

Zusammenfassung zum BMBF Projekt InnoMat.Life

InnoMat.Life untersuchte ausgewählte innovative Materialien im Lebenszyklus und betrachtete Materialeigenschaften, Freisetzung und Exposition sowie potentielle Gefahren für Mensch und Umwelt. Im Fokus standen drei innovative Materialklassen: (Nano-)Fasern; polydisperse Polymerpartikel für die additive Fertigung und Materialien mit komplexer Zusammensetzung und/ oder Morphologie. InnoMat.Life baute auf vorhandenem Wissen primär der Nanosicherheitsforschung auf und prüfte beispielsweise Anwendbarkeit/ Übertragbarkeit von vorhandenen Untersuchungsmethoden. Um nicht jede Materialvariante vollumfänglich einzeln untersuchen zu müssen, widmete sich InnoMat.Life der Entwicklung von Kriterienkatalogen zur Beschreibung der Ähnlichkeit sowie der Etablierung von Gruppierungsansätzen als übergeordnetem Projektziel. InnoMat.Life lieferte damit einen wichtigen Beitrag zur Risikobewertung der ausgewählten innovativen Materialien.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

(1) (Nano-)Fasern

Das Faserwirkprinzip beschreibt ein gut charakterisiertes morphologisches Wirkprinzip nach welchem Fasern mit bestimmten physikochemischen Eigenschaften (sogenannte WHO-Fasern) nach inhalativer Exposition zu schwerwiegenden gesundheitlichen Schädigungen führen können, z.B. Fibrosen, Lungentumore oder Mesotheliome. Nanofasern stellen eine besondere Herausforderung dar. Dünne Fasern sind nicht steif genug, verknäueln sich und zeigen dann keine charakteristische Faserwirkung. Allerdings fehlen verlässliche Methoden zur Bestimmung der Steifigkeit. Zudem befassten sich die meisten Vorgängerprojekte vor allem mit bestimmten Nanofasern, den Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. carbon nanotubes, CNTs). InnoMat.Life baute auf dem vorhandenen Wissen wie z.B. aus dem BMBF Projekt nanoGRAVUR (Förderkennzeichen 03XP0002) oder dem EU Projekt GRACIOUS (Grant Agreement No 760840) auf, allerdings wurde erstmals eine breitere Faserauswahl untersucht, darunter auch verschiedene Nanofasern.

Es wurden umfangreiche Untersuchungen zur Staubigkeit durchgeführt. Zudem wurde ein neuartiges Verfahren zur Herstellen von Faseraerosolen mit einem besonders hohen Anteil an Einzelfasern entwickelt. Dieses wurde gekoppelt mit einem ebenfalls neu etablierten Verfahren zur Größenklassifizierung, was insbesondere für in vitro Prüfverfahren relevant ist. Zusätzlich wurde ein Protokoll erarbeitet, um Fasern aus dem Aerosol für in vitro Untersuchungen abzuscheiden, wobei zuerst die Fasern deponiert und danach in Zellkultur die Wirkungen untersucht werden. Diese Methoden erlauben es, zukünftig die Faserwirkung in vitro besser und zielgerichteter zu untersuchen. Mit Hilfe proteomischer Methoden konnten zudem umfangreiche Veränderungen im Proteom von Zellkulturen nach Applikation von SiC bzw. TiO₂ Fasern beschrieben werden. Weiterhin fanden erstmalig systematische Untersuchungen zur Transformation von Fasern in biologischen Medien statt. Einige Silberfasern wurden dabei im Durchmesser kleiner, was wiederum deren Rigidität verändert. InnoMat.Life untersuchte darüber hinaus systematisch mögliche Auswirkungen der Faserform auf die Umwelttoxizität, wobei gezeigt wurde, dass die Faserform im Unterschied zu Daphnien auf Algen Effekte ausüben kann. Das Ausmaß der Effekte hing dabei mit der Neigung zur netzförmigen Agglomeration zusammen. Der Einfluss von Länge und Durchmesser der Fasern auf diese Form der Agglomeration konnte allerdings nicht abschließend geklärt werden.

InnoMat.Life lieferte damit wichtige Beiträge zur Etablierung einer Faserprüf- und Bewertungsstrategie. Insbesondere wurden einige wichtige Methoden etabliert, die aktuell in

Nachfolgeprojekten wie z.B. im EU Projekt HARMLESS (Grant Agreement No 953183) zum Einsatz kommen.

