmann W.: Die Überwachung „besonders überwachungsbedürftiger“ Abfälle - Teil II Reicht die bundeseinheitlich geregelte Überwachung aus? Müll und Abfall Heft 2, 81-82 (2000)
- [64] Deutsche Forschungsgemeinschaft: Occupational Toxicants - Critical data evaluation for MAK-values and classification of carcinogens, Volume 14, Wiley-VCH, Weinheim 2000
- [65] Scientific Committee on Food, European Commission: Opinion on Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), expressed on 24 March 1999, SCF/CS/PM 3243 Final, 06.04.1999

- 
- [66] Berger U., Oehme M., Girardin L.: Quantification of derivatives of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and novolac glycidyl ether (NOGE) migrated from can coatings into tuna by HPLC/fluorescence and MS detection. *Fresenius J. Anal. Chem.* **369**, 115-123 (2001)
- [67] Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.): Bisphenol A (2,2-Bis-(4-hydroxy-phenyl)propan). BUA-Stoffbericht 203, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1997
- [68] Hormonally active agents in the environment / Committee on Hormonally Active Agents in the Environment, Board of Environmental Studies and Toxicology, Commission on Life Science, National Research Council. National Academic Press, Washington D.C. 1999
- [69] DIN 16945 Reaktionsharze, Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen - Prüfverfahren, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, März 1989
- [70] Fuhrmann U.: Epoxidharze (EP). *Kunststoffe* **85**, 1630-1632 (1995)
- [71] Zahir S. A., Hubler E., Baumann D., Haug T., Meier K.: Epoxidharze in der Elektrotechnik und der Elektronik. in: *Polymere*, Schaumburg H. (Hrsg.), Teubner Verlag, Stuttgart 1997
- [72] Statistisches Jahrbuch 1997 für die Bundesrepublik Deutschland, Statistisches Bundesamt (Hrsg.), Metzler-Poeschel Verlag, Stuttgart 1997
- [73] Statistisches Jahrbuch 2001 für die Bundesrepublik Deutschland, Statistisches Bundesamt (Hrsg.), Metzler-Poeschel Verlag, Stuttgart 2001
- [74] Potter W. G.: *Epoxide Resins*. Butterworth & Co., London 1970
- [75] Elias H.-G.: *An introduction to polymer science*. VCH, Weinheim 1997
- [76] *Resins for surface coatings Vol. II*. Oldring P., Hayward G. (eds.), 2<sup>nd</sup> edition, SITA-Technology, London 1987
- [77] International Coatings Ltd, Gateshead (UK): Material Safety Data Sheet EPA490 - I'Zone 1000 GL.Flake Grey Base, Version No. 7, 01.07.1998
- [78] International Coatings Ltd., Gateshead (UK): Material Safety Data Sheet THA354 - Interline 910 Base, Version No. 3, 10.03.1999
- [79] Giftliste, Version 12/2001, Stand 28. Anpassung der Richtlinie 76/548/EWG, ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg
- [80] Phenol-Derivate. *Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 18, Verlag Chemie, Weinheim 1997
- [81] Jung F.: International Platt-Lacke GmbH, Bochum, persönliche Mitteilung 2000
- [82] BKH Consulting Engineers, Delft (NL), TNO Nutrition and Food Research, Zeist (NL): Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption - preparation of a candidate list of substances as basis for

- 
- priority setting. Final Report to European Commission DG ENV, 10. November 2000 (MO355008/1786Q/10/11/00)
- [83] Risk & Policy Analysts: Nonylphenol Risk Reduction Strategy. Final Report for the Department of the Environment, Transport and the Regions, September 2000
- [84] Commission Recommendation of 7 November 2001 on the results of of the risk evaluation and the risk reduction strategies for the substance acrylaldehyde; dimethyl sulphate; nonylphenol phenol, 44-nonyl-, branched; *tert*-butyl methyl ether (2001/838/EC). OJ L 319/30, 4.12.2001
- [85] International Coatings Ltd., Gateshead (UK): Material Safety Data Sheet EPA257 INTERPLUS H{RDARE, Version No. 9, 16.05.1997
