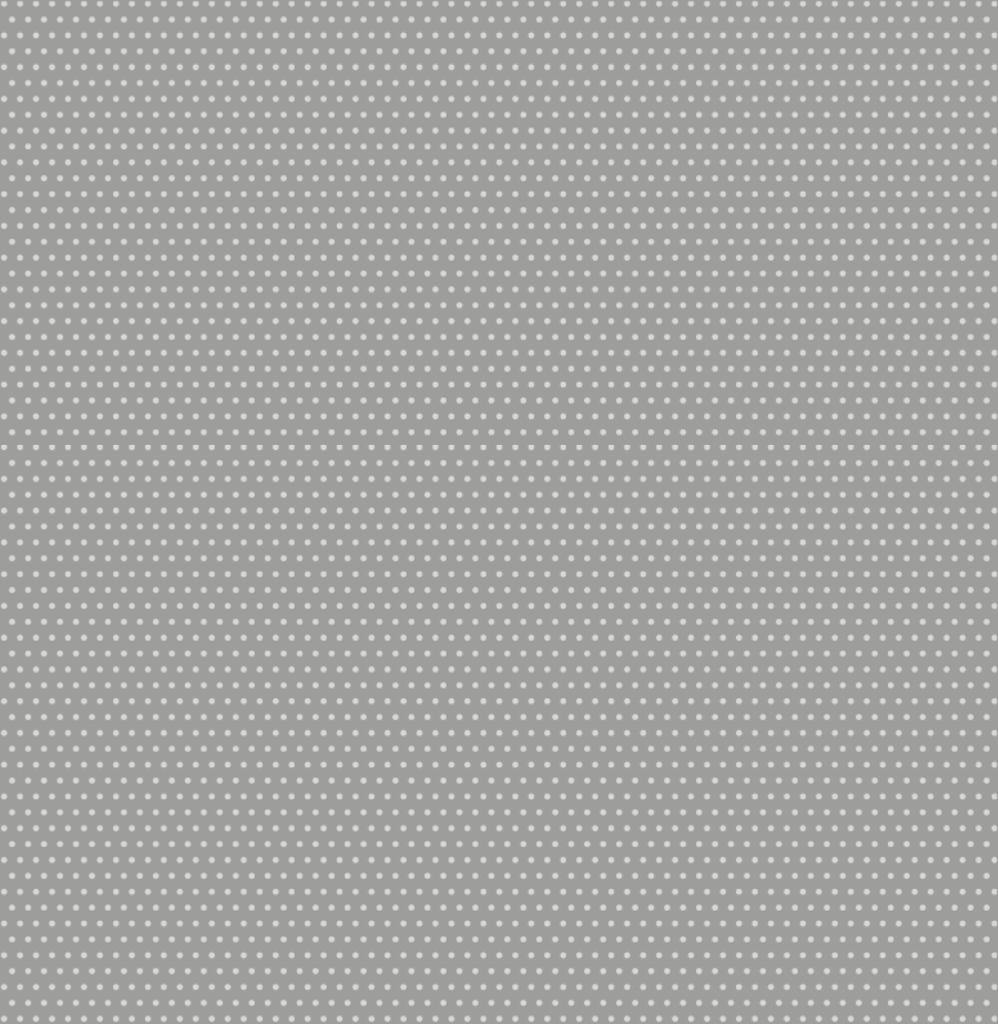


3/2011

IFA-Report



Literaturstudie zur Toxizität von
Papierinhaltsstoffen und von Papierstaub



Verfasser: Angela Möller
Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)
Alte Heerstr. 111
53757 Sankt Augustin
Tel.: 02241 231-02
Fax: +49 2241 231-2234
Internet: www.dguv.de/ifa

Redaktion: Zentralbereich des Instituts für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

Herausgeber: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV)
Mittelstr. 51
10117 Berlin
– April 2011 –

ISBN: 978-3-88383-871-7

ISSN: 2190-7994

Literaturstudie zur Toxizität von Papierinhaltsstoffen und von Papierstaub

Kurzfassung

Die Literaturübersicht behandelt verschiedene Aspekte zum Thema Papier und Papierstaub. Neben Informationen zur Zusammensetzung von Papier und Toxizität von Papierinhaltsstoffen enthält der Report Angaben zu papierbezogenen Regelungen und Empfehlungen. Berücksichtigt werden auch neuere Erkenntnisse zur Bedeutung des Kopierpapiers bei Partikelemissionen von Druckern und Kopierern. Der publizierte Kenntnisstand zu gesundheitlichen Gefährdungen durch Büropapier und Papierstaub wurde recherchiert. Hierbei konnten vereinzelt epidemiologische Untersuchungen ermittelt werden, in denen Zusammenhänge zwischen Papierstaubexpositionen bei Büroangestellten und Beschwerden wie Reizungen der Atemwege, allgemeinen Symptomen (wie Sick-Building-Syndrom-ähnlichen Symptomen) oder Rhinitis und Asthma beschrieben wurden. Diese Studien erlauben aufgrund ihres Designs jedoch keine klare Herleitung von wissenschaftlich nachvollziehbaren Kausalitäten. Hohe Papierstaubbelastungen, wie sie in „Soft-tissue“-Papierfabriken auftraten, wurden mit erhöhten Prävalenzen von Atemwegssymptomen assoziiert, und teilweise wurden Einschränkungen der Lungenfunktion gemessen.

Literature survey on the toxicity of the constituents of paper and paper dust

Abstract

The literature survey covers various aspects of paper and paper dust. The report includes information on the composition of paper and the toxicity of its constituents, and also on regulations and recommendations concerning paper. Consideration has also been given to more recent findings concerning the relevance of photocopy paper to particle emissions from printers and photocopiers. The published knowledge on health hazards presented by office paper and paper dust was surveyed. The survey identified a small number of epidemiological studies in which a relationship was described between exposure of office workers to paper dust and complaints such as irritation of the airways, general symptoms (symptoms similar to those related to sick building syndrome), rhinitis and asthma. Owing to their design, however, these studies do not enable scientifically verifiable causality to be established between the two. Exposure to high levels of paper dust, as occurred in plants producing soft tissues, was associated with an elevated prevalence of airway-related symptoms, and impaired pulmonary function was measured in some cases.

Examen de la littérature scientifique sur la toxicité de substances dont le papier est constitué ainsi que de la bourre de papier

Résumé

Cet aperçu de la littérature scientifique traite de différents aspects relatifs au thème papier et bourre de papier. Le compte rendu contient non seulement des informations sur les substances entrant dans la composition du papier et leur toxicité, mais aussi des indications sur des réglementations et des recommandations ayant trait au papier. Des connaissances récentes sur le rôle joué par le papier pour photocopies dans les émissions de particules d'imprimantes et de photocopieuses sont également prises en considération. Les publications traitant des risques pour la santé résultant du papier de bureau et de la bourre de papier ont fait l'objet de recherches, et l'on a trouvé quelques études épidémiologiques dans lesquelles des corrélations entre des expositions d'employés de bureau à de la bourre de papier et certains troubles (tels que des irritations des voies respiratoires), des symptômes généraux (tels que ceux analogues au « sick building syndrome ») ou des rhinites et de l'asthme sont décrites. Du fait de la manière dont elles ont été conçues, ces études ne permettent cependant pas d'établir de façon irréfutable des causalités prouvées scientifiquement. Des concentrations élevées de bourre de papier dans l'atmosphère, telles que celles qui sont survenues dans des papeteries où l'on fabrique des mouchoirs en papier, ont été associées à des prévalences supérieures à la normale de symptômes des voies respiratoires, et des diminutions de la fonction pulmonaire ont été mesurées chez certaines personnes.

Investigación bibliográfica sobre la toxicidad de los componentes del papel y del polvo de papel

Resumen

La investigación bibliográfica trata diferentes aspectos sobre el tema del papel y del polvo de papel. Además de la información relativa a la composición del papel y a la toxicidad de sus componentes el informe contiene datos sobre regulaciones y recomendaciones relacionadas con esta sustancia. También se tienen en cuenta los nuevos conocimientos sobre la importancia del papel para copias en lo que respecta a las emisiones de partículas producidas por impresoras y fotocopiadoras. Se han investigado los niveles de conocimientos publicados acerca de los peligros para la salud que supone el papel de oficina y el polvo de papel. En la investigación se han evaluado averiguaciones epidemiológicas aisladas en las que se han puesto de manifiesto conexiones entre las exposiciones al polvo de papel y molestias tales como irritaciones de las vías respiratorias, sintomatología generalizada (similar al síndrome del edificio enfermo), rinitis y asma. No obstante, la manera en que están diseñados estos estudios no permite deducir con claridad ninguna conexión científica lógica. Los elevados niveles de polvo de papel que existen, por ejemplo, en las fábricas de producción de pañuelos de papel se han asociado en gran medida a síntomas en las vías respiratorias, detectándose en menor medida limitaciones en la función pulmonar.

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkung	9
2	Zusammenfassung	11
3	Bestandteile von Papier	13
3.1	Zellstoff/Holzstoff	13
3.2	Papieradditive und Prozesshilfsmittel	13
3.3	Spezialfall Recyclingpapier	16
4	Bewertungen, Einstufungen, Grenz- und Richtwerte	21
5	Papierbezogene Regulierungen und Empfehlungen	29
6	Chemische Zusammensetzung der beim Betrieb von Laserdruckern und Kopierern emittierten Partikel	35
7	Emissionen beim Erhitzen von Papier	37
8	Erkenntnisse zu gesundheitlichen Effekten beim Umgang mit (Büro)papier und Papierstaub	39
8.1	Erfahrungen beim Menschen	39
8.2	In-vitro-Versuche und tierexperimentelle Befunde mit Bezug zur inhalativen Toxizität von Cellulose	43
9	Fazit	47
10	Literatur	49

1 Vorbemerkung

In der jüngeren Vergangenheit kam es vereinzelt zu Besorgnissen im Hinblick auf mögliche Gesundheitsgefahren bei der Exposition gegenüber Papier bzw. dessen Staub in Büros, wie sie z. B. durch das Einatmen von Papierstaub bei der Aktenvernichtung entstehen können. Verunsicherungen lösten auch Berichte über mögliche Papierstaubemissionen beim Betrieb von Druckern und Kopierern aus. Im Rahmen einer Literaturstudie sollte daher eine allgemeine Übersicht zur Toxizität der Inhaltsstoffe von Frischfaser- und Recyclingpapier, zu papierbezogenen Regulierungen/Empfehlungen und zur Bedeutung des Kopierpapiers für ultrafeine Partikelemissionen aus Druckern und Kopierern zusammengestellt werden. Zudem wurden Erkenntnisse zu möglichen gesundheitlichen Effekten bei Expositionen gegenüber Papieren und deren Stäuben speziell bei Büroangestellten recherchiert und ausgewertet.

2 Zusammenfassung

Papier besteht im Wesentlichen aus Faserstoffen, die überwiegend aus Holz oder Altpapier stammen. Daneben werden bei der Papierherstellung diverse Hilfsstoffe eingesetzt, wie u. a. Füllstoffe, Leime, Leimfixiermittel, Farbstoffe, Retentionsmittel, Verfestiger, Streichmassen, Nassfestmittel und Komplexbildner. Bestimmte Papiersorten, wie kohlefreie Selbstdurchschreibepapiere, stellen im Hinblick auf ihre Inhaltsstoffe eine besonders komplex zusammengesetzte Produktgruppe dar.

In Recyclingpapieren können über das zur Papiererzeugung verwendete Altpapier (z. B. Kleberbestandteile und Druckfarben) möglicherweise Gefahrstoffe, wie primäre aromatische Amine, 4,4'-Bis-(dimethylamino)benzophenon, Phthalate, Benzophenon, Bisphenol A und Diisopropyl-naphthalin, eingetragen werden.

Unter allen Papiersorten stehen Lebensmittelkontaktpapiere im besonderen Fokus gesundheitsbezogener Betrachtungen. Für diese Papiere, die dem Geltungsbereich des Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuchs (LFGB) unterliegen, hat das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Beurteilungskriterien aufgestellt. Für Recyclingpapier und Fertigerzeugnisse aus Recyclingpapier, z. B. Recyclingpapier für den grafischen Bereich, gibt es ein Umweltzeichen (RAL-UZ 14), dessen Vergabekriterien gefahrstoffbezogene Beschränkungen berücksichtigen.

Neuere Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, dass sich die beim Betrieb von Laserdruckern und Kopierern emittierten ultrafeinen Partikel aus flüchtigen organischen Komponenten zusammensetzen. Dabei wurden Spuren anorganischer Komponenten entdeckt, die wahrscheinlich auf das calciumcarbonathaltige Druckerpapier sowie auf das Eisenoxid im Toner zurückzuführen waren. Die Untersuchungsergebnisse legen nahe, dass beim Erhitzen in der Fixiereinheit des Druckers Komponenten des Toners und des Papiers verdampfen, die dann in der Umgebungsluft zu ultrafeinen Aerosolteilchen kondensieren.

Die BGI 5018 (10/2007) „Gesundheit im Büro – Fragen und Antworten“ widmet sich u. a. der Frage „Kann Papier krank machen?“. Sie stellt fest, dass von üblichen unbeschichteten Papiersorten, die im Büro verwendet werden, keine Gesundheitsgefahren ausgehen. Obwohl Papier (besonders Recyclingpapiere) Hunderte verschiedene Stoffe enthält, führe Papierkontakt nach überwiegender Auffassung von arbeitsmedizinisch qualifizierten Dermatologen zu keiner allergischen Reaktion der Haut, da der flüchtige Kontakt im trockenen Milieu ein Eindringen möglicherweise sensibilisierender Substanzen (z. B. Kolophonium) in tiefere Hautschichten verhindere. Allergische Reaktionen wurden gelegentlich bei Selbstdurchschreibepapieren, bei denen die Farbteilchen in Mikrokapseln auf der Papierrückseite aufgebracht sind, vermutet. Welche Stoffe diese Reaktionen auslösen, sei nicht bekannt.

Nach Angaben des US-amerikanischen National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) kam es bei Expositionen gegenüber Selbstdurchschreibepapieren, zumindest im Falle bestimmter älterer Sorten, zu Reizungen der Haut, der Augen und des Atemtraktes sowie in Einzelfällen zu allergischen Kontaktdermatitiden.

In der wissenschaftlichen Literatur liegen vereinzelt epidemiologische Studien (Querschnittstudien, Fall-Kontroll-Studien) zu gesundheitlichen Beschwerden wie Reizungen der oberen Atemwege und allgemeinen Symptomen z. B. Kopfschmerzen und Müdigkeit (Sick-Building-Syndrom-ähnliche Symptomen) bzw. Rhinitis und Asthma nach Papierstaubexpositionen bei Büroangestellten vor, die jedoch aufgrund des Studiendesigns keine klare Herleitung von Kausalitäten erlauben.

Bei Arbeitern in Papierfabriken („Soft-tissue“-Papierfabriken), die gegenüber hohen Konzentrationen von Papierstaub exponiert waren, wurden in Querschnittsuntersuchungen im

Vergleich zu unbelasteten bzw. weniger belasteten Kontrollgruppen Hinweise auf erhöhte Prävalenzen subjektiver Atemwegsbeschwerden ermittelt. Ebenso wurden z. B. bei Staubgehalten $> 5 \text{ mg/m}^3$ und Beschäftigungsdauern > 10 Jahre Einschränkungen der Lungenfunktion beschrieben.

Tierexperimentelle Befunde zu Cellulosefasern, wie die Ergebnisse aus Intraperitonealtests, indizieren weitere Forschungsanstrengungen zur Untersuchung des toxischen Potenzials lungengängiger Cellulosefasern.

3 Bestandteile von Papier

Papier besteht im Wesentlichen aus Faserstoffen, die mittels chemischer oder mechanischer Verfahren als Frischfasern (Primärfasern) aus pflanzlichen Rohstoffen (hauptsächlich Holz) oder als Sekundärfasern durch die Aufbereitung von Altpapier erzeugt werden. Hilfsstoffe und spezielle Beschichtungen geben dem Papier auf den Verwendungszweck zugeschnittene Eigenschaften.

3.1 Zellstoff/Holzstoff

Ein wichtiger Rohstoff bei der Papierherstellung ist Zellstoff. Darunter versteht man das auf chemischem Wege aus pflanzlichen Rohstoffen gefertigte Fasermaterial, das hauptsächlich aus Cellulose besteht. Die wichtigsten Verfahren der Zellstoffherstellung sind das alkalische Sulfat- und das saure Sulfitverfahren. Die „Kittsubstanz“ des Holzes, das Lignin, das für das Vergilben von Papier verantwortlich ist, und andere nicht faserige Teile des Holzes werden in einem chemischen Aufschluss- und Kochvorgang fast vollständig beseitigt.

Da der Ligninlösevorgang nicht gleichmäßig abläuft, kann mit diesen relativ aggressiven Verfahren niemals 100 % des Lignins entfernt werden, ohne auch bereits den Zellstoff selbst stark zu schädigen. Aus diesem Grund entfernt man das restliche Lignin in nachfolgenden Bleichvorgängen z. B. mittels Ozon (oder auch nur reinem Sauerstoff). Daneben werden Fasern durch mechanische Prozesse wie Zerreiben aus dem Holzverbund herausgelöst (mechanische Gewinnung von Holzstoff, Primärfasern). Diese Fasern werden zur Herstellung von sogenannten holzhaltigen Papieren verwendet [1].

3.2 Papieradditive und Prozesshilfsmittel

Als nicht faserige Bestandteile geben diverse Hilfsstoffe und spezielle Beschichtungen dem Papier die gewünschten Eigenschaften. Chemische Papierhilfsmittel sind entweder Papieradditive, die als Bestandteile des fertigen Papiers vorgesehen sind, oder Prozesschemikalien, die sich in erster Linie günstig auf den Produktionsprozess auswirken und meistens nur in Spuren in das Papier übergehen. Hilfsstoffe für die Papierherstellung sind unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten z. B. Füllstoffe, Leime, Leimfixiermittel, Retentionsmittel, Verfestiger, Streichmassen, Nassfestmittel, Komplexbildner und Farbstoffe.

- **Füllstoffe** stellen den größten Anteil unter den Additiven im Papier (bis zu 35 % in manchen Papieren [2]). Füllstoffe lagern sich zwischen die Papierfasern ein, verdichten das Papier, glätten die Oberfläche und machen das Papier besser beschreib- und bedruckbar. Wichtige Füllstoffe sind z. B. Kreide, Marmor, gefälltes Calciumcarbonat und Kaolin [3]. Nach Köth [2] ist Calciumcarbonat in Westeuropa der wichtigste Vertreter unter den Füllstoffen. Kopierpapiere enthalten spezielle Füllstoffe, die den elektrischen Widerstand vergrößern, um eine gleichmäßige Tonerübertragung zu gewährleisten [4].
- **Stärke** nimmt unter den chemischen Additiven für die Herstellung und Veredelung von Papier eine wichtige Rolle ein. Sie ist sowohl für den Einsatz in der Masse als auch für Oberflächenanwendungen geeignet, außerdem wird sie als Bindemittel in Streichfarben verwendet. Neben den nativen Stärketypen (meistens Weizen-, Mais- oder Kartoffelstärke) gibt es zahlreiche Stärkederivate, die aus der natürlichen Stärke durch unterschiedliche chemische Reaktionen mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien hergestellt werden. Im Falle der gestrichenen Feinpapiere wird die Stärke sowohl als Massenstärke u. a. zu Verfestigungszwecken eingesetzt als auch zur Oberflächenleimung. Bei der Herstellung von Wellpappenrohpapieren wird sie in Mengen bis zu

40 kg/t Papier zur Verfestigung des Papiere eingesetzt, zudem werden unterschiedliche Stärken bei der Papierverarbeitung (Verklebung) von Wellpappenverpackungen verwendet [5].

