



AiF-Forschungsvorhaben Nr. 15181 N

Laufzeit: 01.03.2007 - 30.06.2009

gefördert aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



**Untersuchungen zu Herkunft und Verbleib von
endokrin wirksamen Substanzen bei der
Papierherstellung und zum Potenzial für deren
Abtrennung in Prozessen der Stoffaufbereitung**

Schlussbericht

Oktober 2009

Zusammenfassung

Erste orientierende Untersuchungen in der deutschen Papierindustrie haben ergeben, dass biologisch gereinigte Papierfabriksabwässer endokrine Wirkungen aufweisen können. Basis dieser Untersuchungen waren Tests, die mit dem in der Standardisierung befindlichen in vitro-Testsystem Recombinant Yeast Estrogen Assay (R-YEA) durchgeführt worden sind. Aus den Ergebnissen früherer Untersuchungen ging weiterer Klärungsbedarf hervor, der insbesondere folgende Themen betrifft:

- Verlauf der endokrinen Wirkung von Entnahme des Brauchwassers (Oberflächengewässer, Brunnen) bis zum gereinigten Ablauf der mehrstufigen Abwasserreinigungsanlage,
- Vergleich der Untersuchungsergebnisse des in vitro-Testes mit einem standardisierten in vivo-Testverfahren zur Beurteilung der Wirkung auf aquatische Organismen,
- Identifizierung von Einzelsubstanzen, die im biologisch gereinigten Papierfabriksabwasser eine endokrine Wirkung hervorrufen können,
- Untersuchung der endokrinen Wirkung von Faserstoffen und chemischen Additiven als Rohstoffen der Papierherstellung,
- Untersuchungen zur endokrinen Wirkung und endokrin wirksamen Inhaltsstoffen von fertigen Papieren.

Innerhalb des vorliegenden Projekts sind insgesamt 16 verschiedene Papierfabriken aus allen relevanten Sortenbereichen, mit unterschiedlichen (Faser-)Rohstoffen und Abwasserreinigungstechnologien, teilweise mehrfach, beprobt worden. Die Analyse der biologisch gereinigten Papierfabriksabwässer hat ergeben, dass in 12 der 16 Papierfabriken bei mindestens einer Probenahme eine endokrine Wirkung ermittelt wurde. Alle diese 12 Werke verarbeiten entweder Altpapier und/oder Holzstoff. Als Quellen dieser endokrinen Wirkungen, die zunächst mit dem R-YEA-Test untersucht worden sind, kommen weder das Brauchwasser, noch die eingesetzten chemischen Additive in Betracht, für die jeweils in umfangreichen Testserien keine endokrine Wirkung ermittelt wurde. Bei der Untersuchung der Faserrohstoffe gab es keine einheitlichen Ergebnisse. Insgesamt wurden 24 verschiedene Extrakte von Holzstoffen und Altpapieren nach Desintegration unter Standardbedingungen untersucht. Dabei ergab der R-YEA-Test für die Holzstoffe größtenteils Induktionsraten unter 0,7, die als antiöstrogen wirksam interpretiert werden müssen. Ein großer Teil der untersuchten Altpapiere wies Induktionsraten zwischen 0,8 und 1,2 auf. Diese Proben sind nicht endokrin wirksam. Allerdings wiesen zwei Altpapiere der Altpapiersorte 1.04 (Kaufhausaltpapier) mit Werten von 2,1 und 2,9 eine signifikante endokrine Wirkung auf.

Die Zuläufe zu den Abwasserreinigungsanlagen konnten in vielen Fällen aufgrund erhöhter Zytotoxizität nicht mittels R-YEA untersucht werden, dies gilt auch für einige der Abläufe der ersten biologischen Reinigungsstufen (anaerob oder aerob). Eine Korrelation der endokrinen Wirkung mit definierten kritischen Inhaltsstoffen aus der Gruppe der Xenobiotika (Pentachlorphenol, Bisphenol A, Phthalate, Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe) konnte nicht festgestellt werden. Diese Inhaltsstoffe waren nur in Ausnahmefällen in Spurenkonzentrationen überhaupt messbar. Die ermittelten Gehalte lagen unterhalb bzw. innerhalb der Werte, die für diese ubiquitär verbreiteten Stoffe in deutschen Oberflächengewässern regelmäßig gemessen werden. Als Quellen für eine mögliche endokrine Wirkung im Abwasser von Papierfabriken werden daher natürliche Pflanzeninhaltsstoffe aus dem Holz (Phytohormone) vermutet, die durch die Holzstoffherzeugung und -verarbeitung

sowie die Prozesse der Altpapieraufbereitung in das Kreislaufwasser und die Abwasserreinigung gelangen. Dafür kommen z. B. Vertreter der Lignane, Sterole und Flavonoide in Betracht, die im Kern- und Splintholz von Bäumen vorkommen und wegen der hohen Bindungsaffinität zum Östrogenrezeptor schon in äußerst geringen Konzentrationen im R-YEA-Test eine endokrine Wirkung ergeben können. Für die Analyse von nicht bekannten Substanzen im Abwasser im Konzentrationsbereich von wenigen ng/l wurden Untersuchungsmethoden entwickelt, bei denen die Analyten mittels Stir Bar Sorptive Extraction angereichert und über die nachfolgende Thermodesorption-GC/MS identifiziert werden können.

Für fünf Serien von Abwasserproben wurde zusätzlich zu der Untersuchung mittels in vitro-Testverfahren die Untersuchung der Wirkung auf aquatische Organismen (in vivo-Test) durchgeführt. Grundlage des gewählten Verfahrens ist die Exposition von Zebraquarienfischen (*Danio rerio*) über einen Zeitraum von 10 Tagen mit dem zu untersuchenden Abwasser. Die Erfassung der endokrinen Wirkung erfolgt dabei über die Messung des Vitellogenin-Gehaltes (Biomarker) im Totalhomogenat der männlichen und weiblichen Fische. Mit einer Ausnahme ergaben diese Untersuchungen eine gute Übertragbarkeit der Ergebnisse des R-YEA-Testes auf den in vivo-Test. Alle untersuchten biologisch gereinigten Papierfabrikabwässer wiesen im in vivo-Test keine signifikante endokrine Wirkung auf die Zebraquarienfische auf. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann für die deutsche Papierindustrie nach aktuellem Kenntnisstand kein weiterer Handlungsbedarf im Hinblick auf die Reduzierung endokriner Wirkungen des gereinigten Abwassers festgestellt werden.

Alle Extrakte und Eluate der untersuchten Papiere (insgesamt 25 Papiere aus den Sortenbereichen Grafische Papiere, Verpackungspapiere und Tissue-Papiere) waren im R-YEA-Test endokrin nicht wirksam.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.