- [86] Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone - Stoffe, die im Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken. Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament, Brüssel, 17.12.1999, KOM(1999)706 endgültig
- [87] Navas J. M., Segner H.: Antiestrogenic activity of anthropogenic and natural chemicals. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **5**, 75-82 (1998)
- [88] Bennetau-Pelissero C., Latonnel K., Séqueira A., Lamothe V.: Phytoestrogens, endocrine disruptors from food. *Analisis* **28**, 763-775 (2000)
- [89] White R., Jobling S., Hoare S. A., Sumpter J. P., Parker M. G.: Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology* **135**, 175-182 (1994)
- [90] Tyler C. R., Routledge E. J.: Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment - Oestrogenic effects in fish in English rivers with evidence of their causation. *Pure & Appl. Chem.* **70**, 1795-1840 (1998)
- [91] Nilsson R.: Endocrine modulators in the food chain and environment. *Toxicol. Pathol.* **28**, 420-431 (2000)
- [92] Nakahshi K., Matsuda H., Mori T.: Vitamin A insufficiency accelerates the decrease in the number of sperm induced by an environmental disruptor, bisphenol A, in neonatal mice. *Zool. Sci.* **18**, 819-821 (2001)
- [93] Nagel S. C., vom Saal F. S., Thayer K. A., Dhar M. G., Boehler M., Welshons W. V.: Relative binding affinity-serum modified access (RBA-SMA) assay predicts the relative *in vivo* bioactivity of the xenoestrogens bisphenol A and octylphenol. *Environ. Health Perspect.* **105**, 70-76 (1997)
- [94] Colerangle J. B., Roy D.: Profound effects of the weak environmental estrogen-like chemical bisphenol A on the growth of mammary gland of noble rats. *J. Steroid Biochem. Molec. Biol.* **60**, 153-160 (1997)

- 
- [95] Hossaini A., Dalgaard M., Vinggaard A. M., Frandsen H., Larsen J.-J.: In utero reproductive study in rats exposed to nonylphenol. *Reprod. Toxicol.* **15**, 537-543 (2001)
- [96] Lee P.-C., Lee W.: *In vivo* estrogenic action of nonylphenol in immature female rats. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **57**, 341-348 (1996)
- [97] Hughes P. J., McLellan H., Lowes D. A., Zafar Khan S., Bilmen J. G., Tovey S. C., Godfrey R. E., Michell R. H., Kirk C. J., Michelangeli F.: Estrogenic alkylphenols induce cell death by inhibiting testis endoplasmatic reticulum  $Ca^{2+}$ -pumps. *Biochem. Biophys. Res. Co.* **277**, 568-574 (2000)
- [98] Combes R.: Endocrine disruptors: A critical review of in vitro and in vivo testing strategies for assessing their toxic hazards to humans. *ATLA* **28**, 81-118 (2000)
- [99] Rodgers-Gray T. P., Jobling S., Kelly C., Morris S., Brighty G., Waldock M. J., Sumpter J. P., Tyler C.: Exposure of juvenile roach (*Rutilus rutilus*) to treated sewage effluent induces dose-dependent and persistent disruption in gonadal duct development. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 462-470 (2001)
- [100] Nolan M., Jobling S., Brighty G., Sumpter J. P., Tyler C. R.: A histological description of intersexuality in the roach. *J. Fish. Biol.* **58**, 160-176 (2001)
- [101] van Aerle R., Nolan M., Jobling S., Christiansen L. B., Sumpter J. P., Tyler C. R.: Sexual disruption in a second species of wild cyprinid fish (The Gudgeon, *Gobio gobio*) in United Kingdom freshwaters. *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, 2841-2847 (2001)
- [102] Harris C. A., Santos E. M., Janbakhsh A., Pottinger T. G., Tyler C. R., Sumpter J. P.: Nonylphenol affects gonadotropin levels in the pituitary gland and plasma of female rainbow trout. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2909-2916 (2001)