- **Farbstoffe und Pigmente** werden dem Papier hinzugefügt, um es einzufärben. Farbstoffe durchdringen die Faser, Pigmente setzen sich dagegen lediglich in den Faserzwischenräumen ab [3]. Der Einsatz von **optischen Aufhellern** in der Papiererzeugung erlaubt es, den Gelbstich von Papieren in Richtung eines „blauen Weiß“ zu verschieben. Optische Aufheller sind von unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Dazu zählen Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure [6].
- **Dispergiermittel** für Füllstoffe und Streichfarbepigmente bestehen im Wesentlichen aus Polyacrylaten und Polyacrylsäuresalzen [5].
- **Leime** verringern die Saugfähigkeit des Papiers. Sie machen die Cellulose wasserabweisend und beeinflussen dadurch z. B. die Tonerfixierung auf Kopierpapier. Zu den Leimstoffen gehören z. B. wasserabweisende Harzseifen und Aluminiumverbindungen [3] sowie auch Polymere auf der Basis von Acrylaten oder Polyurethanen [7]. *Schabel* [5] erwähnt Leimungsmittel für den Oberflächenauftrag (meist Polymerleimungsmittel) und Leimungsmittel zum Einsatz in der Masse (Harzleim, Alkylketendimer, Alkenylbernsteinsäureanhydrid).

Aus toxikologischer Sicht ist der Leimstoff Kolophonium aufgrund seines hautsensibilisierenden Potenzials hervorzuheben. Kolophonium wird aus Baumharz oder durch Extraktion von Baumteilen und Wurzeln aus Koniferenarten gewonnen und ist ein komplexes Gemisch verschiedener Substanzen. Eine weitere Quelle für Kolophonium ist Tallöl (Tallharz), das bei der Zellstoffherstellung anfällt. Die Zusammensetzung des unbehandelten Kolophoniums variiert in Abhängigkeit von der botanischen und geografischen Herkunft, der Gewinnungsmethode und dem Ausmaß der Luftoxidation. Hauptbestandteile sind etwa 90 % unterschiedliche diterpenoide Harzsäuren, wie Abietin-, Laevopimar- oder Dehydroabietinsäure, sowie etwa 10 % einer Neutralstofffraktion aus Fettsäureestern. Kolophonium wird zur Verbesserung und Anpassung der technischen Eigenschaften durch vielfältige chemische Umsetzungen modifiziert: Während die nativen Bestandteile von Kolophonium ein relativ geringes allergenes Potenzial aufweisen, nimmt dies mit zunehmender Oxidation der Stoffe, z. B. durch Luftexposition, deutlich zu, wie verschiedene tierexperimentelle Studien zeigten. Ebenso können durch die o. g. Derivatisierung stärker allergen wirkende Substanzen entstehen [8].

- **Nassfestmittel** geben Papier auch in nassem Zustand eine gewisse mechanische Festigkeit. Beispielsweise reagieren wasserlösliche Polymere aus Polyaminen und Epichlorhydrin mit dem Papier, sodass sich Quervernetzungen zwischen den Fasern bilden, was den Papierfilz stabilisiert [3]. Zu dieser Stoffgruppe zählen auch Hilfsmittel, die Glyoxal enthalten [7]. Glyoxal ist in der Europäischen Union (EU) u. a. als hautsensibilisierend eingestuft.
- **Entwässerungs- und Retentionsmittel** helfen dabei, im Produktionsprozess eine schnelle Entwässerung bei gleichzeitiger hoher Rückhaltung der Feststoffe im Papiervlies auf dem Papiermaschinensieb zu erreichen. Zu diesen Mitteln zählen:
 - anorganische Verbindungen (z. B. Aluminiumsulfat, Polyaluminiumchlorid, Bentonite),
 - modifizierte Naturstoffe (z. B. kationisch modifizierte Stärke, Carboxymethylcellulose),
 - synthetische organische Polymere (z. B. Polyacrylamide, Polyethylenimine, Polydiallyldimethylammoniumchlorid (polyDADMAC), Polyvinylamine, Polyethylenoxide).

Retentionsmittel sind faseraffine Verbindungen. Für Polyacrylamide und Polyethylenimine, die am meisten eingesetzten organischen Polymere, wurden Untersuchungen zum Verbleib während des Papierherstellungsprozesses durchgeführt. Danach kann davon ausgegangen werden, dass diese Retentionsmittel zu mehr als 98 % im Papier verbleiben und weniger als 2 % in das Kreislaufwasser gelangen [5].

- **Fixiermittel** dienen zur Bekämpfung von Störstoffen, d. h. gelösten anionischen und kolloidalen Stoffen im Wasserkreislauf der Papierherstellung, die die Papierqualität und – durch die Bildung von Ablagerungen – den Maschinenlauf beeinträchtigen können. Neben Aluminiumsalzen werden kationische hochgeladene Polyelektrolyte auf unterschiedlicher chemischer Basis eingesetzt, die diese „Störstoffe“ an die Faser binden, sodass diese mit dem Papier ausgetragen werden [2].
- **Entschäumer/Entlüfter** wirken Beeinträchtigungen durch Luft und Schaum im Papierkreislauf entgegen. Entschäumer und Entlüfter sind u. a. substituierte Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen polaren Gruppen (-OH, -COOH, -SO₃H, -NR₂). Dabei handelt es sich hauptsächlich um höhere Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester und ihre Ethoxylate. Aufgrund ihrer geringen Faseraffinität gehen Entschäumer und Entlüfter zu einem großen Teil bei der Papierherstellung in die Wasserphase über [5]. Nonylphenoethoxylate unterliegen mittlerweile einem weitgehenden Verwendungsverbot, das in der EU-Richtlinie 76/769/EWG geregelt ist. Danach dürfen Nonylphenoethoxylate und das Abbauprodukt Nonylphenol nicht in Konzentrationen von 0,1 Massen-% oder mehr für bestimmte Zwecke in Verkehr gebracht oder als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen verwendet werden, z. B. für die Herstellung von Zellstoff und Papier.
- Als **Komplexbildner** für die Bleiche von Faserstoffen und im De-Inking-Prozess (De-Inking: Entfernen von Druckfarbe) von Altpapier werden häufig Komplexbildner aus der Gruppe der Polyaminocarbonsäuren – Diethylentriaminpentaacetat (DTPA) und Ethylen-diamintetraacetat (EDTA) – eingesetzt, um Bleichmittel zersetzende Schwermetallionen zu maskieren. Die Komplexbildner gehen aufgrund ihrer geringen Faseraffinität nahezu vollständig in die Wasserphase über [5].
- **Biozide (z. B. Schleimbekämpfungsmittel)**

Durch Mikroorganismen kann es zu Störungen in der Produktion, aber auch zu Qualitätsproblemen der Produkte kommen. Um Mikroorganismen in den Wasserkreisläufen der Papiermaschine zu bekämpfen, setzen zahlreiche Papierfabriken neben anderen verfahrenstechnischen Maßnahmen Biozide ein. Als Gruppen oxidierender Biozide in der Frischwasserbehandlung bei der Papierproduktion werden chlorbasierte (Natriumhypochlorit, Natriumhypochlorit/Dispergatorsysteme, Chlorgas, Chlordioxid), chlor-/brombasierte (Ammoniumbromid/Natriumhypochlorit, Natriumbromid/Natriumhypochlorit), Hydantoine (z. B. BCDMH: 1-Bromo-3-chloro-5,5-dimethylhydantoin) sowie Peroxyessigsäure und Wasserstoffperoxid eingesetzt [9]. Eine andere Quelle [10] listet als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie sulfoorganische, bromorganische oder stickstofforganische Verbindungen wie Dithiocarbamate, Thiazolinone, Bromhydroxyacetophenone, Dithiocyanate etc. auf. *Kleemann* [11] benennt als gebräuchliche Biozide bei der Herstellung von Verpackungspapieren u. a. 2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid (DBNPA), 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (BNPD), Methylendithiocyanat, Natrium-N,N-dimethyldithiocarbamat bzw. Di-Natrium-N,N-ethylenbisdithiocarbamat, Isothiazolone z. B. 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, quarternäre Ammoniumverbindungen (Quats), 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT), 3,5-Dimethylperhydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (Dazomet), Bromhydroxyacetophenon (BHAP), Glutardialdehyd und Peressigsäure (Peroxyessigsäure). In Abhängigkeit von der chemischen Struktur, der elektrostatischen Ladung des Moleküls, dem pH-Wert etc. können ein Teil der Biozide bzw. deren Abbauprodukte bei der Herstellung im Papier verbleiben.

Als Konservierungsmittel werden in der Papierherstellung Sorbinsäure und ihre Na-, K-, Ca- und Mg-Salze, Benzoesäure und ihr Natriumsalz, Ameisensäure sowie Hydroxybenzoesäureester eingesetzt [10].

Bei der Zellstoffbleichung mit Chlor/Chlorverbindungen können u. U. polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und -furane (PCDF) entstehen. Zur Vermeidung dieser Kontaminanten wurde die Papierherstellung inzwischen zumeist auf chlorfrei gebleichte oder ungebleichte Produkte umgestellt [12]. Als weitere mögliche PCDD/PCDF-Quellen wurden mit diesen Verbindungen kontaminiertes technisches Pentachlorphenol (PCP) und Druckfarben in Altpapier beschrieben [13]. *Santl* et al. [14] fanden bei der Untersuchung von 51 Papier- und Kartonproben, die zwischen 1991 und 1992 in Deutschland produziert wurden, 0,17 bis 11,53 ng I-TE/kg (ppt) Papier (Mittelwert 3,8 ng I-TE/kg, I-TE: internationales Toxizitätsäquivalent in Relation zur Toxizität des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxins). Dabei waren im Vergleich zu früheren Untersuchungen deutliche Abnahmen der PCDD/PCDF-Gehalte zu verzeichnen (Mittelwert von 18 im Jahre 1989 in Deutschland produzierten Papier- und Kartonproben: 13,8 ng I-TE/kg). *Sipiläinen-Malm* et al. [15] fanden vereinzelt Dioxine/Furane in cellulosebasierten Materialien: 33 bis 1 308 pg/g (0,2 bis 4,5 I-TE pg/g Trockengewicht) bei Zellstoff, 108 bis 322 pg/g (0,3 bis 1,2 pg/g I-TE) bei Karton-Mittellagen.

Schwermetalle können möglicherweise als Umweltkontaminaten bzw. Verunreinigungen von Papieradditiven über den Herstellungsprozess ins Papier gelangen. *Knezevic* [16] gibt für Cadmium, Quecksilber und Arsen Spurenmengen in Papier und Papiererzeugnissen von bis zu 0,86 µg/g an, für Blei wurden Werte bis 49 µg/g gemessen. *Sipiläinen-Malm* et al. [15] bestimmten in einzelnen von elf cellulosebasierten Materialien bis zu 0,9 mg/kg Trockengewicht Arsen, bis zu 6,0 mg/kg Blei und bis zu 0,08 mg/kg Cadmium. In der einzigen auf Primärfasern basierenden Probe (Zellstoff) konnten diese und andere Metalle nicht nachgewiesen werden. 1996 erbrachten Untersuchungen von britischen Zeitschriften und Magazinen Gehalte an Blei, Quecksilber und Cadmium in nahezu allen Fällen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen von 4, 5 bzw. 1 ppm, bezogen auf die Trockengewichte [17].

Bestimmte Papiersorten, wie kohlefreie Durchschreibepapiere, stellen eine extrem komplex zusammengesetzte Produktgruppe dar. Selbstdurchschreibepapiere können sehr stark in ihrer Zusammensetzung, Beschichtung, ihren Farb- und Lösungsmitteln variieren und Tausende von verschiedenen und oft einzigartige Produkte umfassen. Als Mikrokapselinhaltsstoffe, Beschichtungen, Farbentwickler etc. sind aus der wissenschaftlichen Literatur, Patenten und Herstellerangaben Hunderte verschiedener Inhaltsstoffe bekannt, darunter sensibilisierend wirkende Stoffe, wie z. B. Isocyanate, Amine (z. B. Ethylendiamin), Formaldehyd und Glutaraldehyd [18].

3.3 Spezialfall Recyclingpapier

Im Jahr 2009 lag der Verbrauch von Papier, Pappe und Karton in Deutschland bei 226,1 kg pro Einwohner. Dies entspricht einem Gesamtverbrauch von 18,5 Mio. t. Die Altpapiereinsatzquote – der Altpapieranteil an der gesamten inländischen Papierproduktion (2009: 20,9 Mio. t) – betrug etwa 71 % (siehe Tabelle 1), wobei die Altpapiereinsatzquote bei grafischen Papieren bei 49 % lag [19].

Tabelle 1:

Papiererzeugung, Papierverbrauch und Altpapierverbrauch;

www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeId=2314

Papiererzeugung, Papierverbrauch und Altpapierverbrauch													
		1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Papiererzeugung im Inland	Tsd.t	12 773	14 827	18 182	17 879	18 526	19 310	20 391	21 679	22 656	23 317	22 828	20 956
Einfuhr	Tsd.t	6 931	7 168	9 818	9 446	9 651	10 090	10 498	10 131	11 220	11 795	11 439	9 977
Ausfuhr	Tsd.t	4 243	6 172	8 907	8 780	9 965	10 575	11 541	12 634	13 263	14 241	13 647	12 426
Papierverbrauch im Inland	Tsd.t	15 461	15 823	19 093	18 545	18 212	18 825	19 348	19 176	20 613	20 871	20 620	18 507
Altpapieraufkommen	Tsd.t	6 803	10 670	13 677	13 825	13 696	13 623	14 311	15 077	15 479	15 737	15 600	15 399
Altpapierverbrauch	Tsd.t	6 212	8 599	10 992	11 526	12 038	12 449	13 219	14 413	15 254	15 822	15 493	14 776
Altpapierrücklaufquote ¹⁾	%	44,0	67,4	71,6	74,5	72,2	72,4	74,0	78,6	75,1	75,4	75,7	83,2
Altpapiereinsatzquote ²⁾	%	48,6	58,0	60,4	64,5	65,0	64,5	64,8	66,5	67,3	67,9	67,9	70,5
Altpapierverwertungsquote ³⁾	%	40,2	54,3	57,6	62,2	63,4	66,1	68,3	75,2	74,0	75,8	75,1	79,8

¹⁾ Altpapierrücklaufquote: Altpapieraufkommen/Papierverbrauch
²⁾ Altpapiereinsatzquote: Altpapierverbrauch/Papiererzeugung (abzögl. Verbrauch für Altpapierstoff-Export)
³⁾ Altpapierverwertungsquote: Altpapierverbrauch/Papierverbrauch

Quelle: Verband Deutscher Papierfabriken e. V., Papier 2010, Ein Leistungsbericht

Beim Papierrecycling werden die Altpapiere (unterschiedlicher Qualität) in Papierfabriken in Wasser aufgelöst (Zerfaserung in Pulper oder Trommel), papierfremde Bestandteile abgetrennt und die Farbe und ein großer Teil der weiteren Inhaltsstoffe wie z. B. Pigmente durch sogenanntes „De-Inking“ – in mehrstufigen Reinigungsprozessen – entfernt. Dabei entsteht Altpapierstoff („de-inked pulp“), der mit Papierhilfsstoffen und Füllmitteln und zum Teil unter Zugabe von Frischfasern in einer Produktionslinie zu Papier verarbeitet wird. Durch die Reinigungsstufen des De-Inkings bei der Altpapieraufbereitung werden Gefahrstoffe – je nach Chemikalieneigenschaften unterschiedlich stark – aus dem Wertstoffkreislauf ausgeschleust, sodass die Gefahr der Anreicherung als gering angesehen wird [20].

Bei jedem Recyclingzyklus tritt ein Verlust an Faserlänge und auch an reaktiven Gruppen an der Faserwand auf. Deshalb kann Papier – z. B. im Gegensatz zu Glas – nicht beliebig oft wiederverwertet werden [21].

Da sich kürzere Fasern leichter aus dem Faserverbund lösen als lange Fasern, können kurzfasrige Papiere eine höhere Tendenz zur Staubbildung aufweisen als Papiere mit langen Fasern [22].

Die „Empfehlung XXXVI für Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt“ des Bundesinstituts für Risikobewertung [7] enthält im Anhang eine Liste von Substanzen, die über das Papierrecycling z. B. als Bestandteile von Druckfarben oder Klebstoffen in den als Rohstoff verwendeten Altpapieren in Recyclingpapier eingetragen werden können und (zumindest im Hinblick auf Lebensmittelkontaktpapiere) eine besondere Kontrolle erfordern. Aufgeführt werden primäre aromatische Amine, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton), Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Di-n-Butylphthalat (DBP), Di-isobutylphthalat (DIBP), Benzophenon, Bisphenol A und Diisopropyl-naphthalin. Aus anderen Literaturquellen ergeben sich Hinweise auf weitere toxikologisch relevante Inhaltsstoffe, die möglicherweise in altpapierhaltigen Papieren enthalten sein könnten, wie Pentachlorphenol (PCP), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Biphenyle (PCB) [23] bzw. 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon (DEAB), Benzylbutylphthalat (BBP) [24]. Zudem sind Kartonverpackungen aus Recyclingpapier in den letzten Monaten in die Diskussion geraten, nachdem darin Rückstände von Mineralöl nachgewiesen wurden, die – wahrscheinlich zu einem wesentlichen Anteil über die Gasphase – in relevanten Mengen auf die Lebensmittel in der Verpackung übergehen können.

Die **Mineralölrückstände** stammen aus den Druckfarben von Zeitungspapier. Recyclingkartons enthalten typischerweise 300 bis 1 000 mg/kg Mineralöl mit kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen (hauptsächlich n-C18 bis n-C22) und einen Gehalt von aromatischen Anteilen zwischen 15 und 20 %. Dabei handelt es sich um paraffinartige (offenkettige, meist verzweigte) und naphthenartige (cyclische) Kohlenwasserstoffe, die als „mineral oil saturated hydrocarbons“ (MOSH) bezeichnet werden, sowie um aromatische Kohlenwasserstoffe, „mineral oil aromatic hydrocarbons“ (MOAH), die vor allem aus hoch alkylierten Systemen bestehen [25; 26].

PCB und aromatische Amine konnten bei Untersuchungen von *Hamm* et al. [23] in verschiedenen Altpapiersorten in Konzentrationen entweder nur wenig oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze oder, wie im Falle der aromatischen Amine, mit den angewendeten Analysenverfahren nicht nachgewiesen werden. *Neukum* et al. [27] stellten 1999 in einer Untersuchung von verschiedenen Altpapiersorten fest, dass der mittlere PCB-Gehalt (19 µg/kg, nach Verbrauch massengewichteter Mittelwert) verglichen mit den PCB-Gehalten, die 1983 und 1991 in altpapierhaltigen Papieren und Pappen gefunden wurden, drastisch zurückgegangen war. PCB mit einem Chlorierungsgrad von etwa 41 % wurden bis in die 1970er-Jahre in der Papierindustrie zur Herstellung von Farbbildnerkapseln kohlefreier Durchschreibepapiere verwendet. Diese Situation ist heute nicht mehr gegeben, seitdem PCB-haltige Durchschreibepapiere in Europa nicht mehr hergestellt werden [27].

Pentachlorphenol: Der Eintrag von Pentachlorphenol (PCP) in die Umwelt erfolgt über eine Vielzahl von Einsatzbereichen, wie der Verwendung als Holz-, Textil- und Lederkonservierungsmittel. Technische PCP-haltige Produkte sind im Allgemeinen toxischer als reines PCP, weil sie als Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen PCDD und PCDF enthalten können. 1989 erließ die Bundesregierung ein Verbot zum Inverkehrbringen von PCP und dessen Salzen. Das Verbot erstreckt sich auch auf Erzeugnisse, die mit PCP behandelt wurden und eine PCP-Konzentration von mehr als 5 mg/kg aufweisen (Chemikalienverbotsverordnung, ChemVerbotsV). Nach Angaben von *Hamm* et al. [23] setzt die deutsche Papierindustrie bereits seit 1971 aufgrund einer freiwilligen Selbstverpflichtung kein PCP mehr ein, jedoch kann PCP durch importierte (Alt)Papiere in den nationalen Altpapierkreislauf gelangen. *Neukum* et al. [27] stellten im Jahr 1999 mittlere PCP-Gehalte von 70 µg/kg (massengewichteter Mittelwert) in verschiedenen Altpapiersorten fest, aber vereinzelt auch deutlich höhere Werte. Verglichen mit einer Untersuchung aus dem Jahr 1993 war jedoch ein Rückgang der PCP-Gehalte zu verzeichnen. *Gehring* et al. konnten bei der Untersuchung von Toilettenpapieren – zu 100 % aus Altpapier hergestellt – aus verschiedenen Staaten, die in den Jahren 2007 und 2008 verkauft wurden, kein PCP nachweisen (< 0,1 mg/kg Papier) [28].