- [103] Sheahan, D. A., Brighty G., C., Daniel M., Jobling S., Harries J. E., Hurst M. R., Kennedy J., Kirby S. J., Morris S., Routledge E. J., Sumpter J. P., Waldock M. J.: Reduction in the estrogenic activity of a treated sewage effluent discharge to an English river as a result of a decrease in the concentration of industrially derived surfactants. *Environ. Toxicol. Chem.* **21**, 515-519 (2002)
- [104] Kwak H.-I., Bae M.-O., Lee M.-H., Lee Y.-S., Lee B.-J., Kang K.-S., Chae C.-H., Sung H.-J., Shin J.-S., Kim J.-H., Mar W.-C., Sheen Y.-Y., Cho M.-H.: Effects of nonylphenol, bisphenol A, and their mixture on the viviparous swordtail fish (*Xiphophorus helleri*). *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, 787-795 (2001)
- [105] Holcombe G. W., Phipps G. L., Knuth M. L., Felhaber T.: The acute toxicity of selected substituted benzenes and benzoic acid esters to fathead minnows *Pimephales promelas*. *Environ. Pollut.* **35**, 367-381 (1997)

- 
- [106] Jontofsohn M., Stoffels M., Hartmann A., Pfister G., Jüttner I., Severin-Edmair G., Schramm K.-W., Schloter M.: Influence of nonylphenol on the microbial community of lake sediments in microcosms. *Sci. Total. Environ.* **285**, 3-10 (2002)
- [107] Tanaka Y., Nakanashi J.: Life history elasticity and the population-level effect of p-nonylphenol on *Daphnia galeata*. *Ecol. Res.* **16**, 41-84 (2001)
- [108] NG L.-K.: Separation and analysis of ethylenediamines as their *tert.*-butyldimethylsilyl derivatives by gas-liquid chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr.* **314**, 455-461 (1984)
- [109] Fuchslueger U., Rissler K., Grether H.-J., Grasserbauer M.: High-performance liquid chromatography-atmospheric pressure negative chemical ionisation-mass spectrometry of 2,4-dinitrophenyl derivatives of amines. *Fresenius J. Anal. Chem.* **356**, 495-499 (1996)
- [110] Simal Gándara J., López Mahiá P., Paseiro Losada P., Simal Lozano J., Paz Abuin S.: Overall migration and specific migration of bisphenol A diglycidyl ether monomer and m-xylylenediamine hardener from an optimized epoxy-amine formulation into water-based food simulants. *Food Addit. Contam.* **10**, 555-565 (1993)
- [111] Paseiro Losada P., Simal Gándara J., Sanmartin-Fenollera P., Pérez-Lamela, López-Fabal F.: m-Xylylenediamine determination in the official EU aqueous food simulants. *J. Chromatogr. Sci.* **36**, 554-560 (1998)
- [112] Krishnan A. V., Stathis P., Permuth S. F., Tokes L., Feldman D.: Bisphenol-A: An estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology* **132**, 2279-2286 (1993)
- [113] Sajiki J., Takahashi K., Yonekubo J.: Sensitive method for the determination of bisphenol-A in serum using two systems of high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B* **736**, 255-261 (1991)
- [114] Nonylphenol. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.), BUA-Stoffbericht 13, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1988
- [115] Dr. Theodor Schuchardt & Co, Hohenbrunn: Sicherheitsdatenblatt 820250 - 4-tert-Butylphenol zur Synthese, Version 29.11.1999
- [116] Anhang, Nr.8 und Nr. 9 in „Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen - 4. BImSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. März 1997, BGBl. I, S. 504, zuletzt geändert am 27. Juli 2001 BGBl. I, S. 1950
- [117] Sheahan D. A., Brighty G. C., Daniel M., Kirby S. J., Hurst M. R., Kennedy J., Morris S., Routledge E. J., Sumpter J. P., Waldock M. J.: Estrogenic activity measured in a sewage

- treatment works treating industrial inputs containing high concentrations of alkylphenolic compounds - a case study. *Environ. Toxicol. Chem.* **21** 504-514 (2002)
- [118] Thiele B., Günther K., Schwuger M. J.: Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behaviour. *Chem. Rev.* **97**, 3247-3272 (1997)
- [119] Li D., Park J., Oh J.-R.: Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination. *Anal. Chem.* **73**, 3089-3095 (2001)