Michlers Keton: Quelle von Michlers Keton können Druckfarben sein. Die Verbindung wurde von *Mäurer* [29], zitiert in [12], in einigen Produkten aus bedrucktem Rezyklat-Zellstoff gefunden (bis zu 3 µg/g), obwohl Michlers Keton in der Druckfarbenindustrie nicht mehr verwendet wird [30], zitiert in [12].

Phthalate werden als Weichmacher in Dispersionsklebern für Papiere und Verpackungen eingesetzt. Diese Leimstoffe werden insbesondere bei der Herstellung von Verpackungen (z. B. Wellpappen, Kartonverpackungen) verwendet. Die Papierindustrie erhält diese Stoffe in der Form von Altpapier zurück. Wie aus Angaben des Verbandes der Schweizerischen Zellstoff-, Papier- und Kartonindustrie [31] hervorgeht, hat die Verarbeitungsindustrie in jüngerer Zeit vermehrt Di-isobutylphthalat (DIBP) als Ersatz für Di-n-butylphthalat (DBP) eingesetzt, da die toxikologischen Eigenschaften des DIBP noch nicht so gut bekannt waren wie die des DBP. Im Jahr 2007 hat das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit 80 Proben Papiere und Kartons, die für die Verpackung von Lebensmitteln bestimmt waren, auf ihren Gehalt an DIBP untersucht. Es handelte sich hierbei um Gegenstände, die aus Recyclingmaterial hergestellt oder bei denen mehrere Lagen durch Kleber

verbunden waren. Bei 80 % dieser Proben wurde weniger als 100 mg DIBP je kg festgestellt. Gehalte an DIBP von mehr als 1 000 mg/kg (Maximalwert 3 031 mg/kg) wurden nur in mit Kunststoff beschichteten oder mehrlagigen Materialien nachgewiesen, wobei der Weichmacher aus dem verwendeten Kleber stammte. Daneben wurden auch zahlreiche beschichtete Papiere angeboten, die ohne DIBP-haltige Kleber hergestellt waren [32].

Benzophenon findet als Fotoinitiator in UV-härtenden Druckfarben und Lacken Verwendung [33].

Bisphenol A (BPA) wird in Beschichtungen von Thermopapier (u. a. Kassenzettel, Faxpapier) eingesetzt. Es dient hier als Entwicklungssubstanz neben dem eigentlichen Farbstoff. Es ist weltweit die häufigste Farbentwicklungskomponente in Thermopapier. Bei der Verwendung von BPA als Additiv ist der Stoff chemisch nicht gebunden. Er wird daher aus den Produkten – wie Thermopapier – relativ leicht freigesetzt. Der Gehalt im Thermopapier liegt bei etwa 1 % [34]. *Gehring et al.* [35] fanden bei der Untersuchung von Cellulose, verschiedenen Altpapieren und Toilettenpapieren auf Altpapierbasis in Toilettenpapierproben die höchsten BPA-Konzentrationen. Verpackungsmaterial war höher belastet als grafische Papiere, bei Letzteren nahm mit steigender Qualität die BPA-Belastung von Tageszeitungen/Werbebeilagen zu Katalogen/Magazinen ab. In je vier Sorten Toilettenpapier aus Deutschland, China und Australien, die laut Informationen auf den Verpackungen zu 100 % aus Altpapier hergestellt worden waren und in den Jahren 2007 bzw. 2008 in lokalen Supermärkten erworben wurden, wurden BPA-Gehalte von bis zu 87 mg/kg nachgewiesen. BPA war in sieben der zwölf untersuchten Papiere oberhalb der Nachweisgrenze von 0,1 mg/kg nachweisbar, wobei alle Papiere aus China und eines aus Deutschland nicht mit BPA belastet waren [28]. *Vinggaard et al.* [36] detektierten in neun Sorten handelsüblicher Küchenrollen aus Altpapier Gehalte von 0,6 bis 24 mg/kg BPA, während ausschließlich aus Primärfasern bestehende Küchenrollen keine oder vernachlässigbar geringe BPA-Mengen enthielten.

Diisopropylnaphthalin (DIPN) ist ein aus mehreren Isomeren bestehender aromatischer Kohlenwasserstoff, der u. a. als Lösungsmittel („Kernöl“) für Farbbildner in den Kapseln von Selbstdurchschreibepapieren dient. Diese Papiere finden sich nach Gebrauch im gemischten Altpapier wieder. Die Kontamination von Lebensmitteln mit DIPN aus Papier- und Kartonverpackungen wurde erstmals 1994 festgestellt und später durch mehrere Studien belegt. Für altpapierhaltigen Faltschachtelkarton gaben *Hamm et al.* [23] DIPN-Gehalte in einem Bereich von 30 bis 80 ppm an, wobei auch niedrigere und höhere Konzentrationen möglich sind.

Nonylphenoethoxylat-Tenside kamen u. a. beim De-Inking von Altpapier zum Einsatz, werden aber aufgrund eines freiwilligen Selbstverzichts der Industrie und gesetzlichen Regelungen in der deutschen Papierindustrie mittlerweile nicht mehr verwendet. Jedoch wurden Nonylphenoethoxylate, Nonylphenol und auch Octylphenol in Papierprodukten auf Altpapierbasis im Jahr 2005 in Deutschland nachgewiesen [35]. Im Jahr 2009 erbrachten neuere Untersuchungen in zwei von vier Recycling-Toilettenpapierproben aus Deutschland Nonylphenolkonzentrationen von 0,25 bzw. 0,75 mg/kg. *Vinggaard et al.* [36] wiesen bei Untersuchungen von 20 handelsüblichen Küchenrollen 4-tert-Octylphenol (0,04 bis 0,66 mg/kg) und 4-Nonylphenole (0,08 bis 1,48 mg/kg) nach, wobei diese Verbindungen in den auf Primärfasern und auf Sekundärfasern basierenden Produkten annähernd gleich verteilt waren.

4 Bewertungen, Einstufungen, Grenz- und Richtwerte

Zur Beurteilung einer möglichen Gesundheitsgefährdung des Menschen beim Auftreten von Gefahrstoffen dienen im Allgemeinen Grenzwerte, die entsprechend dem jeweiligen Anwendungsbereich definiert sind. So gelten die Arbeitsplatzgrenzwerte nach der Technischen Regel für Gefahrstoffe 900 (TRGS 900) an solchen Arbeitsplätzen, an denen im Sinne der Gefahrstoffverordnung Tätigkeiten mit den betreffenden Gefahrstoffen durchgeführt werden. Dies trifft für Innenräume wie Büros jedoch nicht zu, sodass Arbeitsplatzgrenzwerte nach TRGS 900 hier grundsätzlich nicht anzuwenden sind. Für Arbeitsplätze, die nicht in den Geltungsbereich der Gefahrstoffverordnung fallen, sind keine speziellen Luftgrenzwerte festgelegt. Für die Beurteilung der Arbeitsplatzsituation ist hier die Arbeitsstättenverordnung heranzuziehen. Nach Absatz 3.6 „Lüftung“ im Anhang der Arbeitsstättenverordnung muss in Arbeitsräumen ausreichend gesundheitlich zuträgliche Atemluft vorhanden sein. Diese Forderung gilt nach Arbeitsstättenrichtlinie 5 dann als erfüllt, wenn die Luftqualität im Wesentlichen der Außenluftqualität entspricht, wobei die Außenluftqualität jedoch nicht definiert ist [37].

Für eine begrenzte Anzahl von Einzelstoffen hat die die Innenraumlufthygiene-Kommission (IRK) beim Umweltbundesamt und die Arbeitsgemeinschaft der Obersten Landesgesundheitsbehörden (AOLG) für Innenräume einschließlich Wohnräume Richtwerte abgeleitet. Richtwerte besitzen keine rechtliche Verbindlichkeit, sondern lediglich empfehlenden Charakter. Die „Ad-hoc-Arbeitsgruppe“ der IRK und der AOLG leiteten zwei Richtwert-Kategorien ab: Richtwert II (RW II) ist ein wirkungsbezogener Wert, der sich auf die toxikologischen und epidemiologischen Kenntnisse zur Wirkungsschwelle eines Stoffes unter Einführung von Unsicherheitsfaktoren stützt. Er stellt die Konzentration eines Stoffes dar, bei deren Erreichen beziehungsweise Überschreiten unverzüglich zu handeln ist. Diese höhere Konzentration kann, besonders für empfindliche Personen bei Daueraufenthalt in den Räumen, eine gesundheitliche Gefährdung sein. Richtwert I (RW I) beschreibt die Konzentration eines Stoffes in der Innenraumluft, bei deren Vorliegen bei einer Einzelstoffbetrachtung nach gegenwärtigem Erkenntnisstand auch dann keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten ist, wenn ein Mensch diesem Stoff lebenslang ausgesetzt ist [38].

Bei Risikobewertungen für die Allgemeinbevölkerung sind u. a. sogenannte TDI-Werte (TDI, tolerable daily intake) gebräuchlich. Die von Standard setzenden Gremien, z. B. der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA, European Food Safety Authority), abgeleiteten TDI-Werte geben die auf der Basis des Körpergewichts geschätzte Menge eines Stoffes an, die ohne nennenswertes Risiko ein Leben lang täglich aufgenommen werden kann.

Die folgenden Einstufungen bzw. Grenz- und Richtwerte beziehen sich neben Papierstaub hauptsächlich auf ausgewählte (möglicherweise) in Papieren enthaltene Einzelstoffe, die im Anhang zur BfR-Empfehlung XXXVI [7] genannt sind bzw. gemäß der Industrierichtlinie für Papier- und Karton-Materialien [24] eine besondere Kontrolle erfordern. Als Grenz- und Richtwerte der Einzelstoffe werden im Wesentlichen, soweit vorhanden, die im Vergleich zu Arbeitsplatzgrenzwerten deutlich strengeren Innenraumrichtwerte oder TDI-Angaben der EFSA aufgeführt.

- **Papierstaub:** Ein eigener Arbeitsplatzgrenzwert für Papierstaub ist in Deutschland nicht aufgestellt, sodass an Arbeitsplätzen, an denen im Sinne der Gefahrstoffverordnung Tätigkeiten mit den betreffenden Gefahrstoffen durchgeführt werden, der Allgemeine Staubgrenzwert der TRGS 900 zur Anwendung kommt. Der Allgemeine Staubgrenzwert soll die Beeinträchtigung der Funktion der Atmungsorgane infolge einer allgemeinen Staubwirkung verhindern. In der Begründung für den Allgemeinen Staubgrenzwert der

MAK-Kommission [39] war aus tierexperimentellen Studien eine Grenzkonzentration $c = \text{Dichte} \times 1,2 \text{ mg/m}^3$ für den alveolengängigen (respirablen, lungengängigen Staub) abgeleitet worden. Der Beraterkreises Toxikologie des Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS) hat daraus unter Zugrundelegung einer arbeitsplatztypischen Staubbichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$ abgeleitet, dass nach derzeitigen Erkenntnissen eine Gesundheitsgefährdung bei Einhaltung des Grenzwertes von 3 mg/m^3 (alveolengängige Fraktion) nicht zu erwarten ist, sofern die Stäube keine spezifisch wirkenden Inhaltsstoffe enthalten. Nach Nr. 2.4 der TRGS 900 ist bei Expositionsbeurteilungen u. a. die Dichte der Stäube zu berücksichtigen. Diese wird für normales Schreibpapier mit einer Größenordnung von 800 kg/m^3 ($= 0,8 \text{ g/cm}^3$) angegeben [40], für Cellulose werden die Schüttdichten mit ca. 200 bis 400 kg/m^3 (GESTIS-Stoffdatenbank [41]) bzw. 288 bis 305 kg/m^3 [42] beziffert.

Die Datenbank „GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen“ [43], Stand: 2010, enthält für „Dust, paper, total dust“ und für reine Cellulose die in Tabelle 2 zusammengestellten Arbeitsplatzgrenzwerte.

Tabelle 2:
Internationale Arbeitsplatzgrenzwerte für „Dust, paper, total dust“ und für reine Cellulose

Staat	Luftgrenzwert (8 h) in mg/m^3	
	„Dust, paper, total dust“	Reine Cellulose (CAS-Nr. 9004-34-6)
Belgien	10	10
Canada-Québec		10
Frankreich		10 einatembares Aerosol
Großbritannien		10 (Kurzzeitwert: 20) einatembares Aerosol 4 respirables Aerosol
Österreich	5 (Kurzzeitwert: 10) einatembares Aerosol	
Schweden	2*	
Schweiz		3 respirables Aerosol
Spanien		10 einatembares Aerosol
USA-NIOSH		10 Gesamtstaub 5 respirables Aerosol
USA-OSHA		15 Gesamtstaub 5 respirabler Staub

* Der Grenzwert bezieht sich auf Staub aus Papier einschließlich des Staubes aus Chemikalien in und auf dem Papier [44].

Im Hinblick auf den Feinstaubgehalt im Gesamtstaub haben Messungen an bestimmten Arbeitsplätzen der Papierverarbeitung zum Beispiel Anteile von 10 % ergeben [45].

Wie oben ausgeführt, ist für die Beurteilung der Arbeitsplatzsituation an Innenraumarbeitsplätzen, an denen keine Tätigkeiten mit Gefahrstoffen stattfinden, die Arbeitsstättenverordnung heranzuziehen. Da nach der Arbeitsstättenrichtlinie (ASR 5) dann ausreichend gesundheitlich zuträgliche Atemluft in Arbeitsräumen vorliegt, wenn die Luftqualität im Wesentlichen der Außenluftqualität entspricht, sollte die Staubkonzentration nicht höher sein als der EU-Staubgrenzwert für die Luft in der Troposphäre von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dieser Wert für die Außenluft ist in der Regel auf die PM_{10} -Fraktion (particulate matter; $< 10 \mu\text{m}$ Durchmesser) bezogen, die der thoraxgängigen Fraktion für die Beurteilung von Arbeitsplätzen am nächsten kommt. Im Report der gewerblichen Berufsgenossenschaften, der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand und des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitsschutz (BGIA), jetzt Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), „Innenraumarbeitsplätze – Vorgehensempfehlung für Ermittlungen zum Arbeitsumfeld“ [37] werden bei Überschreitung des Wertes von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ praktische Vorgehensweisen zur Bewertung von Staubbelastungen in Innenräumen entsprechend der mittlerweile außer Kraft gesetzten Richtlinie VDI 2310 Blatt 19 „Maximale Immissionskonzentrationen für Schwebstaub“ empfohlen. Die dort definierten Maximalen Immissionskonzentrationen (MIK) gelten für einatembare Schwebstaubgemische, worunter in der allgemeinen Umwelt vorkommende unspezifizierte, aerosolförmige Luftinhaltsstoffe zu verstehen sind (oberer Partikeldurchmesser: ca. 25 bis $30 \mu\text{m}$). Der MIK-Wert in Höhe von $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24-h-Mittelwert an aufeinanderfolgenden Tagen) könnte danach als Vergleichswert für Belastungen durch einatembaren Staub in Innenräumen herangezogen werden. Dieser Beurteilungswert sollte im Sinne eines Indikators z. B. möglicher irritativer Wirkungen angesehen werden. Ein Spezialfall der Stäube sind Faserstäube. Hierzu existieren zurzeit allerdings keine validen Beurteilungswerte für Innenraumarbeitsplätze [37].

- **Kolophonium** (CAS-Nr. 8050-09-7) ist nach Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (GHS-Verordnung) eingestuft und gekennzeichnet mit: Sensibilisierung der Haut, Kategorie 1; H317, Piktogramm: GHS07, Signalwort: „Achtung“.
- **Glyoxal** (CAS-Nr. 107-22-2) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Keimzellmutagenität, Kategorie 2; H341, Akute Toxizität, Kategorie 4, Einatmen*; H332, Augenreizung, Kategorie 2; H319, Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2; H315, Sensibilisierung der Haut, Kategorie 1; H317, *Mindesteinstufung, Piktogramme: GHS07, GHS08, Signalwort: „Achtung“.
- **Biozide**, die als Prozesshilfsmittel der Papierherstellung wahrscheinlich nur in Spuren im fertigen Papier enthalten sein können, besitzen neben anderen toxikologischen Eigenschaften teilweise hautsensibilisierendes Potenzial. Beispielsweise sind von *Kleemann* [11] aufgeführte Biozide wie folgt eingestuft:
 - 2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid (DBNPA, CAS-Nr. 10222-01-2) ist auf einem Sicherheitsdatenblatt der Fa. BASF (ab 2008) eingestuft mit: R23/25, R41, R38, R43, R50, T, N [41],
 - 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (BNPD, CAS-Nr. 52-51-7) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Akute Toxizität, Kategorie 4*; H312, Akute Toxizität, Kategorie 4*; H302, Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kategorie 3; H335, Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2; H315, Schwere Augenschädigung, Kategorie 1; H318, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, *Mindesteinstufung, Piktogramme: GHS05, GHS07, GHS09, Signalwort: „Gefahr“,

- Methylendithiocyanat (CAS-Nr. 6317-18-6) ist auf einem GHS-Sicherheitsdatenblatt der Fa. Alfa Aesar eingestuft und gekennzeichnet mit: Akute Toxizität, Kategorie 3, Verschlucken; H301, Akute Toxizität, Kategorie 2, Einatmen; H330, Ätzwirkung auf die Haut, Kategorie 1B; H314, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, Sensibilisierung der Haut, Kategorie 1; H317, Piktogramme: GHS05, GHS06, GHS09, Signalwort: „Gefahr“ [41]. Der Stoff ist gelistet in Anhang VI, Tabelle 3.1 der EG-GHS-Verordnung.
- Di-Na-N,N-ethylenbisdithiocarbamat (Nabam) (CAS-Nr. 142-59-6) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Akute Toxizität, Kategorie 4, Verschlucken *; H302, Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kategorie 3; H335, Sensibilisierung der Haut, Kategorie 1; H317, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 1; H410, * Mindesteinstufung, Piktogramme: GHS07, GHS09, Signalwort: „Achtung“,
- 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (CAS-Nr. 2682-20-4) ist auf einem Sicherheitsdatenblatt der Fa. THOR eingestuft mit: T; R22, R23, R34, R43, N; R50 [41],
- 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT, CAS-Nr. 2634-33-5) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Akute Toxizität, Kategorie 4, Verschlucken *; H302, Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2; H315, Schwere Augenschädigung, Kategorie 1; H318, Sensibilisierung der Haut, Kategorie 1; H317, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, * Mindesteinstufung, Piktogramme: GHS05, GHS07, GHS09, Signalwort: „Gefahr“,
- 3,5-Dimethylperhydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (Dazomet, CAS-Nr. 533-74-4) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Akute Toxizität, Kategorie 4, Verschlucken *; H302, Augenreizung, Kategorie 2; H319, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 1; H410, * Mindesteinstufung, Piktogramme: GHS07, GHS09, GHS07, Signalwort: „Achtung“,
- Glutardialdehyd (CAS-Nr. 111-30-8) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Akute Toxizität, Kategorie 3, Einatmen *; H331, Akute Toxizität, Kategorie 3, Verschlucken *; H301, Ätzwirkung auf die Haut, Kategorie 1B; H314, Sensibilisierung der Atemwege, Kategorie 1; H334, Sensibilisierung der Haut, Kategorie 1; H317, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, * Mindesteinstufung, Piktogramme: GHS06, GHS08, GHS05, GHS09, Signalwort: „Gefahr“,
- Peressigsäure (Peroxyessigsäure, CAS-Nr. 79-21-0) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Entzündbare Flüssigkeiten, Kategorie 3; H226, Organische Peroxide, Typ D; H242, Akute Toxizität, Kategorie 4, Einatmen *; H332, Akute Toxizität, Kategorie 4, Hautkontakt *; H312, Akute Toxizität, Kategorie 4, Verschlucken *; H302, Ätzwirkung auf die Haut, Kategorie 1A; H314, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, * Mindesteinstufung, Piktogramme: GHS02, GHS05, GHS07, GHS09, Signalwort: „Gefahr“

Mögliche Inhaltsstoffe von Recyclingpapieren:

- **Diisopropylnaphtalin** (DIPN, CAS-Nr. 38640-62-9) ist auf EU-Ebene nicht eingestuft. Die Fa. BASF stuft DIPN auf einem Sicherheitsdatenblatt (Produkt ARGOLD 72EC, 16.09.2005) mit dem R-Satz 65 ein [46].
- **Michlers Keton** (CAS-Nr. 90-94-8) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Karzinogenität, Kategorie 1B; H350, Keimzellmutagenität, Kategorie 2; H341, Schwere Augenschädigung, Kategorie 1; H318, Piktogramme: GHS05, GHS08, Signalwort: „Gefahr“.

- **4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon** (DEAB) (CAS-Nr.: 90-93-7) wird auf einem GHS-Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck eingestuft und gekennzeichnet mit: Augenreizung, Kategorie 2; H319, Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 2; H411, Piktogramme: GHS07, GHS09, Signalwort: „Achtung“ [41].
- **Bisphenol A** (CAS-Nr. 80-05-7) wird auf einem GHS-Sicherheitsdatenblatt der Fa. Alfa Aesar eingestuft und gekennzeichnet mit: Schwere Augenschädigung, Kategorie 1; H318, Reproduktionstoxizität, Kategorie 2; H361f, Sensibilisierung der Haut, Kategorie 1; H317, Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kategorie 3; H335, Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 3; H412, Piktogramme: GHS05 GHS07, GHS08, Signalwort: „Gefahr“. Der Stoff ist gelistet in Anhang VI, Tabelle 3.1 der EG-GHS-Verordnung [41].

Bisphenol A (BPA) gehört zu einer Gruppe von Substanzen, die hormonähnlich (östrogen) wirken können. Diese Substanzen werden wissenschaftlich als „endokrine Disruptoren“ bezeichnet. Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA, European Food Safety Authority) hat im Jahr 2006 eine tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (tolerable daily intake, TDI) von 0,05 mg/kg Körpergewicht (KG) für BPA festgelegt [47]. Im September 2010 hat sich ein Gremium der Behörde nach einer erneuten gesundheitlichen Bewertung von BPA für eine Beibehaltung des TDI in Höhe von 0,05 mg/kg KG ausgesprochen. Bei der erneuten Bewertung wurde neben der umfangreichen aktuellen wissenschaftlichen Literatur auch eine neue Studie zur Entwicklungsneurotoxizität von BPA geprüft, die sehr niedrige Dosierungen einschließt [48].

- Verschiedene **Azofarbstoffe** können durch reduktive Spaltung krebserzeugende aromatische Amine freisetzen. Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können, sind u. a. in der TRGS 614 niedergelegt.
- **Benzophenon** (CAS-Nr. 119-61-9) wird auf einem Sicherheitsdatenblatt der Fa. Acros Organics (Belgien) ab 2008 eingestuft mit: R36/37/38, R50/53, Kennzeichnung: Xi, N [41].

Ein wissenschaftliches Gremium der EFSA hat 2009 eine TDI für Benzophenon von 0,03 mg/kg KG festgelegt [49].

- **Pentachlorphenol** (PCP, CAS-Nr. 87-86-5) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Karzinogenität, Kategorie 2; H351, Akute Toxizität, Kategorie 2, Einatmen *; H330, Akute Toxizität, Kategorie 3, Hautkontakt *; H311, Akute Toxizität, Kategorie 3, Verschlucken *; H301, Augenreizung, Kategorie 2; H319, Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kategorie 3; H335, Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2; H315, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 1; H410, * Mindesteinstufung, Piktogramme: GHS06, GHS08, GHS09, Signalwort: „Gefahr“.

Die Innenraumlufthygiene-Kommission (IRK) beim Umweltbundesamt und die Arbeitsgemeinschaft der Obersten Landesgesundheitsbehörden (AOLG) haben im Jahr 1997 für PCP einen Innenraumrichtwert I von 0,1 µg/m³ und einen Innenraumrichtwert II von 1 µg/m³ aufgestellt [38].

- **Phthalate**: Verschiedene Vertreter dieser Substanzgruppe sind aufgrund ihrer fortpflanzungsgefährdenden Eigenschaften gesundheitlich problematische Verbindungen. Die in der „Industry Guideline on Paper and Board made from Recycled Fibres Intended to come into Contact with Foodstuffs“ [24] gelisteten Phthalate sind nach EG-GHS-Verordnung (bzw. TRGS 905) wie folgt eingestuft bzw. gekennzeichnet:

- Di-n-Butylphthalat (DBP, CAS-Nr. 84-74-2) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Reproduktionstoxizität, Kategorie 1B; H360Df, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, Piktogramme: GHS08, GHS09, Signalwort: „Gefahr“. Einstufung nach TRGS 905: R_{E2}, R_{F2}.
- Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP, CAS-Nr. 117-81-7) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Reproduktionstoxizität, Kategorie 1B; H360FD, Piktogramm: GHS08, Signalwort: „Gefahr“,
- Diisobutylphthalat (DIBP, CAS-Nr. 84-69-5) ist auf einem GHS-Sicherheitsdatenblatt der Fa. Alfa Aesar eingestuft und gekennzeichnet mit: Reproduktionstoxizität, Kategorie 1B; H360Df, Piktogramm: GHS08, Signalwort: „Gefahr“,
- Benzylbutylphthalat (BBP, CAS-Nr. 85-68-7) ist nach EG-GHS-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet mit: Reproduktionstoxizität, Kategorie 1B; H360Df, Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400, Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 1; H410, Piktogramme: GHS08, GHS09, Signalwort: „Gefahr“,
- Diisononylphthalat (DINP, CAS-Nr. 28553-12-0): nicht kennzeichnungspflichtig nach EG-Kriterien (Herstellerangabe der Fa. BASF, Quelle: [41]),
- Diisodecylphthalat (DIDP) (CAS-Nr. 26761-40-0): nicht kennzeichnungspflichtig nach EG-Kriterien (Herstellerangabe der Fa. BASF, Quelle: [41]).

Basierend auf Ergebnissen aus Tierstudien hat die EFSA 2005 für eine Reihe von Phthalaten tolerierbare tägliche Aufnahmemengen (tolerable daily intake, TDI) abgeleitet und zwar für DEHP: 50 µg/kg Körpergewicht (KG), für DBP: 10 µg/kg KG, für BBP: 500 µg/kg KG sowie für DINP und DIDP: 150 µg/kg KG [50].

- Bei den **Mineralölrückständen**, die in Recyclingkartons nachgewiesen wurden, handelt es sich um sehr komplexe Gemische, für die in ihrer Gesamtheit die Datenlage für eine gesundheitliche Bewertung noch nicht ausreicht. Für die Anteile mit kürzerkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffen (MOSH, mineral oil saturated hydrocarbons) liegen Daten aus Tierversuchen vor. Danach können derartige Mineralölgemische zu Ablagerungen und Schäden in der Leber, den Herzklappen und den Lymphknoten führen. Die genaue Zusammensetzung der Stoffgemische in Druckfarben, insbesondere der Fraktion, die polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen (MOAH, mineral oil aromatic hydrocarbons) enthält, ist nicht bekannt. Das Vorkommen von kanzerogenen Substanzen in dieser Fraktion kann nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund dieser Daten kam das BfR in seiner Bewertung zu dem Schluss, dass der Übergang von Mineralölen aus Recyclingkarton-Verpackungen auf Lebensmittel reduziert werden sollte. Als Handlungsoption wurde u. a. der Verzicht auf gesundheitlich bedenkliche Mineralöle in den im Zeitungsdruck verwendeten Druckfarben vorgeschlagen, was auch unter dem Aspekt der möglichen Exposition über den Hautkontakt wünschenswert wäre [25].

Fazit der Inhaltsstoffrecherche: Papier (besonders Recyclingpapier) und daraus durch Abriss und Abrieb entstehende Stäube sind komplex und variabel zusammengesetzte Produkte, die verschiedene Gefahrstoffe in unterschiedlichen Mengen, vielfach wahrscheinlich jedoch nur in Spuren, enthalten können. Detaillierte und konkrete Aussagen zur Toxizität eines Papiers bzw. dessen Staubes sind somit nur bei genauer Kenntnis der Zusammensetzung der Einzelsorte, der Expositionsbedingungen (bzw. bei inhalativer Exposition auch der Größenverteilung der Partikel) möglich. Speziell im Hinblick auf das Vorkommen sensibilisierend wirkender Stoffe ist zu beachten, dass Dosis-Wirkungs-Beziehungen, soweit sie überhaupt schon bekannt sind, in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen (Mikro- bzw. Nanogrammbereich) liegen können und bei Grenzwertfestlegungen in der Regel nicht berücksichtigt sind.

Besondere Beachtung verdienen Spezialpapiere, wie kohlefreie Durchschreibepapiere, die sich durch eine besonders komplexe Zusammensetzung und große Vielfalt verschiedener Produkte auszeichnen.

5 Papierbezogene Regulierungen und Empfehlungen

Lebensmittelkontaktpapiere und -pappen sowie Hygienepapiere, die bestimmungsgemäß als Taschentücher, Kosmetiktücher, Handtücher oder als Toilettenpapier u. ä. verwendet werden, fallen als Bedarfsgegenstände unter den Geltungsbereich des Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuches (LFGB). Es schreibt vor, dass von solchen Produkten bei bestimmungsgemäßem oder vorauszusehendem Gebrauch keine gesundheitliche Gefährdung ausgehen darf. Für diese Produkte hat das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Beurteilungskriterien aufgestellt [7; 51].

Die BfR-Empfehlung XXXVI für Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt [7] enthält Informationen zu den Papierrohstoffen, die verwendet werden dürfen, zu Art und Einsatzmenge der erlaubten Fabrikationshilfsstoffe sowie zu speziellen Papierveredelungsstoffen. Für Stoffe mit besonderer gesundheitlicher Bedeutung sind darüber hinaus Begrenzungen für ihren Übergang auf Lebensmittel festgelegt. Die empfohlenen Höchstmengen basieren auf Risikobewertungen des Instituts, das sich bei der Erarbeitung der Empfehlungen von seiner Kunststoff-Kommission beraten lässt.

Die BfR-Empfehlungen zu Materialien für den Lebensmittelkontakt sind keine Rechtsnormen. Sie stellen aber den derzeitigen Stand von Wissenschaft und Technik für die Bedingungen dar, unter denen Bedarfsgegenstände aus hochpolymeren Stoffen im Hinblick auf ihre gesundheitliche Unbedenklichkeit den Anforderungen des LFGB sowie der „Verordnung (EG) 1935/2004 des europäischen Parlaments und des Rates über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen“ entsprechen [52]. Danach sind Materialien und Gegenstände für den Lebensmittelkontakt nach guter Herstellungspraxis so herzustellen, dass sie unter normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu gefährden.

So legt die Empfehlung XXXVI z. B. einen maximal zulässigen Gehalt für Pentachlorphenol von 0,15 mg/kg im fertigen Papier fest, bestimmte Azofarbstoffe dürfen nicht verwendet werden. Als Fabrikationshilfsstoffe sind einzelne Substanzen mit hautsensibilisierendem Potenzial zugelassen wie Kolophonium als Leimstoff und Triisobutylphosphat, das allerdings als Schaumverhinderungsmittel beim Herstellungsprozess zu einem großen Teil in die Abwasserphase übergehen dürfte. Weiterhin sind Mengengrenzungen festgelegt u. a. für Glutarialdehyd (höchstens 2 mg/kg des Fertigerzeugnisses), Glyoxal (im Extrakt der Fertigerzeugnisse dürfen höchstens 1,5 mg pro dm² nachweisbar sein) sowie Formaldehyd (im Extrakt der Fertigerzeugnisse darf höchstens 1,0 mg pro dm² nachweisbar sein). Ein Anhang enthält Bedingungen für die Verwendung von wiedergewonnenen Fasern als Papierrohstoffe. Er gibt Beschränkungen in Bezug auf den Gehalt von DIPN im fertigen Papier (so gering wie technisch möglich) bzw. den Übergang von primären aromatischen Aminen, 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon, Benzophenon, Bisphenol A und verschiedenen Phthalaten auf Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanz an. Gesonderte Empfehlungen existieren als Empfehlung XXXVI/1 für Koch- und Heißfilterpapiere und Filterschichten, XXXVI/2 für Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke und XXXVI/3 für Saugeinlagen auf der Basis von Cellulosefasern für die Verpackung von Lebensmitteln.

Auf europäischer Ebene haben Verbände der Papierindustrie, wie die Vereinigungen „Confederation of European Paper Industries“ (CEPI) und „International Confederation of Paper and Board Converters in Europe“ (CITPA) im Jahr 2010 eine Industrierichtlinie für Papier- und Kartonmaterialien herausgegeben, die mit Nahrungsmitteln in Kontakt kommen [24]. Die Richtlinie soll der allgemeinen EU-Legislation für Lebensmittelkontaktmaterialien Rechnung

tragen. Die Konformität mit der Richtlinie ist gegeben, wenn die vom BfR empfohlenen Fabrikationshilfsstoffe eingesetzt werden. Dabei sind die in der BfR-Empfehlung angegebenen Höchstmengen einzuhalten. Darüber hinaus sind abhängig von der vorgesehenen Verwendung der Papiere und Pappen die in Tabelle 3 aufgeführten Beschränkungen in Bezug auf den Gehalt verschiedener möglicher Inhaltsstoffe im Papier bzw. ihren Übergang auf Lebensmittel zu erfüllen.

Tabelle 3:
Mengenbegrenzungen für verschiedene Stoffe in Papier/Pappe – TDI-Werte/Innenraumrichtwerte

Substanz	Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact 2010 [24]		RAL-UZ 14 [53]	TDI-Werte/ Innenraumrichtwerte
	Übergang auf Lebensmittel (spezifischer Migrationsgrenzwert)	Maximal zulässiger Gehalt in Papier und Pappe ¹⁾	Maximal zulässiger Gehalt in Papier	
Cadmium		0,5 mg/kg #		
Blei		3,0 mg/kg #		
Quecksilber		0,3 mg/kg #		
Pentachlorphenol		0,15 mg/kg	0,15 mg/kg	RW I: 0,1 µg/m ³
Antimikrobielle Substanzen		keine Freisetzung antimikrobiell wirksamer Mengen		
Michlers Keton	0,01 mg/kg (nicht nachweisbar)	0,0016 mg/dm ²		
4,4-Bis(diethylamino)benzophenon	0,01 mg/kg (nicht nachweisbar) #	0,0016 mg/dm ² #		
Azofarbstoffe		0,1 mg/kg als aromatisches Amin (Summenwert gelisteter Verbindungen) (nicht nachweisbar) #		
Farbmittel		kein Ausbluten #		
Fluoreszierende Aufheller (FWAs)		kein Ausbluten #		
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	0,01 mg/kg (nicht nachweisbar)	0,0016 mg/dm ² (Summenwert gelisteter Verbindungen)		
Di-n-butylphthalat (DBP)	0,3 mg/kg	0,05 mg/dm ²		TDI: 10 µg/kg Körpergewicht (KG)/Tag
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	1,5 mg/kg	0,25 mg/dm ²		TDI: 50 µg/kg KG/Tag

Tabelle 3: Fortsetzung

Substanz	Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact 2010 [24]		RAL-UZ 14 [53]	TDI-Werte/ Innenraumrichtwerte
	Übergang auf Lebensmittel (spezifischer Migrationsgrenzwert)	Maximal zulässiger Gehalt in Papier und Pappe ¹⁾	Maximal zulässiger Gehalt in Papier	
Diisobutylphthalat (DIBP)	0,5 mg/kg (Säuglingsnahrung), 1,0 mg/kg (andere Lebensmittel)	0,08 mg/dm ² (Säuglingsnahrung), 0,17 mg/dm ² (andere Lebensmittel)		
Summe aus DBP+DIBP	Siehe DIBP	Siehe DIBP		
Benzylbutylphthalat (BBP)	30 mg/kg	5 mg/dm ²		TDI: 500 µg/kg KG/Tag
Diisononylphthalat (DINP)	9 mg/kg	1,5 mg/dm ²		TDI: 150 µg/kg KG/Tag
Diisodecylphthalat (DIDP)	9 mg/kg	1,5 mg/dm ²		TDI: 150 µg/kg KG/Tag
Benzophenon	0,6 mg/kg	0,1 mg/dm ²		TDI: 0,03 mg/kg KG/Tag
Summe aus Benzophenon, Hydroxybenzophenon, 4-Methylbenzophenon	0,6 mg/kg	0,1 mg/dm ²		
Diisopropyl-naphthalin		so gering wie technisch möglich	Zulässige Emission von Kopierpapier: 6 µg/g Papier	
Bisphenol A	0,6 mg/kg #	0,1 mg/dm ² #	Prüfbericht (für Kaltwasserextrakt) muss einmal jährlich vorgelegt werden	TDI: 0,05 mg/kg KG/Tag

Die **fett gedruckten** Substanzen werden nach Angaben der Industrierichtlinie in der Regel nur in Recyclingpapier gefunden.

1) Unter der Annahme, dass die gesamte Substanz aus dem Papier bzw. der Pappe in das Lebensmittel migriert (einwandert), ist es möglich, die zulässigen Gehalte in Lebensmitteln in zulässige Konzentrationen für Papier/Pappe umzurechnen. Nach Angaben der Industrierichtlinie [24] wird in EU-Risikobewertungen der Migration ein „standardisiertes“ Packmittel/Lebensmittelverhältnis von 6 dm² Packmaterial in direktem Kontakt mit 1 kg Lebensmittel zugrunde gelegt. Unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses müssen die auf Kilogramm Lebensmittel bezogenen Werte mit 0,167 multipliziert (oder durch 6 dividiert werden), um zu den korrespondierenden Gehalten in 1 dm² Papier oder Pappe zu gelangen.

#: Die Überprüfung der Anforderung ist nur erforderlich, wenn die fertigen Erzeugnisse für den Kontakt mit feuchten und/oder fettenden Lebensmitteln vorgesehen sind.

Für Recyclingpapier für den grafischen Bereich gemäß u. a. der Sortenstatistik „Büro- und Administrationspapiere“ gibt es ein Umweltzeichen [53]. Die Grundlage für die Vergabe des Zeichens wurde von der Jury Umweltzeichen in Zusammenarbeit mit dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, dem Umweltbundesamt und unter Einbeziehung der Ergebnisse der von der RAL gGmbH einberufenen Anhörungsbesprechungen beschlossen. Die Vergabegrundlagen legen u. a. einen Höchstwert für Pentachlorphenol von 0,15 mg/kg im fertigen Papier fest und machen Vorgaben zu den möglichen Inhaltsstoffen DIPN und Bisphenol A. Das Zeichen erlaubt den Einsatz von Fabrikationshilfsstoffen nur gemäß der Empfehlung XXXVI des BfR. Zum Teil sind die Anforderungen des RAL-UZ 14 weitgehender als die der Empfehlung XXXVI. So werden beispielsweise Verwendungsverbote von optischen Aufhellern und des Komplettierungsmittels Ethylendiamintetraacetat (EDTA) ausgesprochen. Außerdem gibt das Zeichen Begrenzungen bei den Emissionen von flüchtigen und schwerer flüchtigeren organischen Stoffen als Summenwerte (total volatile organic compounds (TVOC) bzw. total semivolatile organic compounds (TSVOC)) und DIPN von Kopierpapier vor. Möglicherweise über die als Rohstoffe verwendeten Altpapiere in das Recyclingpapier eingeschleppte Stoffe, die nicht gesondert erfasst werden, bleiben jedoch ggf. unberücksichtigt (siehe auch Tabelle 3).