- [120] Tsuda T., Suga K., Kaneda E., Ohsuga M.: Determination of 4-nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate and other alkylphenols in fish and shellfish by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Chromatogr. B* **746**, 305-309 (2000)
- [121] Sun Y., Wada M., Kuroda N., Hirayama K., Nakazawa H., Nakashima K.: Simultaneous determination of phenolic xenoestrogens by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Sci.* **17**, 697-702 (2001)
- [122] Landzettel W. J., Hargis K. J., Cabot J. B., Adkins K. L., Strein T. G., Veening H., Becker H.-D.: High-performance liquid chromatographic separation and detection of phenols using 2-(9-anthrylethyl) chloroformate as a fluorophoric derivatizing reagent. *J. Chromatogr. A* **718**, 45-51 (1995)
- [123] Motoyama A., Suzuki A., Shiota O., Namba R.: Direct determination of bisphenol A and nonylphenol in river water by column-switching semi-microcolumn liquid chromatography/electrospray mass spectrometry. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **13**, 2204-2208 (1999)
- [124] Castillo M., Alpendurada M. F., Barceló D.: Characterization of organic pollutants in industrial effluents using liquid chromatography - atmospheric pressure chemical ionization - mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **32**, 1100-1110 (1997)
- [125] Petrovic M., Barceló D.: Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* **72**, 4560-4567 (2000)
- [126] Gundersen J.: Separation of isomers of nonylphenol and selected nonylphenol polyethoxylates by high-performance liquid chromatography on a graphitic carbon column. *J. Chromatogr. A* **914**, 161-166 (2001)
- [127] Thiele B., Günther K., Schwuger M. J.: Trace analysis of surfactants in environmental matrices. *Tenside Surf. Det.* **36**, 8-17 (1999)
- [128] Kuch H. M., Ballschmiter K.: Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3201-3206 (2001)



- 
- [129] Bester K., Theobald N., Schröder H. F.: Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. *Chemosphere* **45**, 817-826 (2001)
- [130] Heemken O. P., Reincke H., Stachel B., Theobald N.: The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere* **45**, 245-259 (2001)
- [131] Bolz U., Hagenmaier H., Körner W.: Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. *Environ. Pollut.* **115**, 291-301 (2001)
- [132] Yamamoto T., Yasuhara A., Shiraishi H., Nakasugi O.: Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* **42**, 415-418 (2001)
- [133] di Corcia A., Samperi R., Marcomini A.: Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 850-858 (1994)
- [134] Ferguson P. L., Iden C. R., Brownawell B. J.: Analysis of alkylphenol ethoxylate metabolites in the aquatic environment using liquid chromatography - electrospray mass spectrometry. *Anal. Chem.* **72**, 4322-4330 (2000)
- [135] Bester K., Bordin G., Rodriguez A., Schimmel H., Pauwels J., VanVyncht G.: How to overcome matrix effects in the determination of pesticides in fruit by HPLC-ESI-MS-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 550-555 (2001)
- [136] Castillo M., Barceló D.: Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods following by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta* **426**, 253-264 (2001)
- [137] Husek P.: Review - Chloroformates in gas chromatography as general purpose derivatizing agents. *J. Chromatogr. B* **717**, 57-91 (1998)
- [138] Ding W.-H., Wu C.-Y.: Determination of estrogenic nonylphenol and bisphenol A in river water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chin. Chem. Soc.* **47**, 1155-1160 (2000)
- [139] Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Angelino S., Vincenti M.: Ultratrace determination of highly hydrophilic compounds by 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl chloroformate-mediated derivatization directly in water. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **10**, 1328-1336 (1999)