Im Einzelnen gelten bei den Vergabegrundlagen des RAL-UZ 14 die folgenden gefährstoffbezogenen Bestimmungen:

- Beim Einsatz von Altpapier sind Einzelsorten, wie Selbstdurchschreibepapiere (als Quelle von DIPN), neue Späne aus Wellpappe und unsortiertes Altpapier ausgeschlossen. Bei unvermeidbarem Eintrag von sortiertem Büropapier und bunten Akten (als mögliche Quellen von DIPN) darf der Anteil von Selbstdurchschreibepapieren in diesen Sorten maximal 4 % betragen, oder es muss alternativ durch ein technisches System sichergestellt werden, dass DIPN zu mindestens 90 % aus dem Faserkreislauf ausgeschleust wird.
- Der Gehalt an Pentachlorphenol im Endprodukt Papier darf höchstens 0,15 mg/kg betragen.
- Der Gehalt an Bisphenol A ist nach einem festgelegten Verfahren in einem Kaltwasserextrakt zu bestimmen und einmal jährlich ist hierüber ein Prüfbericht vorzulegen.
- Es dürfen nur Prozesshilfsstoffe verwendet werden, die in der XXXVI. Empfehlung des BfR angeführt sind, die dort angegebenen Höchstmengen bzw. Konzentrationen sind einzuhalten.
- Für die Herstellung der Produkte dürfen keine Hilfsmittel eingesetzt werden, die Glyoxal enthalten.
- Optische Aufheller dürfen nicht eingesetzt werden.
- Als Farbmittel dürfen keine Azofarbstoffe oder Pigmente eingesetzt werden, die eines der in der Richtlinie 2002/61/EWG oder in der TRGS 614 genannten Amine abspalten können.
- Es dürfen keine Farbmittel (Pigmente oder Farbstoffe) eingesetzt werden, die Quecksilber-, Blei-, Cadmium- oder Chrom(VI)-Verbindungen als konstitutionelle Bestandteile enthalten.
- Darüber hinaus dürfen keine Farbmittel, Oberflächenveredelungs-, Hilfs- und Beschichtungsstoffe eingesetzt werden, die gemäß Gefahrstoffverordnung 3 § 4 nach Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG (Bekanntmachung der Liste der gefährlichen Stoffe und Zubereitungen mit allen Anpassungsrichtlinien) eingestuft sind und die gemäß Anhang VI dieser Richtlinie 67/548/EWG mit folgenden R-Sätzen zu kennzeichnen sind:

- R 40 (Verdacht auf krebserzeugende Wirkung)
- R 43 (Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich)
- R 45 (kann Krebs erzeugen),
- R 46 (kann vererbare Schäden verursachen),
- R 49 (kann Krebs erzeugen beim Einatmen)
- R 60 (kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen)
- R 61 (kann das Kind im Mutterleib schädigen)
- R 62 (kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen)
- R 63 (kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen)
- R 68 (irreversibler Schaden möglich),

oder die entsprechend der jeweils gültigen Fassung der TRGS 905 als krebserzeugende, erbgutverändernde oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe eingestuft sind, oder für die nach § 5 der Gefahrstoffverordnung der Hersteller oder Einführer selbst eine Einstufung nach Anhang VI der Richtlinie 67/548/EWG in eine der o. g. Kategorien vornehmen muss.

- Bei der Aufbereitung der Altpapiere muss auf Chlor, halogenierte Bleichchemikalien und biologisch schwer abbaubare Komplexbildner wie z. B. Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Diethylentriaminpentaacetat (DTPA) vollständig verzichtet werden.
- Bei der Herstellung der Produkte dürfen als Biozide nur solche Stoffe eingesetzt werden, die als sogenannte alte Stoffe in der EG-Verordnung 2032/20037 im Anhang II gelistet sind. Das heißt, sie müssen für die jeweilige Biozid-Produktart notifiziert und in das EU-Prüfprogramm aufgenommen worden sein. Bei Verwendung neuer (nicht gelisteter) Wirkstoffe ist eine Zulassung des verwendeten Biozid-Produktes nach dem Biozidgesetz erforderlich. Bis zum Wirksamwerden der Zulassungspflicht für Biozid-Produkte mit alten Wirkstoffen sind nur die Stoffe erlaubt, die zusätzlich in der XXXVI. Empfehlung des BfR aufgeführt sind. Nicht verwendet werden darf Tetramethylthiuramdisulfid (CAS-Nr. 127-36-8).
- Recyclingpapier, das zum Bedrucken mit elektrofotografischen Drucker oder Kopierern bestimmt ist („Kopierpapier“), muss auf sein Potenzial zur Emission von flüchtigen organischen Stoffen (TVOC, SVOC und DIPN) mittels Direkt-Thermodesorption (TDS) untersucht werden. Dies geschieht an drei verschiedenen Chargen des konfektionierten Papiers. Hierzu wird ein Papierstreifen (ca. 3 mm x 60 mm, 13 ± 1 mg) im Heliumstrom von 40 auf 180 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 5 min gehalten. Die dabei extrahierten Substanzen werden anschließend gaschromatographisch aufgetrennt und mittels Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert. Die so ermittelten TDS-Werte dürfen folgende Konzentrationen nicht überschreiten:
 - TVOC: 60 Mikrogramm pro Gramm ($\mu\text{g/g}$) Papier,
 - TSVOC: 80 $\mu\text{g/g}$ Papier,
 - DIPN: 6 $\mu\text{g/g}$ Papier.

Im Sinne dieses Prüfverfahrens sind

- VOC (volatile organic compounds, flüchtige organische Verbindungen): die identifizierten und nicht identifizierten organischen Verbindungen, die zwischen n-Hexan und n-Hexadecan eluieren, einschließlich dieser Verbindungen,

- TVOC (total volatile organic compounds): die Summe der Konzentrationen ($\mu\text{g/g}$) der identifizierten und nicht identifizierten flüchtigen organischen Verbindungen, die zwischen n-Hexan und n-Hexadecan eluieren, einschließlich dieser Verbindungen, berechnet als Toluoläquivalent,
 - SVOC (schwerer flüchtige organische Verbindungen) (identifiziert und nicht identifiziert), die nach n-Hexadecan bis n-Docosan eluieren,
 - TSVOC (total semivolatile organic compounds): die Summe der Konzentrationen ($\mu\text{g/g}$) der identifizierten und nicht identifizierten schwerer flüchtigen organischen Verbindungen, die nach n-Hexadecan bis n-Docosan eluieren, berechnet als Toluoläquivalent.
- Es dürfen keine Diisobutylphthalat(DIBP)-haltigen Klebstoffe für die Herstellung von Fertigprodukten eingesetzt werden.

6 Chemische Zusammensetzung der beim Betrieb von Laserdruckern und Kopierern emittierten Partikel

Seit einiger Zeit ist bekannt, dass der Betrieb von Laserdruckern und Kopierern zu einer Emission von ultrafeinen Partikeln führen kann, als deren Quellen neben den eingesetzten Tonerprodukten und Materialien der Geräte auch Papiere diskutiert wurden. Eine Studie des Fraunhofer-Instituts für Holzforschung – Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) und der Queensland University of Technology (QUT) [54] kommt zu dem Erkenntnis, dass Laserdrucker im Betrieb Partikel im Submikrometerbereich emittieren, die sich hauptsächlich aus semivolatilen (schwerer flüchtigen) organischen Komponenten (semivolatile organic compounds, SVOC) zusammensetzen. Als Verursacher dieser Emissionen wurden die Fixiereinheiten der Geräte benannt, an denen durch hohe Temperaturen Substanzen verdampfen.

Partikel, die bei Druckeruntersuchungen in Durchflussskammern auf filmbeschichteten Gittern gesammelt und transmissionselektronenmikroskopisch untersucht wurden, setzten sich fast vollständig aus SVOC zusammen und enthielten nur Spuren von anorganischen Partikeln. Auf der Basis von Elementen, die in den Partikeln gefunden wurden (Ca, Fe), seien diese am wahrscheinlichsten auf das mit Calcium beschichtete Druckerpapier sowie auf das Eisenoxid des Toners zurückzuführen.

Die Druckeruntersuchungen erbrachten keine direkte Korrelation zwischen dem Flächendeckungsgrad des Druckerpapiers mit Tonern und der Partikelemission bzw. den TVOC-Konzentrationen (total volatile organic compounds, TVOC, Summe der flüchtigen organischen Verbindungen).

Nach Autorenangaben sollen Assoziationen zwischen der emittierten Partikelkonzentration und dem eingesetzten Papiertyp bestehen, jedoch in den meisten Fällen in schwächerem Ausmaß als dies für die eingesetzten Tonertypen gilt. Ferner bestünden Korrelationen zwischen dem Papiertyp und der emittierten TVOC-Konzentration.

Die Autoren vermuten, dass sich Drucker mit hoher Partikelemission von niedrig emittierenden Geräten durch größere Temperaturinstabilitäten der Fixierwalzenheizung während der kurzen Intervalle beim Papierwechsel an der Fixiereinheit unterscheiden. Die Autoren stellen die Hypothese auf, dass die Partikel sekundärer Natur sind, und in der Luft aus den Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus dem geschmolzenen Toner und dem Papier entstehen. Dabei vermuten sie zwei Partikelentstehungsmechanismen: homogene Nukleation von SVOC-Komponenten und/oder sekundäre Partikelbildung durch Reaktion zwischen VOC und Ozon, die zur Bildung weiterer SVOC führen könnte. Geringe Ozonbildung in Korrelation zur Partikelbildung konnte bei den beiden geprüften Druckern gemessen werden.

Die Autoren schlussfolgern aus ihrer Studie, dass die Partikel im Submikrometerbereich aus der Druckeremission mindestens zwei verschiedene Verbindungen enthalten müssen, die wasserunlöslich und bei 130 °C flüchtig sind. Insgesamt hängen bei Druckern die Evaporation und die Partikelentstehung von zahlreichen Faktoren ab, die instabil und schwierig vorherzusagen seien. So spiele z. B. die Druckerhistorie eine Rolle, indem SVOC an Ladungsaufnahmebändern kondensieren und die Ablagerungen bei nachfolgenden Druckprozessen verdampfen können.

Die folgenden Verbindungen waren in zunehmenden Konzentrationen in Proben aus emittierten Partikeln und Gasen vorhanden und können somit potenzielle Kandidaten für die initialen Precursor-VOC sein: 2-Methylpentan, 2-Propanol, 3-Methylhexan, 3-Methylpentan, Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, m,p-Xylol, Styrol, Undecan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan und Dimethylphthalat. Darunter sind Ethylbenzol, die Xylol-Isomeren, Styrol, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan und Dimethyl-

phthalat wasserunlöslich und weisen einen Siedepunkt über 130 °C auf. Viele dieser Chemikalien sind jedoch u. U. zu volatil, um persistierende Partikel zu bilden.

Untersuchungen von *Brand et al.* [55] an einem gängigen Schwarzweiß-Laserdrucker (HP Laserjet 2300dn) bestätigten diese Ergebnisse dahingehend, dass bei der Erhitzung von Tonermaterial in der Fixiereinheit des Druckers Komponenten des Toners verdampfen, die dann zu ultrafeinen Aerosolteilchen kondensieren. Der normale Druckerbetrieb führte in einer 32 m³ großen Kammer zu einer Konzentration von ca. 30 000 Partikeln (Größe: 20 bis 30 nm) pro cm³. Beim Betrieb des Druckers mit leerer Tonerpatrone trat keine Partikelemission auf. Verwendete man allerdings bereits bedrucktes Papier im Drucker mit leerer Tonerpatrone, so wurden erneut Emissionen beobachtet. Wurde bedrucktes Papier mehrfach ohne Toner verwendet, so nahm die Partikelkonzentration nach und nach ab.

Wolkoff et al. [56] weisen darauf hin, dass auch nach dem Druck bzw. dem Kopiervorgang Emissionen von VOC aus dem bedruckten Papier auftreten können. In den Emissionen von elf bedruckten Papieren wiesen sie 31 verschiedene VOC nach, die von den leichter flüchtigen Komponenten des Toners dominiert wurden. Vorherrschende Verbindungen waren Toluol, Xylol, Ethyl- und Propylbenzol und Styrol. Am Beispiel von Styrol wurde eine Emissionsrate von ~ 5 µg/m²·h in frisch bedrucktem Papier ermittelt.

7 Emissionen beim Erhitzen von Papier

Beim Druckvorgang von Laserdruckern und Kopierern durchläuft das Papier eine 180 °C heiße Fixiereinheit. Untersuchungen zum Emissionsverhalten von erhitztem Papier erlauben es, den alleinigen Beitrag von Papier an den Emissionen von Druckern und Kopierern zu beleuchten.

Jann et al. [57] fanden bei Emissionsmessungen von Druckern in 1-m³-Emissionskammern Hinweise auf eine gewisse Abhängigkeit der Partikelemission von der zum Drucken verwendeten Papiersorte. Dabei wies Recyclingpapier im Vergleich zu Frischfaserpapier höhere Emissionswerte auf. Während dem Papier für die VOC-Emissionen ein eher geringer Beitrag zugeschrieben wurde, zeigten sich teilweise insbesondere für das eingesetzte Recyclingpapier deutliche SVOC-Emissionen. Den Autoren stellte sich jedoch die Frage, inwieweit SVOC-Emissionen mit dem eingesetzten Kurzzeitmessverfahren bei Kammeruntersuchungen zuverlässig gemessen werden können.

Die nach einer direkten Thermodesorption (TDS) (Endtemperatur: 180 °C) von Recyclingpapier bei Chromatogrammen von GC/MS(Gaschromatographie/Massenspektrometrie)-Läufen gefundenen SVOC zeigten eine sehr gute Übereinstimmung des Peakmusters und der identifizierten Einzelsubstanzen mit den bei der Kammermessung detektierten SVOC aus Druckern. Dies wurde so gedeutet, dass die bei Emissionsuntersuchungen von Druckern emittierten SVOC auf das eingesetzte Papier zurückgehen. Insgesamt wurden bei der Direkt-TDS aus den untersuchten Frischfaserpapieren deutlich weniger SVOC abgegeben als aus dem untersuchten Recyclingpapier. Beim Recyclingpapier konnten im Chromatogramm einer Direkt-TDS u. a. die folgenden Verbindungen detektiert werden: Essigsäure, Hexanal, Isopropyllaurat, Diisopropylnaphthalin, Octadecan, Octadecen, Methyloleat, Eicosen, Docosen; im Falle von Frischfaserpapier u. a. ortho-Hydroxybiphenyl, Hexadecansäure, Octadecen, Eicosen, Docosen [57].

Bei anderen Untersuchungen zum Emissionsverhalten von zwölf verschiedenen altpapierhaltigen Papieren nach den Vorschriften des RAL-UZ 14 [53] waren die in den einzelnen Papieren nachweisbaren Stoffe in ihrer Menge und Zusammensetzung nicht identisch. Ein großer Teil der in den Chromatogrammen nach Thermodesorption der Papiere identifizierten Stoffe waren Alkane, Alkene, Cycloalkane, aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone, die zum Teil aus dem eingesetzten Altpapier stammten, zum anderen Teil als Naturstoffe vorkommen und durch den Ausgangsstoff Holz in den Faserverbund gelangten. Ausgewählte Ergebnisse der Einzelstoff-Identifizierung für ein altpapierhaltiges Kopierpapier waren: Kohlendioxid, 2-Methyl-1-propen, Trimethylamin, Ameisensäure, Hydroxyacetaldehyd, 1-Hydroxypropanon, Hexanal, 2(5H)-Furanon, Butyrolacton, 2-Hydroxycyclopentanon, Decanal, Alkyl. Undecadienon, Butoxyethoxyethanol, Cyclotetradecan, Tetradecyloxiran, Phthalat, Eicosan, 1-Hexadecanol, Tetradecadien, 3-Eicosen. In keiner der untersuchten Papierproben wurden endokrin wirksame Stoffe in relevanten Konzentrationen identifiziert. Alle Proben emittierten Spuren einiger weniger Phthalate, die aus dem eingesetzten Altpapier resultierten [5].

8 Erkenntnisse zu gesundheitlichen Effekten beim Umgang mit (Büro)papier bzw. Papierstaub

8.1 Erfahrungen beim Menschen

Die Verwaltungs-Berufsgenossenschaft widmete sich in einer Broschüre „Gesundheit im Büro“ (VBG-Fachinformation BGI 5018, Ausgabe 2007, [58] bzw. BGI 5018 [59]) der Frage, ob Papier krank machen kann. Sie stellt fest, dass von üblichen unbeschichteten Papiersorten, die im Büro verwendet werden, keine Gesundheitsgefahren ausgehen. Obwohl Papier (besonders Recyclingpapier) Hunderte verschiedene Stoffe enthält, führe Papierkontakt nach überwiegender Auffassung von arbeitsmedizinisch qualifizierten Dermatologen zu keiner allergischen Reaktion der Haut, da der flüchtige Kontakt im trockenen Milieu ein Eindringen möglicherweise sensibilisierender Substanzen (z. B. Kolophonium) in tiefere Hautschichten verhindere. Allergische Reaktionen wurden demnach gelegentlich bei Selbstdurchschreibepapieren, bei denen die Farbteile in Mikrokapseln auf der Papierrückseite aufgebracht sind, vermutet. Welche Stoffe diese Reaktionen auslösen, sei nicht bekannt.

Verschiedene Autoren berichteten über Fälle allergischer Kontaktdermatitiden in Verbindung mit Expositionen gegenüber kohlefreien Durchschreibepapieren oder deren Komponenten [60 bis 64]. Dem US-amerikanischen National Institute of Occupational Safety and Health [18] sind in Tests zum Nachweis allergischen Potenzials bei intensivem Hautkontakt (repeated insult patch test, RIPT) vereinzelt Fälle allergischer Kontaktdermatitiden in Verbindung mit kohlefreien Durchschreibepapieren bzw. deren Komponenten nur aus den 1970er-Jahren bekannt geworden, was nach Ansicht des NIOSH möglicherweise darauf hindeuten kann, dass die Allergie auslösenden Komponenten der früheren Untersuchungen in neueren Papieren nicht mehr verwendet werden. Das NIOSH schlussfolgerte aus einer Literaturrecherche, dass die Exposition gegenüber verschiedenen Sorten kohlefreier Durchschreibepapiere oder deren Komponenten unter bestimmten Umständen Reizungen der Haut, der Augen sowie des oberen Atemtraktes ausgelöst haben. Diese Schlussfolgerung beruhe vorwiegend auf Ergebnissen epidemiologischer Untersuchungen, die auf eine milde bis moderat reizende Wirkung dieser Papiere hinwiesen, auf milden Effekten in Tierversuchen und auf dem Vorhandensein bekannter Irritantien und Allergenen in einigen kohlefreien Durchschreibepapieren. Als Beispiele wurden genannt: Formaldehyd, Kerosin, Phthalate, Acrylate, Glutaraldehyd, Amine und Isocyanate. Systemische Reaktionen nach Hautkontakt mit kohlefreien Durchschreibepapieren wurden in Form einer Mastzellen- und/oder Basophilen-degranulation bei drei Patienten beobachtet.

Das NIOSH [18] hebt hervor, dass kohlefreie Durchschreibepapiere extrem heterogen zusammengesetzt seien und zwischen den in Europa und den USA verwendeten Produkten Unterschiede bestünden. Unsicher sei, ob die in der Vergangenheit beobachteten Wirkungen bei neueren Formulierungen von kohlefreien Durchschreibepapieren noch ein signifikantes Risiko für Beschäftigte bergen.

Vereinzelt liegen Fallbeschreibungen über kontaktallergische Reaktionen auf Papiere wie Schreibpapier, Zeitungspapier, Staub von Lebensmittelkartons, papierbasierter chirurgischer Kleidung oder Zigarettenpapier bei Kolophonium-Allergikern vor [65 bis 69]. Eine Kasuistik betrifft Telefaxpapier, wobei möglicherweise das mit 1 % in dem Material enthaltene Kolophonium eine Kontaktallergie bei einer Sekretärin verursacht haben könnte [70].

Sehr vereinzelt wurden Fälle von Kontaktallergien mit Formaldehyd im Papier in Verbindung gebracht [71]. Als Ursachen einer Kontaktdermatitis wurden darüber hinaus auch feuchte

z. B. mit Methyl dibromoglutaronitril (Dibromodicyanobutan; MDBGN) bzw. (Chlor)-Methylisothiazolinon (CMI/MI) konservierte Toilettenpapiere beschrieben [72 bis 75].

Biedermann et al. [76] untersuchten, ob durch einen Hautkontakt mit Bisphenol A (BPA) in Thermopapieren möglicherweise systemisch toxische Wirkungen auftreten können. Sie fanden Hinweise, dass bei einem wiederholten Kontakt der Finger mit Thermopapier (mit bis zu 17 g/kg Bisphenol) über zehn Stunden am Tag, wie er bei Kassierern vorkommt, die möglicherweise resultierende systemische BPA-Belastung deutlich unterhalb des derzeitigen EFSA-TDI-Wert von 0,05 mg Bisphenol A/kg Körpergewicht/Tag bleibt. Größere Hautkontaktflächen oder Hautcremes, die die Hautpermeabilität erhöhen, können diesen Abstand jedoch verringern.

Auf die Bedeutung der physikalischen Hautreizung durch Papierstaub weisen *Korinth* et al. [77] hin. Sie beobachteten bei 71 Beschäftigten von Abfertigungsabteilungen zweier Zeitungsdruckereien, die hauptsächlich gegenüber Papier und Staub exponiert waren, eine unerwartet hohe Punktprävalenz von Hautveränderungen der Hände (Erythem, Schuppigkeit, klinisch klassifiziert als frühe Stadien einer Dermatitis).

Wie die ehemalige Berufsgenossenschaft Druck- und Papierverarbeitung (jetzt: BG Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse) in ihrer Broschüre „Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz in der Weiterverarbeitung und der Buchbinderei“ [78] ausführt, kann Papier – insbesondere, wenn es frisch beschnitten ist – rein mechanisch kleinste Verletzungen der Haut verursachen und so das Eindringen von Allergenen, aber auch Keimen in die Haut begünstigen. Den frisch beschnittenen Papieren hängt oft eine Menge Papierstaub vom Schnittvorgang an. Die große Gesamtoberfläche von Papierstaub kann einen intensiven Hautkontakt ermöglichen und so das Eindringen von Allergenen, wie z. B. aus Bindemitteln von Papierklebstoffen oder aus Beschichtungsstoffen, wie Kolophonium, Abietinsäure oder Konservierungsstoffe in die Haut erleichtern.

Vereinzelt liegen Untersuchungen zu möglichen Zusammenhängen zwischen Papierstaubexpositionen am Arbeitsplatz und gesundheitlichen Beschwerden (z. B. Sick-Building-Syndrom-ähnlichen Symptomen) bei Büroangestellten vor. Diese Studien sind aufgrund ihres Querschnittsdesigns, Recall-Bias (Erinnerungsfehler oder Erinnerungsverzerrung) bei Fragebogenuntersuchungen, fehlender objektiven Analysen der Staubexposition, kleiner Studienkollektive und des Einflusses möglicher Koexpositionen insgesamt schwierig zu bewerten.

Im Rahmen einer bevölkerungsbasierten Querschnittsuntersuchung folgerten *Jaakkola* et al. [79] aus den Beschreibungen von 342 Büroangestellten Zusammenhänge zwischen einem erhöhten Risiko für Kopfschmerzen und Müdigkeit sowie anderen Beschwerden z. B. Atemwegssymptome und Expositionen jeweils gegenüber kohlefreiem Durchschreibepapier, Papierstaub oder Emissionen von Druckern und Kopierern. Bei Personen, die nach eigenen Angaben am Arbeitsplatz gegenüber Papierstaub (≥ 1 h/Woche) exponiert waren, wurden nach Adjustierung für Alter und Geschlecht im Vergleich zu Nichtexponierten (Papierstaubexpositionen < 1 h/Woche) Hinweise auf ein statistisch signifikant erhöhtes Risiko für selbst berichtete Kopfschmerzen und Müdigkeit sowie statistisch nicht signifikant erhöhte Risiken für Beschwerden des oberen Atemtraktes und der Haut gefunden. Die Adjustierung für weitere Confounder (Störfaktoren) erbrachte bei z. T. breiten Konfidenzintervallen keine statistisch signifikanten Zusammenhänge.

Jaakkola und *Jaakkola* [80] führten eine bevölkerungsbasierte Fall-Kontroll-Studie zu möglichen Zusammenhängen zwischen selbst berichteten Expositionen bei Büroangestellten und dem Auftreten von Asthma durch. Bei 133 Fällen und 316 Kontrollen ermittelten die Autoren nach der Adjustierung für Confounder wie dem Raucherstatus eine Assoziation zwischen dem Auftreten von Asthma und Expositionen (≥ 1 h/Woche) gegenüber Papierstaub (Odds

ratio – OR¹: 1,97; 95%-Konfidenzintervall – KI²: 1,25 bis 3,10) bzw. Selbstdurchschreibepapieren (OR: 1,66; 95%-KI: 1,03 bis 2,66).

Torén et al. [81] beobachteten in einer Fall-Kontroll-Studie zum möglichen Asthmarisiko in Beziehung zu beruflichen Expositionen unter Einwohnern der Region Göteborg, Schweden, bei der Untergruppe der weiblichen Beschäftigten mit selbst berichteten Expositionen gegenüber Papierstaub ($n = 24$) nach Berücksichtigung von Alter und Raucherstatus ein erhöhtes Asthmarisiko (OR: 2,6; 95%-KI: 1,5 bis 4,3). Von den Frauen waren im Jahr vor der Asthmadignose 14 als Verwaltungsangestellte, drei als Postbedienstete, drei als Krankenschwestern, zwei als Reinigungskräfte angestellt. Zwei Betroffene machten keine Angaben zu ihrer beruflichen Tätigkeit.

Hellgren et al. [82] führten eine bevölkerungsbasierte Fragebogenstudie zu möglichen Zusammenhängen zwischen selbst berichteten Symptomen nicht infektiöser Rhinitis (wie verstopfte Nase und/oder Niesattacken ohne Kältereiz) und beruflichen Expositionen, Alter, Geschlecht und Rauchverhalten unter Einwohnern einer Region in Schweden durch. Für das Kollektiv von 32 Frauen mit selbst berichteten Expositionen gegenüber Papierstaub im Jahr des Auftretens der Rhinitis ermittelten die Autoren nach Berücksichtigung des Alters, des Rauchverhaltens und des Atopiestatus ein im Vergleich zu nicht exponierten Referenzpersonen höheres Risiko für das Auftreten nicht allergischer Rhinitis. Zu der Gruppe zählten Sekretärinnen ($n = 12$), Arbeiterinnen in Papierfabriken ($n = 5$), Lehrerinnen ($n = 2$), Reinigungskräfte ($n = 2$) und eine Buchbinderin.

In den beiden vorgenannten Studien heben die Autoren u. a. den möglichen Einfluss von Fehlern oder Verzerrungen bei der Datenerhebung (Bias) auf die Studienergebnisse hervor, wie die im Vergleich zu Kontrollen stärkere Tendenz von Personen mit Rhinitis bzw. Asthma zur Überbewertung der Papierstaubbelastung in Büros.

Kurt et al. [83] ermittelten in einer bevölkerungsbasierten Fragebogenuntersuchung zu möglichen Zusammenhängen zwischen beruflichen Expositionen und Asthma, allergischer Rhinitis und Ekzemen in der Türkei nach Berücksichtigung u. a. des Rauchverhaltens bei einer Untergruppe von 28 Personen Hinweise auf eine Assoziation zwischen selbst berichteten Expositionen gegenüber Papierstaub und einer erhöhten Prävalenz von Kurzatmigkeit und Husten.

Bei Vergleichsuntersuchungen von 15 Patienten, die mit nasaler Hyperreaktivität (vasomotorische Rhinitis) auf Zeitschriften reagierten, mit sechs symptomfreien Kontrollen wurden Hinweise ermittelt, dass die nasalen Symptome der Patienten eher von Papierstaub als von Dämpfen aus Druckfarben verursacht worden waren [84].

Bei 14 Buchbindern (Nichtraucher) mit über zehnjähriger Beschäftigungsdauer wurden im Vergleich zu 13 nicht rauchenden Büroangestellten als Kontrollen im Durchschnitt schwache, klinisch nicht relevante Veränderungen der Lungenfunktion gemessen. Die Veränderungen wurden mit den langzeitigen niedrigen Expositionen der Buchbinder gegenüber Papierstaub ($< 1 \text{ mg/m}^3$) in Verbindung gebracht, wobei nach Ansicht der Autorin jedoch aufgrund der

¹ Das Odds Ratio gibt als statistische Maßzahl das Verhältnis der Erkrankungschance zwischen Exponierten und Nicht-Exponierten an.

² Das Konfidenzintervall ist der Unsicherheitsbereich für die Schätzung eines bestimmten, nicht bekannten Parameters. Ein 95%-Konfidenzintervall beispielsweise enthält den gesuchten Parameter mit einer Wahrscheinlichkeit von 95%. Aus dem Konfidenzintervall lassen sich Schlüsse bezüglich der statistischen Signifikanz ziehen.

Mischexposition in Buchbindereien ein Kausalzusammenhang nur schwer nachzuweisen sei [85].

Vergleiche von Büroarbeitsplätzen mit Arbeitsplätzen in der industriellen Papierherstellung sind nur begrenzt möglich, da dort aufgrund von Mischexpositionen Kausalbeziehungen zwischen gesundheitlichen Effekten und bestimmten Stoffen nur schwierig abzuleiten sind [86]. So liegen beispielsweise begrenzt aussagefähige Ergebnisse über Assoziationen zwischen hohen Expositionen gegenüber reduzierten Schwefelverbindungen und Chlor und erhöhten Risiken für ischämische Herzkrankheit bzw. eine eingeschränkte Lungenfunktion und Atemwegssymptomen bei Arbeitern in Papierfabriken vor [87]. Luftgetragene biologische Agenzien (Endotoxin, β -1,3-D-Glucan) sind mit einer erhöhten Prävalenz selbst berichteter Atemwegsbeschwerden, einem erniedrigten forcierten Expirationsvolumen pro Sekunde (FEV1) sowie einer erhöhten Atemwegsreagibilität bei Arbeitern einer Papierfabrik in Verbindung gebracht worden [88]. Bei der Übertragung von Ergebnissen aus älteren epidemiologischen Untersuchungen auf aktuelle Arbeitssituationen ist zudem zu beachten, dass einige Gefahrstoffe, denen Arbeiter in der Vergangenheit in der Papierindustrie ausgesetzt waren, mittlerweile verringert oder eliminiert wurden.

Bei einer Querschnittsuntersuchung wurden hohe Papierstaubexpositionen, wie sie in „Soft-tissue“-Papierfabriken auftreten können, mit erhöhten Prävalenzen von Atemwegssymptomen – insbesondere der oberen Atemwege – bei exponierten Beschäftigten in Verbindung gebracht [89; 90]. Einige Autoren beschrieben auch eine erhöhte Prävalenz von Symptomen des unteren Respirationstrakts [91; 92].

Thorén et al. [93] fanden in einer Fall-Kontroll-Studie unter männlichen Arbeitern einer schwedischen Papierfabrik zur Herstellung von „Soft paper“ Hinweise auf ein erhöhtes Sterblichkeitsrisiko (OR 3,8, $p < 0,05$) durch Bronchialasthma und chronisch obstruktive Lungenerkrankung (COPD). Dabei wurden jedoch lediglich zwölf Fälle berücksichtigt, sechs davon Exponierte, sowie die Expositionsbedingungen einschließlich konfundierende Faktoren wie das Rauchverhalten unzureichend charakterisiert. Aus einer weiteren Studie [94] ergaben sich keine definitiven Schlussfolgerungen zu einer Assoziation zwischen Asthma und Papierstaubexpositionen bei Arbeitern einer „Softpaper“-Fabrik. Bei einem Abgleich der Sterbedaten aus den Jahren von 1971 bis 1980 mit berufsspezifischen Informationen des nationalen Zensus von 1970 wurde keine erhöhte Sterblichkeit durch Bronchialasthma und chronisch obstruktiver Lungenerkrankung unter Arbeitern von Papierfabriken in Schweden festgestellt [22].

Umgebungsmessungen in sieben deutschen „Soft-Tissue“-Papierfabriken, in denen hauptsächlich reine Cellulose verarbeitet wurde (rezykliertes Papier stellte keine relevante Komponente der Produkte dar), ergaben für die Jahre von 1991 bis 1997 durchschnittliche Konzentrationen von inhalierbaren und respirablen Stäuben von 10,3 bzw. 0,22 mg/m³ und einen Mittelwert von 415 000 Fasern/m³ Luft. Mithilfe standardisierter Fragebögen wurde die Beziehung zwischen den kumulativen Expositionen gegenüber Staub/Fasern und Atemwegssymptomen bei 441 Beschäftigten (72 Kontrollen aus den Managementabteilungen, 90 Beschäftigten mit moderater Exposition wie Wartungsarbeiter, Elektriker, Mechaniker und 279 hoch exponierten Beschäftigten der Produktionsabteilungen) untersucht. Nach Adjustierung für Fabrik, Alter, Geschlecht und Rauchverhalten waren die OR in Relation zu den kumulativen Staubexpositionen signifikant erhöht für verstopfte Nase (18,2), Schleimhautreizung (6,5), ausgetrocknete Nase (8,9), Husten (3,5), Auswurf (7,5), Atemnot bei Kraftanstrengungen (2,6), Heiserkeit (11,3) und Niesattacken (7,9), jeweils für die höchste Expositions-kategorie > 100 „Staubjahre“ (mg/m³ x Jahre). Die Autoren fanden Hinweise auf einen kombinierten Einfluss der Intensität und der Dauer der Exposition auf Symptome mit signifikant erhöhten OR. Die adjustierten OR für Atemwegskrankheiten erreichten keine statistische Signifikanz. Nach Ansicht der Autoren könnte die höchste OR für chronische Bronchitis

(1,57) in der Untergruppe mit der längsten und höchsten Staubexposition auf ein möglicherweise schädigendes Potenzial hinweisen. Die Ergebnisse wurden in erster Linie auf die hohe Staubkonzentration ungeachtet des Fasergehaltes zurückgeführt [95].

Bei einer Querschnittsuntersuchung in einer „Soft-tissue“-Papierfabrik wurden unter Arbeitern mit mindestens zehnjähriger Exposition gegenüber $> 5 \text{ mg/m}^3$ Papierstaub Hinweise auf Einschränkungen der Lungenfunktion beschrieben [89], bei Beschäftigten mit niedrigeren mittleren Expositionen konnten in einer anderen Untersuchung keine derartigen Effekte beobachtet werden [91]. Zur Intensität und zum Mechanismus der Effekte liegen inkonsistente Studienergebnisse vor [92; 96; 97].

Umgebungsmessungen in neun deutschen „Soft-tissue“-Papierfabriken, in denen hauptsächlich reine Cellulose verarbeitet wurde, ergaben für die Jahre von 1991 bis 1997 mittlere Konzentrationen von inhalierbarem und respirablem Staub von 12,4 bzw. 0,28 mg/m^3 . In einem Kubikmeter Luft befanden sich durchschnittlich 420 000 Fasern. In Querschnittsuntersuchungen wurden bei 1 047 Arbeitern Lungenfunktionsprüfungen durchgeführt. 189 waren Kontrollpersonen aus dem Betrieb, 240 Beschäftigte mit einer moderaten Exposition (z. B. Elektriker und Mechaniker) und 618 Arbeiter mit hoher Exposition (z. B. Bediener der Maschinen und Packer). Bei der Untergruppe mit der höchsten kumulativen Staub- und Faserexposition ergab sich ein Abfall der forcierten Vitalkapazität (FVC) von 105,4 auf 96,9 % (Staub, > 100 „Staubjahre“ ($\text{mg/m}^3 \times \text{Jahre}$)) und 97,1 % (Fasern); für das forcierte Expirationsvolumen pro Sekunde (FEV₁) wurde ein Abfall der Werte von 107,3 auf 103,0 % bzw. 102,8 % ermittelt. Eine Dosis-Effekt-Beziehung war beim FVC ausgeprägter als beim FEV₁. Der FEV₁ in % vom FVC wies allerdings keine signifikanten Veränderungen mit dem Anstieg der kumulativen Expositionskonzentration auf. Die Parameterschätzungen in Bezug zu kumulierten Staub- und Faserjahren zeigten ähnliche Ergebnisse [98].

Langseth und Kjaerheim [99] fanden unter 3 143 Arbeiterinnen, die zwischen 1920 und 1993 erstmals für mindestens ein Jahr in norwegischen Papierfabriken beschäftigt waren und deren Daten mit dem zentralen norwegischen Todesfallregister von 1951 bis 2000 abgeglichen wurden, Hinweise auf ein erhöhtes Sterblichkeitsrisiko infolge ischämischer Herzkrankheiten und zerebrovaskulärer Krankheiten. Bei internen Vergleichen wies insbesondere die Subgruppe der 1 724 Frauen aus Papierabteilungen mit einer kürzeren Beschäftigungsdauer von < 3 Jahren ein erhöhtes Sterblichkeitsrisiko infolge ischämischer Herzkrankheiten und Atemwegskrankheiten auf. Als mögliche Ursache wurden Papierstaubexpositionen genannt. Aufgrund der fehlenden Berücksichtigung konfundierender Faktoren wie dem Rauchverhalten sind die Ergebnisse nur begrenzt aussagekräftig.

8.2 In-vitro-Versuche und tierexperimentelle Befunde mit Bezug zur inhalativen Toxizität von Cellulose

Schachter et al. [100] fanden bei In-vitro-Tests, dass Extrakte aus Papierstäuben, die in Papierrecyclingfabriken gesammelt wurden, eine dosisabhängige Konstriktion isolierter glatter Trachealmuskeln von nicht sensibilisierten Meerschweinchen bewirkten, bei denen möglicherweise die Freisetzung cholinergischer wie auch anderer Mediatoren eine Rolle spielt.

Warheit et al. [101] exponierten Gruppen von Ratten über zwei Wochen für sechs Stunden am Tag, fünf Tage in der Woche gegenüber Aerosolen mit Zielkonzentrationen von 300 und 575 Cellulosefasern/ml aus mechanisch behandelter Holzpulpe (Thermocell, Fa. Laxa Bruks, Schweden). Drei und zehn Tage sowie ein und drei Monate nach dem Expositionsende wurde zur Auswertung entzündlicher Wirkungen eine bronchoalveoläre Lavage (Gewinnung von Spülflüssigkeit des Bronchialsystems und Alveolarraumes) bei den Tieren vorgenommen. Sofort nach der Exposition sowie zusätzlich nach ein und drei Monaten erfolgten Untersuchungen zur Biopersistenz und zur Clearance (Elimination) der Fasern. Nach vorläufigen

Auswertungen erzeugte die zweiwöchige inhalative Exposition in der hohen Dosierung Lungenbelastungen im Bereich von 3×10^7 Fasern. Die Clearance der Fasern erfolgte moderat bis langsam. Die Mittelwerte der Faserzahlen in der Lunge gingen in der Hochdosisgruppe von $2,84 \times 10^7$ auf $1,55 \times 10^7$ im Verlauf von drei Monaten nach Beendigung der Exposition zurück. Die durchschnittlichen medianen Faserlängen in der Lunge wurden direkt nach der Exposition mit $13 \mu\text{m}$ und drei Monate nach Expositionsende mit $10 \mu\text{m}$ bestimmt. Die Fasern erzeugten eine milde vorübergehende Entzündungsantwort der Lunge, die innerhalb von zehn Tagen nach Expositionsende wieder auf Kontrollwerte zurückging.

Cullen et al. [102; 103] berichteten über Untersuchungen an Ratten, die über Zeiträume von einem Tag bis zu ungefähr drei Wochen für sieben Stunden am Tag, fünf Tage in der Woche gegenüber lungengängigen Cellulosefasern ($1\,000$ WHO-Fasern/ml) aus thermo-mechanisch behandelter Holzpulpe inhalativ exponiert wurden. Nach dem Expositionsende wurde eine Gruppe der Tiere über 28 Tage nachbeobachtet. Am ersten Tag nach Beginn der Exposition trat – gemessen an Parametern der bronchoalveolären Lavageflüssigkeit – eine Entzündungsreaktion der Lunge auf, die über den weiteren Versuchsablauf wieder zurückging [102]. Die Cellulosefasern setzten *in vitro* als Ausdruck der Schädigung der Zellmembran aus Rattenalveolarmakrophagen und Epithelzellen der Lunge weniger Lactatdehydrogenase frei als gleiche Konzentrationen (WHO-Fasern) Krokydolithasbest oder die künstliche Mineralfaser MMVF 10 [103].

Verschiedene Autoren veröffentlichten Tierversuchsergebnisse, bei denen die Reaktion der Lunge nach intratrachealer Instillation (Einträufelung in die Luftröhre) relativ großer Cellulosedosen erfasst wurde. Die eingesetzten Dosen bewegten sich im Bereich der „Staubüberladung“ der Lunge. In diesem Dosisbereich ist die Partikel-Clearance durch Alveolarmakrophagen (Fresszellen der Lungenbläschen) reduziert und geht mit einer Intensivierung der Entzündungsprozesse einher.