- [140] Brock J. W., Yoshimura Y, Barr J. R., Maggio V. L., Graiser S. R., Nakazawa H., Needham L. L.: Measurement of bisphenol A levels in human urine. *J. Expo. Anal. Env. Epid.* **11**, 323-328 (2001)

- 
- [141] Helaleh M. I. H., Fujii S., Korenaga T.: Column silylation method for determining endocrine disruptors from environmental water samples by solid phase micro-extraction. *Talanta* **54**, 1039-1047 (2001)
- [142] Fukazawa H., Hoshino K., Shiozawa T., Matsushita H., Terao Y.: Identification and quantification of chlorinated bisphenol A in wastewater from wastepaper recycling plants. *Chemosphere* **44**, 973-979 (2001)
- [143] Mol H. G. J., Sunarto S., Steijger O. M.: determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N-(tert.-butyldimethyltrifluoroacetamid) using gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* **879**, 97-112 (2000)
- [144] Ishida Y., Wakamatsu S., Yokoi H., Ohtani H., Tsuge S.: Compositional analysis of polyunsaturated fatty acid oil by one-step thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of trimethylsulfonium hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **49**, 367-376 (1999)
- [145] Meierhenrich U., Thiemann W. H. P., Rosenbauer H.: Pyrolytic methylation assisted enantioseparation of chiral hydroxycarboxylic acids. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **60**, 13-26 (2001)
- [146] Vosman K., Klein E., Weber N.: S-methyl derivatives from thiol compounds by the pyrolytic reaction with trimethylsulfonium hydroxide. *Lipids* **33**, 1037-1041 (1998)
- [147] Nolte J., Krüger R.: Direct methylation at the surface of Carboxypack B - Part II: Determination of phenoxyacetic acid herbicides. *Fresenius J. Anal. Chem.* **365**, 610-614 (1999)
- [148] Zapf A., Stan H.-J.: GC analysis of organic acids and phenols using on-line methylation with trimethylsulfonium hydroxide and PTV solvent split large volume injection. *J. High. Resol. Chromatogr.* **22**, 83-88 (1999)
- [149] Kuck D.: Mass spectrometry of alkylbenzenes and related compounds. Part I. Gas-phase ion chemistry of alkylbenzene radical cations. *Mass Spectrom. Rev.* **9**, 187-233 (1990)
- [150] Hao C., Croley T. R., March R. E., Koenig B. G., metcalfe C. D.: Mass spectrometric study of persistent acid metabolites of nonylphenol ethoxylate surfactants. *J. Mass Spectrom.* **35**, 818-830 (2000)
- [151] Ahel M., Conrad T., Giger W.: Persistent organic chemicals in sewage effluents. 3. Determinations of nonylphenoxy carboxylic acids by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 697-703 (1987)
- [152] Pörschmann J., Plugge J., Toth R.: In situ derivatisation using pressurized liquid extraction to determine phenols, sterols and carboxylic acids in environmental samples and microbial biomasses. *J. Chromatogr. A* **909**, 95-109 (2001)

- 
- [153] Kolpin D., Furlong E. D., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B., Buxton H. T.: Pharmaceuticals, hormones, and other wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1202-1211 (2002)
- [154] Rudel R. A., Melly S. J., Geno P. G., Sun G., Brody J. G.: Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 861-869 (1998)
- [155] Mackay L. G., Croft M. Y., Selby D. S., Wells R. J.: Determination of nonylphenol and octylphenol ethoxylates in effluent by liquid chromatography with fluorescence detection. *J. AOAC. Int.* **80**, 401-407 (1997)
- [156] Pedersen S., Lindholm C.: Quantification of the xenoestrogens 4-*tert*-octylphenol and bisphenol A in water and in fish tissue based on microwave assisted extraction, solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **864**, 17-24 (1999)