Reine Holzcellulose (mediane Faserlänge: $4,2 \mu\text{m}$, medianer Faserdurchmesser: $0,87 \mu\text{m}$, nach Größe gesichtet aus Avicel PH 105 Serva, Heidelberg, Deutschland) wies nach einer intratrachealen Instillation in Ratten eine relativ hohe Biobeständigkeit in der Lunge auf. Pro Tier wurde je 2 mg Testmaterial eingesetzt, zwei Tage bzw. ein, drei, sechs und zwölf Monate nach der Behandlung wurden die Lungen isoliert und untersucht. Die berechneten Halbwertszeiten der Faser-Clearance lagen im Bereich von $1\,000$ Tagen. Die Cellulosefasern und ein kommerzielles Cellulosefaserprodukt zur Wärmeisolierung („Isofloc“, mediane Faserlänge: $7,6 \mu\text{m}$, medianer Faserdurchmesser: $0,5 \mu\text{m}$) erzeugten in den Rattenlungen zwei und 30 Tage nach der Behandlung eine milde multifokale granulomatöse Entzündung. Nach drei und sechs Monaten wurden fasernassoziierte Granulome, eine leichte interstitielle Fibrose sowie alveoläre Histiozytose, Lipoproteinose und Zellhyperplasien beobachtet. Nach einem Jahr war eine Zunahme des Schweregrads der Läsionen zu verzeichnen [104].

Adamis et al. [105] veröffentlichten eine Arbeit, bei der sie Ratten einmalig intratracheal je 15 mg Cellulose (Cellulosepulver MN 33 für die Dünnschichtchromatographie, Größe nicht näher spezifiziert) instillierten und nach einem, drei und sieben Tagen eine bronchoalveoläre Lavage und nach einem, drei und 30 Tagen histologische Untersuchungen der Lungen durchführten. Nach dem ersten Tag stellten sie ein interstitielles Ödem und Anzeichen einer Entzündungsreaktion in der Lunge fest. Nach einem Monat wurde eine Bronchoalveolitis mit fibrosierenden Eigenschaften beobachtet. Im Vergleich zu Ratten, die mit äquivalenten Dosen Quarz behandelt worden waren, waren die Entzündungsprozesse weniger ausgeprägt. In den Lungen der Kontrolltiere traten keine histologischen Veränderungen auf. In der bronchoalveolären Spülflüssigkeit der staubbehandelten Tiere waren im Vergleich zu den Kontrollen nach einem und drei Tagen der Proteingehalt, die Aktivitäten der Lactatdehydrogenase und der sauren Phosphatase, der Phospholipidgehalt und die Zellzahl erhöht [105].

Tátrai et al. [106] stellten an Ratten, denen intratracheal je 15 mg lungengängiger Cellulosestaub (aus Cellulosepulver MN 300 für die Dünnschichtchromatographie) instilliert wurde und die nach sechs und zwölf Monaten untersucht wurden, eine fibrosierende Alveobronchiolitis fest, die eine moderate Progression aufwies. Andere mit Cellulose behandelte Ratten, die ein und sieben Tage sowie zwei Wochen nach der intratrachealen Instillation hinsichtlich ihrer IgG-, IgA- und IgM-Spiegel im Blut und in der bronchoalveolären Spülflüssigkeit untersucht wurden, wiesen nach zwei Wochen im Vergleich zu den Kontrollen signifikant höhere IgA-Konzentrationen in der bronchoalveolären Spülflüssigkeit auf [106].

Milton et al. [107] instillierten granulären Cellulosestaub (aus Baumwollfasern, Massenmedian des aerodynamischen Durchmessers: 4,8 µm) intratracheal in Hamster (0,75 mg/100 g Körpergewicht der Tiere, zweimal in der Woche für sechs Wochen). Acht Wochen nach der letzten Instillation wurden die Tiere getötet. Die Lungen der behandelten Tiere wiesen eine reduzierte Dehnbarkeit sowie Granulome mit uneinheitlichen Bereichen verdickter interalveolärer Septen auf [107].

Intraperitoneale Injektionstests (i. p.-Tests) an der Ratte dienen dazu, das krebserzeugende Potenzial von Fasern zu untersuchen. Tumorbefunde bei Asbest- oder erionitexponierten Personen zeigten, dass neben der Lunge auch die Pleura (Brustfell) und das Peritoneum (Bauchfell) Zielorgan faserinduzierter neoplastischer Veränderungen (autonomer Neubildungen von Gewebe) sind. Der Intraperitonealtest zeigt die beim Menschen nachgewiesene Lungenkrebs und Mesotheliom induzierende Wirkung von verschiedenen Asbestarten und der Mineralfaser Erionit sensitiv an. Bei den i. p.-Versuchen mit Faserstäuben werden die Versuchstiere über die gesamte Lebenszeit beobachtet, zum zeitlichen Verlauf der toxischen Reaktionen von schwer löslichen Partikeln im Peritonealraum der Ratte liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor.

Nach einer i. p.-Injektion bei Mäusen bewirkten respirable Cellulosefasern aus thermo-mechanisch behandelte Holzpulpe im Vergleich zur äquivalenten Faserzahl respirabler Krokydolithasbestfasern trotz einer größeren Massen- und Volumendosis eine schwächere entzündliche Reaktion. Diese wurde zu den Zeitpunkten ein, drei und sieben Tagen nach i. p.-Injektion repräsentiert durch die Zahl der Gesamtzellen und der Granulozyten in der Peritonealspülflüssigkeit bestimmt. Das Maximum der Reaktion war am ersten Tag nach der Applikation zu verzeichnen [102]. Nach i. p.-Injektion bei je 50 Ratten pro Dosisgruppe erzeugten Cellulosefasern (10^6 , 10^7 , 10^8 , 10^9 WHO-Fasern) bei neun Tieren der höchsten Dosisgruppe über die gesamte Lebenszeit neun Sarkome in der Peritonealhöhle. Zwei Tiere (je eines der 10^7 - und 10^8 -Dosisgruppe) entwickelten Mesotheliome, ein Tier der 10^6 -Dosisgruppe wies ein Angiosarkom auf. Im Vergleich dazu traten in der Positivkontrolle mit Krokydolithfasern als Testsubstanz bei 22 bzw. 21 von je 26 Tieren der 10^9 - bzw. 10^8 -Dosisgruppe Mesotheliome auf. In der Vehikelkontrolle (Kochsalz) waren keine Sarkome oder Mesotheliome zu verzeichnen. Die Autoren empfahlen, mit Langzeitstudien das Lungenkrebs erzeugende Potenzial inhalierter Cellulosefasern zu untersuchen.

Creutzenberg et al. [108] verglichen die toxischen Reaktionen verschiedener faserförmiger und granulärer Stäube im Peritoneum der Ratte, um Hinweise auf Parameter zu erhalten, die möglicherweise eine prädiktive Abschätzung der toxischen und kanzerogenen Wirkung von Fasern im Langzeitversuch erlauben. Faserförmige Cellulose induzierte hier drei Monate nach i. p.-Injektion im Vergleich zur gleichen Dosis der granulären Variante eine wesentlich höhere Proliferationsrate, besonders am Peritoneum des Zwerchfells. Bei den parallel untersuchten Gruppen Krokydolith- und Steinfaser (MMVF21) wurde ebenfalls eine Zunahme der Proliferationsrate gemessen, während granuläres Siliciumcarbid und eine Glasfaser (B-01-0.9), die als Experimentalfaser mit dem Ziel einer geringen Biopersistenz hergestellt worden war, nahe den Kontrollwerten lagen. Die Autoren folgerten, dass der morphologisch

bedingte Unterschied in der Wirkung der beiden Cellulosestäube weiteren Forschungsbedarf zum toxischen Potenzial faseriger Cellulose anzeigt.

9 Fazit

Eine einheitliche Charakterisierung von Papier ist nicht möglich. In Papieren bzw. deren Stäuben, insbesondere in bestimmten Papiersorten und Recyclingpapieren, können verschiedene Gefahrstoffe, meist wahrscheinlich jedoch nur in Spuren, vorhanden sein. Zudem ist zu beachten, dass in älteren Papiersorten z. B. aus Archiven möglicherweise Gefahrstoffe vorhanden sein können, die durch Maßnahmen zur Reduzierung dieser Stoffe in derzeit erhältlichen Papieren nicht mehr vorhanden sind. Konkrete Hinweise auf eine substantielle gesundheitliche Gefährdung von Büroangestellten beim Umgang mit üblichen (Büro-)Papieren, die einen Handlungsbedarf anzeigen würden, konnten bei der Literaturrecherche nicht ermittelt werden.

Vereinzelt sind in der wissenschaftlichen Literatur Papiere als Quelle einer kontaktallergischen Reaktion z. B. aufgrund ihres Kolophoniumgehaltes beschrieben worden. Eine gesonderte Betrachtung gilt möglichen physikalisch-irritativen Effekten durch Papierstaub. So können bei einem intensiven Kontakt mit Papier durch mechanische Beanspruchungen Mikroverletzungen entstehen, die ein Eindringen von Krankheitserregern und Allergenen und das Auftreten von Hautentzündungen bewirken können. Dabei sind besonders die Hände gefährdet, sodass je nach Arbeitsbereich ggf. auf geeignete Hand- und Hautschutzmaßnahmen zu achten ist.

Einige epidemiologische Untersuchungen (Querschnittsstudien, Fall-Kontroll-Studien) beschreiben bei Büroangestellten Zusammenhänge zwischen Beschwerden wie Reizungen der Atemwege und allgemeinen Symptomen (z. B. Sick-Building-Syndrom-ähnlichen Symptomen) bzw. Rhinitis und Asthma nach Papierstaubexpositionen. Diese Studien erlauben jedoch keine klare Herleitung einer wissenschaftlich nachvollziehbaren Kausalität, da z. B. objektive Analysen der Staubexposition an den betroffenen Arbeitsplätzen fehlen.

Hinweise auf nachteilige Wirkungen insbesondere auf den oberen Atemweg durch Papierstäube sind in Querschnittsstudien an Arbeitsplätzen, z. B. in „Soft-Tissue“-Papierfabriken, beschrieben worden. An diesen kann allerdings mit ungleich höheren Papierstaubexpositionen als an Büroarbeitsplätzen gerechnet werden. Das ätiologische Agens bzw. die ätiologischen Agenzien innerhalb des Staubs sind dabei nicht eindeutig identifiziert worden.

Wichtig für die Beurteilung einer potenziell gesundheitsschädlichen Wirkung von Papierstäuben sind die tatsächlichen Expositionshöhen. Bisher liegen nur begrenzt Messergebnisse zu Staubkonzentrationen in deutschen Büroräumen und vergleichbaren Innenräumen vor. *Mersch-Sundermann et al.* [109] ermittelten in 63 ausgewählten Büroräumen mittels Partikelzähler näherungsweise mittlere Staubmengen (aerodynamischer Durchmesser: $\geq 0,23$ bis $\geq 20 \mu\text{m}$) in einem Bereich von 60 bis $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft mit Anteilen der PM_{10} -Fraktionen von ca. 59 %. Über die Zusammensetzung und die Herkunft des Staubs einschließlich des Anteils von Papierstaub lassen sich aus den Untersuchungen keine Aussagen ableiten. Die Ergebnisse der Staub- und Feinstaubmessungen zeigten, dass die mittleren Konzentrationen der Staubbelastung in den untersuchten Büroräumen in der Größenordnung anderer, z. B. privater Wohninnenräume oder Schulen lagen.

Höhere Papierstaubexpositionen können beim Umgang mit großen Papiermengen, z. B. bei deren mechanischen Bearbeitung, auftreten. Abgelagerte Papierstäube können zudem durch Aktivitäten im Innenraum wieder in die Raumluft aufgewirbelt werden. Aus Vorsorgegründen sollte allgemein überall dort, wo große Mengen Papierstaub anfallen, eine Belastung der Atemluft vermindert werden; Papierstaubablagerungen sollten rechtzeitig unter Vermeidung von Aufwirbelungen beseitigt werden.

Für Cellulosefasern in einem lungengängigen Bereich liegen unzureichende Daten über ein mögliches kanzerogenes Potenzial vor. *Muhle et al.* [104] schlussfolgerten aus einem Tierversuch, dass Cellulosefasern unter vergleichbaren Versuchsbedingungen eine höhere Biobeständigkeit in der Lunge aufweisen als Keramikfasern, womit sie ein Potenzial zur Anreicherung in der Lunge aufweisen. Dieser Umstand und Ergebnisse von Intraperitonealtests mit Cellulose indizieren weiteren Forschungsbedarf zur Toxizität von Cellulosefasern.

10 Literatur

- [1] Nachhaltige Produktion, Zellstoff- und Papierindustrie. Stand: 27.12.2009. Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. www.umweltbundesamt.de/nachhaltige-produktion-anlagensicherheit/nachhaltige-produktion/zellstoff_und_papierindustrie.htm
- [2] *Köth, M.*: Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2001. http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/178/1/Promotion_MK.pdf
- [3] UmweltWissen Papier. Stand: 2005. Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg 2005. www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_49_papier.pdf
- [4] Papier und Papiererzeugung. Hrsg.: PaperNet, Wiener Neudorf, Österreich 1998. www.papernet.at/Service/Paperguide.aspx
- [5] *Schabel, S.*: Untersuchungen zu Herkunft und Verbleib von endokrin wirksamen Substanzen bei der Papierherstellung und zum Potenzial für deren Abtrennung in Prozessen der Stoffaufbereitung, Schlussbericht AiF-Forschungsvorhaben Nr. 15181, Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Oktober 2009. [www.vdp-online.de/pdf/AiF_Abschlussbericht_15181_Endokrine_Substanzen_20091028_\(3\).pdf](http://www.vdp-online.de/pdf/AiF_Abschlussbericht_15181_Endokrine_Substanzen_20091028_(3).pdf)
- [6] *Roick, T.*: Optical brighteners in fine papers. In: Chemical additives for the production of Pulp & Paper, functionally essential – Ecologically beneficial. Hrsg.: Zellcheming, Technical Committee “Chemical Additives (CHAD)”. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main, 2008
- [7] Kunststoffempfehlungen. Empfehlung XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt, Stand vom 01.06.2009. Hrsg.: Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin 2009. <http://bfr.zadi.de/kse/faces/DBEmpfehlung.jsp;jsessionid=2A30374F501937406759D5F0DDFA5820?id4empf=008012951PARAFFINFLSSIGPARAFFINL>
- [8] *Schnuch, A.; Geier, J.; Lessmann, H.; Uter, W.; Arnold, R.; Mackiewicz, M.*: Untersuchungen zur Verbreitung umweltbedingter Kontaktallergien mit Schwerpunkt im privaten Bereich. Forschungsbericht 299 61 219, UBA-FB 000574. Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin 2004. www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2620.pdf
- [9] *Höötman, U.*: Frischwasserbehandlung in der Papierfabrikation. Vermeidung mikrobiologischer Problem am Anfang der Produktionskette. Wochenblatt für Papierfabrikation 2010. www.bkgpaper.com/pdf/frischwasserbehandlung.pdf
- [10] Gesetzliche Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung von Textil-, Leder- und Papierhilfsmitteln. AEV Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel. BGBl. II (2000) Nr. 215. <http://recht.lebensministerium.at/filemanager/download/6313/>
- [11] *Kleemann, S.*: Biocides in the production of packaging papers. In: Chemical Additives for the Production of Pulp & Paper, Functionally Essential – Ecologically Beneficial. Zellcheming (Hrsg.), Technical Committee “Chemical Additives (CHAD)”, Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main 2008
- [12] *Haack, G.*: Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Lebensmittelverpackungen auf Kartonbasis mit deren Füllgütern – Bestimmung und Abschätzung von Verteilungskoeffizienten zwischen Kartons und Lebensmittel(simulantien). Dissertation,

- Technische Universität München 2006. http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=985511753&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=985511753.pdf
- [13] *Santl, H.; Gruber, L.; Stöhrer, E.*: Some new sources of polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in waste papers and recycled pulps. *Chemosphere* 29 (1994), S. 1995-2003
- [14] *Santl, H.; Gruber, L.; Stöhrer, E.*: Investigation on the input, formation and fate of polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in the pulp and paper industry. *Chemosphere* 29 (1994), S. 1987-1994
- [15] *Sipiläinen-Malm, T.; Latva-Kala, K.; Tikkanen, L.; Suihko, M.-L.; Skyttä, E.*: Purity of recycled fibrebased materials. *Food Addit. Contam.* 14 (1997) Nr. 6-7, S. 695-703
- [16] *Knezevic, G.*: Schwermetallspuren in Papier und Papiererzeugnissen. *Verpack. Rundsch.* 37 (1986) Nr. 6, S. 39-42
- [17] *Tucker, P.; Douglas, P.; Durrant, A.; Hursthouse, A. S.*: Heavy metal content of newspapers: longitudinal trends. *Environ. Manage. Health* 11 (2000) Nr. 1, S. 47-66
- [18] Carbonless Copy Paper. NIOSH publication 2001-107. Hrsg.: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH), December 2000. www.cdc.gov/niosh/docs/2001-107/
- [19] Leistungsbericht Papier 2010. Hrsg.: Verband Deutscher Papierfabriken e. V., Bonn
- [20] Bericht zu den Auswirkungen von REACH auf Recycling/Verwertung. 2. Fassung vom 21. Februar 2008. Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. www.reach-info.de/dokumente/Bericht_REACH_und_Recycling.pdf
- [21] *Dessauer, G.*: Gedanken zum Thema „Altpapier und seine Wiederverwertung“. *Praxis Naturwissensch. – Chemie* 7 (1992), S. 36-39
- [22] *Thorén, K.*: Paper dust. In: *Heimbürger, G.; Beijer, B.; Lundberg, P.* (Hrsg.): Criteria documents from the Nordic expert group. *Arbete och Hälsa* 37 (1989), S. 203-247. <http://gupea.ub.gu.se/handle/2077/4083>
- [23] *Hamm, U.; Bobeck, B.; Götttsching, L.*: Bilanzierung organischer Inhaltsstoffe bei der Papiererzeugung aus Altpapier. Schlussbericht AiF-Nr. 11565 N. Hrsg.: Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darmstadt, Januar 2001. www.vdp-online.de/pdf/Abschlussbericht_11565.pdf
- [24] Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact, Issue 1, March 2010, developed by the European paper and board food packaging chain: CEFIC (suppliers of chemicals), CEPI (paper and board manufacturers), CITPA (paper and board converters), FPE (paper and board multilayer manufacturers). [www.eurosac.org/eurosac/pdf/11796_Industry-Guideline-Food-Contact-\(CEPI-and-CI\).pdf](http://www.eurosac.org/eurosac/pdf/11796_Industry-Guideline-Food-Contact-(CEPI-and-CI).pdf)
- [25] Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel. Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009. Hrsg.: Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin 2009. www.bfr.bund.de/cm/216/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf
- [26] Fragen und Antworten zu Mineralöl-Übergängen aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel. FAQ des BfR vom 10. März 2010. Hrsg.: Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin 2010. www.bfr.bund.de/cd/50470

- [27] *Neukum, P.; Putz, H.-J.; Götsching, L.*: Zusammensetzung und Qualitätseigenschaften verschiedener Altpapiersorten in Abhängigkeit von regionaler und saisonaler Erfassung. Schlussbericht AiF-Projekt 11420 N, Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darmstadt, August 2000.
www.vdp-online.de/pdf/Abschlussbericht_11420.pdf
- [28] *Gehring, M.; Vogel, D.; Bilitewski, B.*: Belastung von Recycling-Toilettenpapier aus verschiedenen Ländern mit 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD) und den endokrin aktiven Stoffen Bisphenol A, 4-tert-Octylphenol, technischem 4-Nonylphenol und Pentachlorphenol. In: *Bilitewski, B.; Werner, P.; Gehring, M. J.*: 4. Dresdner Tagung Endokrin aktive Stoffe in Abwasser, Klärschlamm und Abfällen. Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, Bd. 61. Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, S. 91-106. 3. korrigierte Fassung v. 09. Mai 2009.
- [29] *Mäurer, A.; Gruber, L.; Wolz, G.; Schlummer, M.; Möller, A.; Wunderlich, J.*: Einsatz von Sekundärrohstoffen zur Produktion von Verpackungen in der Lebensmittelindustrie – Untersuchungen zur Minimierung von papierbegleitenden Inhaltsstoffen und Schadstoffübergang bei altpapierhaltigen Verpackungen im Lebensmitteldirektkontakt. Verbundprojekt des BMBF und des VDP, Freising, Februar 2002
- [30] Merkblatt: Druckfarben für Lebensmittelverpackungen. Hrsg: Druckfarbenverband, Frankfurt 1995.
- [31] Phthalate in Papier- und Kartonverpackungen. Hrsg.: Verband der Schweizerischen Zellstoff-, Papier- und Kartonindustrie, Arbeitgeberverband Schweizerischer Papier-Industrieller, Zürich, Schweiz 2010.
www.zpk.ch/index.jsp?nodeId=22853&isoCode=de9 (abgerufen am 22.7.2010)
- [32] *Hermannsdörfer-Tröltzsch, G.*: Bedarfsgegenstände mit Lebensmittelkontakt. Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), Erlangen 2008.
www.lgl.bayern.de/lebensmittel/warencodes/bedarf_lebensmittelkontakt.htm#karton
- [33] 1. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände, Protokoll vom 24. April 2008. Hrsg.: Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin 2008.
www.bfr.bund.de/cm/207/1_sitzung_der_bfr_kommission_fuer_bedarfsgegenstaende.pdf
- [34] Bisphenol A. Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen. Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau 2010. www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3782.pdf
- [35] *Gehring, M.; Tennhardt, L.; Vogel, D.; Weltin, D.; Bilitewski, B.*: Altpapier als Quelle für hormonell wirksame Schadstoffe in Abwasser und Klärschlamm. Müll und Abfall 1 (2005), S. 33-38
- [36] *Vinggaard, A. M.; Körner, W.; Lund, K. H.; Bolz, U.; Petersen, J. H.*: Identification and quantification of estrogenic compounds in recycled and virgin paper for household use as determined by an in vitro yeast estrogen screen and chemical analysis. Chem. Res. Toxicol. 13 (2000), S. 1214-1222
- [37] *von Hahn, N.; Kleine, H.*: Report Innenraumarbeitsplätze – Vorgehensempfehlung für die Ermittlung zum Arbeitsumfeld. Report der gewerblichen Berufsgenossenschaften, der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand und des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitsschutz – BGIA. Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin 2005.
www.dguv.de/ifa, Webcode: d6274

- [38] Gesundheit und Umwelthygiene. Richtwerte für die Innenraumluft. Letzte Änderung: 28.06.2010. Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
www.umweltbundesamt.de/gesundheit/innenraumhygiene/richtwerte-irluft.htm
- [39] Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. In: *Greim, H.* (Hrsg.): Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten. Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: Allgemeiner Staubgrenzwert. Nachtrag 1997. WILEY-VCH, Weinheim 1997
- [40] Wikipedia: Papier. <http://de.wikipedia.org/wiki/papier> (abgerufen am 18.1.2011)
- [41] GESTIS-Stoffdatenbank, Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin. www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank
- [42] Health-based Reassessment of Administrative Occupational Exposure Limits – Cellulose. Hrsg.: Health Council of the Netherlands, Committee on Updating of Occupational Exposure Limits, Den Haag, Niederlande 2002. Publication-no. 2000/15OSH/031. www.gezondheidsraad.nl/en/publications/health-based-reassessment-administrative-occupational-exposure-limits-cellulose
- [43] GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.
www.dguv.de/ifa/gestis-limit-values
- [44] Statute Book of the Swedish Work Environment Authority. AFS 2005:17. Occupational exposure limit values and measures against air contaminants. Provisions of the Swedish Work Environment Authority on Occupational Exposure Limit Values and Measures against Air Contaminants, together with General Recommendations on the implementation of the Provisions. Adopted 17th March 2005 Published 13th June 2005. Hrsg.: Swedish Work Environment Authority, Stockholm, Schweden 2005.
www.av.se/dokument/inenglish/legislations/eng0517.pdf
- [45] Papierstaub. Hrsg.: Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung, Wiesbaden. tag für tag (1992) Nr. 6, S. 20-21
- [46] ISi – Informationssystem für Sicherheitsdatenblätter. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.
www.dguv.de/ifa/isii
- [47] Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane (Bisphenol A), Question number EFSA-Q-2005-100, adopted on 29 November 2006. Hrsg.: European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italien. The EFSA Journal 428 (2006), S. 1-75
- [48] Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neuro-developmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A; EFSA Panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF). Hrsg.: European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italien. EFSA Journal 8 (9), 2010, 1829.
www.efsa.europa.eu/de/scdocs/scdoc/1829.htm?wtr=01
- [49] Lebensmittelkontaktmaterialien. Hrsg.: European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italien, 2009.
www.efsa.europa.eu/de/ceftopics/topic/foodcontactmaterials.htm
- [50] *Koch, H.; Angerer, J.; Brüning, T.*: Weichmacher-Biomonitoring. Phthalatbelastung richtig erfassen. IPA-Journal (2010) Nr. 1, S. 14-17

- [51] Hinweise zur Beurteilung von Hygienepapieren. Hrsg.: Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin 2010. <http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/HYGDEUTSCH.pdf>
- [52] Datenbank BfR-Empfehlungen zu Materialien für den Lebensmittelkontakt (ehemals „Kunststoff-Empfehlungen“). Hrsg.: Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin 2010. www.bfr.bund.de/de/kunststoffempfehlungen-447.html
- [53] RAL-UZ 14: Recyclingpapier, Vergabegrundlagen, Februar 2009. www.blauer-engel.de/de/produkte_marken/produktsuche/produkttyp.php?id=434
- [54] *Morawska, L.; He, C.; Johnson, G.; Jayaratne, R.; Salthammer, T.; Wang, H.; Uhde, E.; Bostrom, Th.; Modini, R.; Ayoko, G.; McGarry, P.; Wensing, M.*: An investigation into the characteristics and formation mechanisms of particles originating from the operation of laser printers. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) Nr. 4, S. 1015-1022
- [55] *Brand, P.; Havlicek, P.; Ochsmann E.; Kraus, T.*: Nanopartikel-Emissionen bei Laserdruckern. Poster, Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin – 50. Wissenschaftliche Jahrestagung 2010, Dortmund
- [56] *Wolkoff, P.; Wilkins, C. K.; Clausen, P. A.; Larsen, K.*: Comparison of volatile organic compounds from processed paper and toners from office copiers and printers: methods, emission rates, and modeled concentrations. *Indoor Air* 3 (1993), S. 113-123
- [57] *Jann, O.; Rockstroh, J.; Wilke, O.; Noske, R.; Brödner, D.; Schneider, U.; Horn, W.*: Entwicklung einer Prüfmethode und Untersuchungen zur Begrenzung von Emissionen aus Druckern und Kopiergeräten im Rahmen der Umweltzeichenvergabe. UBA-Texte 71/03. Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin 2003. www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2389.pdf
- [58] VBG-Fachinformation, BGI 5018, Gesundheit im Büro – Fragen und Antworten. Ausgabe: Oktober 2007. Hrsg.: Verwaltungs-Berufsgenossenschaft, Hamburg. www.diag-mav-a-trier.de/Arbeitsschutz/gesundheit_im_buero.pdf
- [59] Berufsgenossenschaftliche Informationen für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit: Gesundheit im Büro, Fragen und Antworten (BGI 5018). Ausg. 10/2007. www.umwelt-online.de/regelwerk/arbeits/uvv/bgi5000/5018a.htm
- [60] *Marks, J. G.*: Allergic contact dermatitis from carbonless copy paper. *J. Am. Med. Assoc.* 245 (1981) Nr. 22, S. 2331-2332
- [61] *Kanerva, L.; Estlander, T.; Jolanki, R.*: Occupational allergic contact dermatitis due to diethylenetriamine (DETA) from carbonless copy paper and from an epoxy compound. *Contact Dermatitis* 23 (1990) Nr. 4, S. 272-273
- [62] *Kanerva, L.; Jolanki, R.; Estlander, T.*: Occupational allergic contact dermatitis due to diethylenetriamine (DETA) from an epoxy compound and from carbonless copy paper. *Clin. Exp. Allergy* 20 (1990) Suppl. 1, S. 43
- [63] *Kanerva, L.; Estlander, T.; Jolanki, R.; Henriks-Eckerman, M.-L.*: Occupational allergic contact dermatitis caused by diethylenetriamine in carbonless copy paper. *Contact Dermatitis* 29 (1993), S. 147-151
- [64] *Shehade, S. A.; Beck, M. H.; Chalmers, R. J. G.*: Allergic contact dermatitis to crystal violet lactone [corrected] in carbonless paper. *Contact Dermatitis* 17 (1987) Nr. 5, S. 310-311
- [65] *Hausen, B. M.; Mohnert, J.*: Contact allergy due to colophony. (V). Patch test results with different types of colophony and modified-colophony products. *Contact Dermatitis* 20 (1989) Nr. 4, S. 295-301

- [66] *Karlberg, A. T.; Gäfvert, E.; Meding, B.; Stenberg, B.*: Airborne contact dermatitis from unexpected exposure to rosin (colophony). Rosin sources revealed with chemical analyses. *Contact Dermatitis* 35 (1996) Nr. 5, S. 272-278
- [67] *Bergmark, G.; Meding, B.*: Allergic contact dermatitis from newsprint paper. *Contact Dermatitis* 9 (1983) Nr. 4, S. 330
- [68] *Bergh, M.; Menné, T.; Karlberg, A. T.*: Colophony in paper-based surgical clothing. *Contact Dermatitis* 31 (1994) Nr. 5, S. 332-333
- [69] *Wikström, K.*: Allergic contact dermatitis caused by paper. *Acta Derm. Venereol.* 49 (1969), S. 547-551
- [70] *Kanerva, L.; Estlander, T.; Jolanki, R.; Henriks-Eckerman, M. L.*: Contact dermatitis from telefax paper. *Contact Dermatitis* 27 (1992) Nr. 1, S. 12-15
- [71] *Sanchez, I.; Rodriguez, F.; Quiñones, D.; Garcia-Abujeta, J. L.; Fernandez, L.; Martin-Gil, D.*: Occupational dermatitis due to formaldehyde in newspaper. *Contact Dermatitis* 37 (1997) Nr. 3, S. 131-132
- [72] *De Groot, A. C.*: Vesicular dermatitis of the hands secondary to perianal allergic contact dermatitis caused by preservatives in moistened toilet tissues. *Contact Dermatitis* 36 (1997) Nr. 3, S. 173-174
- [73] *De Groot, A. C.; de Cock, P. A.; Coenraads, P. J.; van Ginkel, C. J.; Jagtman, B. A.; van Joost, T.; Joost van der Kley, A. M.; Meinardi, M. M.; Smeenk, G.; van der Valk, P. G.; van der Walle, H. B.; Weyland, J. W.*: Methyl-dibromoglutaronitril is an important contact allergen in The Netherlands. *Contact Dermatitis* 34 (1996) Nr. 2, S. 118-120
- [74] *Guimaraens, D.; Condé-Salazar, L.; Gonzalez, M. A.*: Allergic contact dermatitis on the hands from chloromethylisothiazolinone in moist toilet paper. *Contact Dermatitis* 35 (1996) Nr. 4, S. 254
- [75] *Monroe, H. R.; Hu, J. C.; Chiu, M. W.*: Letter: Methylchloroisothiazolinone/methylisothiazolinone and moist wipe dermatitis. *Dermatol. Online J.* 16 (2010) Nr. 5. http://dermatology.cdlib.org/1605/4_letters/14_10-00097/chiu.html
- [76] *Biedermann, S.; Tschudin, P.; Grob, K.*: Transfer of bisphenol A from thermal printer paper to the skin. *Anal. Bioanal. Chem.* 398 (2010), S. 571-576
- [77] *Korinth, G.; Göen, T.; Koch, H. M.; Merz, T.; Uter, W.*: Visible and subclinical skin changes in male and female dispatch department workers of newspaper printing plants. *Skin Res. Technol.* 11 (2005) Nr. 2, S. 132-139
- [78] Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz in der Weiterverarbeitung und der Buchbinderei. Hrsg.: Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung, Wiesbaden 2003. www.umweltschutz-bw.de/PDF_Dateien/Druck_und_Papier/BG-232_Weiterverarbeitung.pdf
- [79] *Jaakkola, M. S.; Yang, L.; Jeromnimon, A.; Jaakkola, J. J. K.*: Office work exposures and respiratory and sick building syndrome symptoms. *Occup. Environ. Med.* 64 (2007) Nr. 3, S. 178-184
- [80] *Jaakkola, M. S.; Jaakkola, J. J.*: Office work exposures and adult-onset asthma. *Environ. Health Perspect.* 115 (2007) Nr. 7, S. 1007-1011
- [81] *Torén, K.; Balder, B.; Brisman, J.; Lindholm, N.; Löwhagen, O.; Palmqvist, M.; Tunstäter, A.*: The risk of asthma in relation to occupational exposures: a case-control study from a Swedish city. *Eur. Respir. J.* 13 (1999) Nr. 3, S. 496-501

- [82] *Hellgren, J.; Lillienberg, L.; Jarlstedt, J.; Karlsson, G.; Torén, K.*: Population-based study of non-infectious rhinitis in relation to occupational exposure, age, sex, and smoking. *Am. J. Ind. Med.* 42 (2002) Nr. 1, S. 23-48
- [83] *Kurt, E.; Demir, A. U.; Cadirci, O.; Yildirim, H.; Ak, G.; Eser, T. P.*: Occupational exposures as risk factors for asthma and allergic diseases in a Turkish population. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 84 (2010) Nr. 1, S. 45-52
- [84] *Theander, C.; Bende, M.*: Nasal hyperreactivity to newspapers. *Clin. Exp. Allergy* 19 (1989) Nr. 1, S. 57-58
- [85] *Dahlqvist, M.*: Lung function and exposure to paper dust in bookbinders – a pilot study. *Ups. J. Med. Sci.* 97 (1992) Nr. 1, S. 49-54
- [86] *Järholm, B.*: Natural organic fibers – health effects. *Rev. Int. Arch. Occup. Environ. Health* 73 (2000) Suppl., S. 69-74
- [87] *Torén, K.; Hagberg, S.; Westberg, H.*: Health effects of working in pulp and paper mills: exposure, obstructive airways diseases, hypersensitivity reactions, and cardiovascular diseases. *Am. J. Ind. Med.* 29 (1996) Nr. 2, S. 111-122
- [88] *Rylander, R.; Thorn, J.; Attefors, R.*: Airways inflammation among workers in a paper industry. *Eur. Respir. J.* 13 (1999) Nr. 5, S. 1151-1157
- [89] *Ericsson, J.; Järholm, B.; Norin, F.*: Respiratory symptoms and lung function following exposure in workers exposed to soft paper tissue dust. *Int. Arch. Occup. Health* 60 (1988) Nr. 5, S. 341-345
- [90] *Hellgren, J.; Eriksson, C.; Karlsson, G.; Hagberg, S.; Olin, A. C.; Torén, K.*: Nasal symptoms among workers exposed to soft paper dust. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 74 (2001) Nr. 2, S. 129-132
- [91] *Thorén, K.; Sällsten, G.; Bake, B.; Drake, U.; Järholm, B.; Sahle, W.*: Lung function and respiratory symptoms among workers in a soft paper mill. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 61 (1989) Nr. 7, S. 467-471
- [92] *Järholm, B.; Thorén, K.; Brolin, I.; Ericsson, J.; Morgan, U.; Tylan, U.; Bake, B.*: Lung function in workers exposed to sift paper dust. *Am. J. Ind. Med.* 14 (1988), S. 457-464
- [93] *Thorén, K.; Järholm, B.; Morgan, U.*: Mortality from asthma and chronic obstructive pulmonary disease among workers in a soft paper mill: a case-referent study. *Brit. J. Ind. Med.* 46 (1989), S. 192-195
- [94] *Torén, K.; Järholm, B.; Sällsten, G.; Thiringer, G.*: Respiratory symptoms and asthma among workers exposed to paper dust: a cohort study. *Am. J. Ind. Med.* 26 (1994) Nr. 4, S. 489-496
- [95] *Kraus, T.; Pfahlberg, A.; Gefeller, O.; Raithe, H. J.*: Respiratory symptoms and diseases among workers in the soft tissue producing industry. *Occup. Environ. Med.* 59 (2002) Nr. 12, S. 830-835
- [96] *Heederik, D.; Burdorf, L.; Boleij, J.; Willems, H.; van Bilsen, J.*: Pulmonary function and intradermal tests in workers exposed to soft-paper dust. *Am. J. Ind. Med.* 11 (1987) Nr. 6, S. 637-645
- [97] *Zuskin, E.; Mustajbegovic, J.; Schachter, E. N.; Kanceljak, B.; Kern, J.; Macan, J.; Ebling, Z.*: Respiratory function and immunological status in paper-recycling workers. *J. Occup. Environ. Med.* 40 (1998) Nr. 11, S. 986-993

- [98] *Kraus, T.; Pfahlberg, A.; Zöbelein, P.; Gefeller, O.; Raithe, H. J.*: Lung function among workers in the soft tissue paper-producing industry. *Chest* 125 (2004) Nr. 2, S. 731-736
- [99] *Langseth, H.; Kjaerheim, K.*: Mortality from non-malignant diseases in a cohort of female pulp and paper workers in Norway. *Occup. Environ. Med.* 63 (2006) Nr. 11, S. 741-745
- [100] *Schachter, E. N.; Zuskin, E.; Rienzi, N.; Goswami, S.; Maayani, S.; Wan, A. E.; Castranova, V.; Siegel, P.; Whitmer, M.; Mustajbegovic, J.*: Effects of recycled paper dust extracts on isolated guinea pig trachea. *Lung* 176 (1998) Nr. 1, S. 35-44
- [101] *Warheit, D. B.; Snajdr, S. I.; Hartsky, M. A.* et al.: Two weeks inhalation study in rats with cellulose fibers. In: *Chiyotani, K.; Hosoda, Y.; Aizawa, Y.* (Hrsg.): Advances in the prevention of occupational respiratory diseases. Proceedings of the 9th International Conference on Occupational Respiratory Diseases, Kyoto, Japan, 13-16 October, 1997. Tokyo, Japan: Elsevier, 1998. S. 579-582
- [102] *Cullen, R. T.; Searl, A.; Miller, B. G.; Davis, J. M.; Jones, A. D.*: Pulmonary and intraperitoneal inflammation induced by cellulose fibres. *J. Appl. Toxicol.* 20 (2000) Nr. 1, S. 49-60
- [103] *Cullen, R. T.; Miller, B. G.; Jones, A. D.; Davis, J. M. J.*: The toxicity of cellulose fibres. *Ann. Occup. Hyg.* 46 (Suppl. 1) (2002), S. 81-84
- [104] *Muhle, H.; Ernst, H.; Bellmann, B.*: Investigation of the durability of cellulose fibres in rat lungs. *Ann. Occup. Hyg.* 41 (1997) Suppl. 1, S. 184-188
- [105] *Adamis, Z.; Tátrai, E.; Honma, K.; Ungváry, G.*: In vitro and in vivo assessment of the pulmonary toxicity of cellulose. *J. Appl. Toxicol.* 17 (1997) Nr. 2, S. 137-141
- [106] *Tátrai, E.; Brozik, M.; Adamis, Z.; Merétey, K.; Ungváry, G.*: In vivo pulmonary toxicity of cellulose in rats. *J. Appl. Toxicol.* 16 (1996) Nr. 2, S. 129-135
- [107] *Milton, D. K.; Godleski, J. J.; Feldman, H. A.; Greaves, I. A.*: Toxicity of intratracheally instilled cotton dust, cellulose, and endotoxin. *Am. Rev. Respir. Dis.* 142 (1990) Nr. 1, S. 184-192
- [108] *Creutzenberg, O.; Muhle, H.; Bellmann, B.; Dasenbrock, C.; Rittinghausen, S.; Wardenbach, P.; Pott, F.*: Toxizität von Stäuben im Peritoneum der Ratte. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Forschung – Fb 1039. Dortmund 2005.
www.baua.de/cae/servlet/contentblob/698580/publicationFile/46869/Fb1039.pdf
- [109] *Mersch-Sundermann, V. H.*: Pilotstudie: Evaluierung möglicher Beziehungen zwischen Emissionen aus Büromaschinen, insbesondere aus Fotokopierern und Laserdruckern, und Gesundheitsbeeinträchtigungen bzw. Gesundheitsschäden bei exponierten Büroangestellten. Bericht an das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2008.
www.bfr.bund.de/cm/252/pilotstudie_evaluierung_moeglicher_beziehungen_zwischen_emissionen_aus_bueromaschinen_abschlussbericht.pdf