- [157] Kvistad A. M., Lundanes E., Greibrokk T.: Determination of alkylphenols in water samples by solid-phase extraction on to Poly(styrene-divinylbenzene) and quantification by liquid chromatography with UV-Detection. *Chromatographia* **48**, 707-713 (1998)
- [158] Bolz U., Körner W., Hagenmaier H.: Development and validation of a GC/MS method for determination of phenolic xenoestrogens in aquatic samples. *Chemosphere* **40**, 929-935 (2000)
- [159] Castillo M., Alonso M. C., Riu J., Barceló D.: Identification of polar, ionic, and highly water soluble organic pollutants in untreated industrial wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1300-1306 (1999)
- [160] Hübschmann H. J.: *Handbuch der GC/MS - Grundlagen und Anwendungen*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996
- [161] Yasuhara A., Shiraishi H., Nishikawa M., Yamamoto T., Nakasugi O., Okumura T., Kenmotsu K., Fukui H., Nagase M., Kawagoshi Y.: Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites. *Waste Manage. Res.* **17**, 186-197 (1999)
- [162] Vilchez J. L., Zafra A., González-Casado A., Hontoria E., del Olmo M.: Determination of trace amounts of bisphenol F, bisphenol A and their diglycidyl ethers in wastewater by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **431**, 31-40 (2001)
- [163] Jobst H.: Bestimmung von isomeren 4-Nonylphenolen in Böden. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **328**, 644-647 (1987)
- [164] Furtmann K.: Phthalates in surface water - a method for routine trace level analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* **348**, 291-296 (1994)
- [165] Furtmann K.: Phthalate analysis as a tool for environmental assessment. *Analytical Methods and Instrumentation* **5**, 254-265 (1995)

- 
- [166] Xcalibur Version 1.1 (1999), Fa. ThermoQuest Finnigan, San Jose, USA
- [167] Rudel R. A., Brody J. G., Spengler J. D., Vallarino J., Geno P. W., Sun G., Yau A.: Identification of selected hormonally active agents and animal mammary carcinogens in commercial and residential air and dust samples. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **51**, 499-513 (2001)
- [168] Butte W., Hoffmann W., Hostrup O., Schmidt A., Walker G.: Endokrin wirksame Substanzen im Hausstaub: Ergebnisse eines repräsentativen Monitorings. *Gefahrst. Reinhalt. Luft* **61**,19-23 (2001)
- [169] Soto A. M., Justicia H., Wray J. W., Sonnenschein C.: *p*-Nonyl-Phenol: An estrogenic xenobiotic released from modified polystyrene. *Environ. Health Perspect.* **92**, 167-173 (1991)
- [170] Peschel H.-P.: Untersuchungen an biostatistischen Kühlschmierstoffen - Aldehyde und Carbonsäuren als Metabolite des mikrobiellen Abbaus. Dissertation, Universität Dortmund, 1997
- [171] Castillo M., Barceló D.: Identification of polar toxicants in industrial wastewaters using toxicity-based fractionation with liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* **71**, 3769-3776 (1999)
- [172] Körner W., Bolz U., Sussmuth W., Hiller G., Schuller W., Hanf V., Hagenmaier H.: Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* **40**, 1131-1142 (2000)
- [173] Emschergenossenschaft: Geschäftsbericht 2000/2001, Essen, November 2001
- [174] Giger W., Brunner P. H., Schaffner C.: Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science* **225**, 623-625 (1994)
- [175] Schröder F.: Tracing of surfactants in the biological wastewater treatment process and the identification of their metabolites by flow injection-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry and -tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **926**, 127-150 (2001)
- [176] Rodgers-Gray T. P., Jobling S., Morris S., Kelly C., Kirby S., Janbakhsh A., Harries J. E., Waldock M. J., Sumpter J. P., Tyler C. R.: Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. *Environ. Sci. Technol.* **34** 1521-1528 (2000)
- [177] Sickerling J., Mann S.: Kriterien zur abfallrechtlichen Einstufung von gebrauchten Industrieverpackungen - Machbarkeitsstudie zur Rückführung industrieller Gefahrstoffverpackungen im Rahmen gesetzlicher Verpflichtungen. INFU, Universität Dortmund (1998)

- 
- [178] Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen: Anforderungsprofil für Anlagen zur Lagerung oder Behandlung von Autowracks (Anlagen gemäß Nr. 8.9 des Anhangs der 4. BImSchV). Erlaß vom 10.07.1995
- [179] European Commission Directorate C: First report on the harmonisation of risk assessment procedures Part 2: Appendices 26-27 October 2000. published on internet 20.12.2000
- [180] Richtlinie 93/67/EWG der Kommission vom 20. Juli 1993 zur Festlegung von Grundsätzen für die Bewertung der Risiken für Mensch und Umwelt von gemäß der Richtlinie 67/548/EWG des Rates notifizierten Stoffen. ABI. EG L 227, 8.9.1993
- [181] Technical Guidance Document in support of the Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and the Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances, Parts I-IV. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1996
- [182] Schwartz S., Berding V., Trapp S., Matthies M.: Quality criteria for environmental risk assessment software. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **5**, 217-222 (1998)
- [183] European Commission (DG Health and Consumer Protection), Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE): Exposure data in risk assessment of organic chemicals. Final report, 25<sup>th</sup> CSTEE plenary meeting, Brussels, 20.07.2001, C2/JCD/cszeoop/EXPAssess20072001/D(01)
- [184] Ahlers J., Beulshausen T., Bigalke T., Eggers H.-H., Gies A., Greiner P., Henseling K.-O., Mehlhorn B., Merkel H., Paulini I., Steinhäuser K., Stolzenberg H.-C., Vormann K., Wiandt S.: Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalie: Teil I: Neue Strategien zur ökologischen Risikobewertung und zum Risikomanagement von Stoffen. UBA Texte **30**, S 1-42 (2001)
- [185] European Commission (DG Health and Consumer Protection), Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE): Opinion on the results of the risk assessment of: Bisphenol A environmental part. 32<sup>nd</sup> CSTEE plenary meeting, Brussels, 22.06.2002, C2/AST/csteeop/Bisph A ENV22062002/D(02)
- [186] European Union risk assessment report 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. European Chemicals Bureau, Ispra (It), July 2002
- [187] European Commission (DG Health and Consumer Protection), Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE): Opinion on the results of the risk assessment of: Bisphenol A human health part. 31<sup>th</sup> CSTEE plenary meeting, Brussels, 22.05.2002, C2/AST/csteeop/Bisph A HH22052002/D(02)

- 
- [188] Yokota K., Takeshita T., Morimoto K.: Prevention of occupational allergy caused by exposure to acid anhydrides. *Industrial Health* **37**, 281-288 (1999)
- [189] Körner W., Bolz U., Süßmuth W., Hiller G., Schuller W., Hanf V., Hagenmaier H.: Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* **40**, 1131-1142 (2000)
- [190] European Commission (DG Health and Consumer Protection), Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE): Opinion on the results of the risk assessment of: Bisphenol A human health part. 31th CSTEE plenary meeting, Brussels, 22.05.2002, C2/AST/csteeop/Bisph A HH22052002/D(02)
- [191] United Kingdom Environmental Agency, Chemicals Assessment Section: Risk Assessment of Bisphenol A, Draft Version, Wallingford (UK), February 2002
- [192] Ahel M., McEvoy J., Giger W.: Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environ. Pollut* **79**, 243-248 (1993)
- [193] Rauscher, Voigt, Wilke, Wilke: *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*. 5 Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1972