(2) polydisperse Polymerpartikel für die Additive Fertigung (3D-Druck)

Viele Polymere gelten als biokompatibel, so dass diese nach dem OECD „Polymers of Low Concern“ Konzept als Gruppe betrachtet werden können. Inwieweit das Konzept auf *Polymerpartikel* übertragbar ist und welche Kriterien dann zu berücksichtigen sind, war zu Beginn von InnoMat.Life unklar. Insbesondere im Fokus standen hierbei *Polymerpartikel* für innovative Anwendungen, konkret aus der additiven Fertigung, deren Untersuchung aber auch relevant ist für die Bewertung von Partikeln aus der Umwelt, so genanntes Mikro- und Nanoplastik. Bisherige Untersuchungen hatten sich primär mit Polystyrol-Partikeln befasst. InnoMat.Life hat erstmals eine größere Auswahl unterschiedlicher Polymerpartikel systematisch untersucht, viele wertvolle Methoden etabliert und damit einen wichtigen Beitrag zur Risikobewertung geleistet.

Alle InnoMat.Life Polymerpartikel wurden spezifisch für das Projekt hergestellt und waren relevant für die additive Fertigung. Sie wiesen eine breite Größenverteilung im Bereich 10 µm bis 500 µm auf. Darüber hinaus wurden noch einige kommerzielle Polymerpartikel sowie Partikel aus recycelten Reifen einbezogen, welche z.T. eine kleinere Größenverteilung aufwiesen. Die untersuchten Materialien zeigten in allen durchgeführten Untersuchungen keine offensichtliche Toxizität. PA-6 Partikel zeigten in einem Zellmodell sehr milde entzündliche Effekte. Daher wurden alle untersuchten Polymerpartikel in eine Gruppe in Analogie zum OECD „Polymers of Low Concern“ Konzept einsortiert. Darüber hinaus erfolgten weiterführende ausgewählte Untersuchungen, z.B. zur Biodegradation im Kompost, zur UV-Alterung und Fragmentierung in kleinere Partikel sowie zur Carrier-Hypothese. Die Carrier-Hypothese postuliert die Partikel als Transportvehikel für toxische Umweltschadstoffe. Die in InnoMat.Life durchgeführten umfangreichen Studien zeigten, dass alle untersuchten Polymere die ausgewählten Umweltschadstoffe sehr gut binden und zumindest partiell auch wieder freisetzen können. Gleichwohl scheinen andere Transportwege in der Gesamtbetrachtung relevanter zu sein als der über Polymerpartikel.

InnoMat.Life etablierte viele wertvolle Methoden, die teilweise in Nachfolgeprojekten wie z.B. dem EU Projekt POLYRISK (Grant Agreement No 964766) aufgegriffen werden, und generierte damit sehr systematische Datensätze für eine Reihe unterschiedlicher Polymerpartikel.

(3) Materialien mit komplexer Zusammensetzung und/oder Morphologie

Diese Materialklasse erwies sich als besonders herausfordernd. Einerseits lag der Fokus der durchgeführten Studien auf der Charakterisierung eines potentiellen Einflusses der Morphologie auf die Gefährdung. Dazu wurden für ausgewählte Materialien verschiedene Formen untersucht (z.B. Titandioxid Partikel gegenüber Würfeln oder Fasern). Jedoch zeigte nur die Faserform eine besondere Wirkung. Darüber hinaus wurden verschiedene hybride Metallpartikel für die additive Fertigung untersucht. Es zeigten sich dabei aber keine besonderen Auffälligkeiten. Arbeitsplatzmessungen während des 3D-Drucks zeigten lediglich bei der Nachbearbeitung der gedruckten Teile eine deutliche Partikelfreisetzung, die in der Summe jedoch nicht als kritisch zu bewerten ist. Dies verdeutlicht, dass die Arbeitsplatzsicherheit für professionelle 3D Druckverfahren gegeben ist. Basierend auf den Ergebnissen und den untersuchten Kriterien wurde ein übergeordnetes Schema zur Gruppierung komplexerer Materialien erarbeitet. Folgeprojekte, konkret das EU-Projekt HARMLESS (Grant Agreement No 953183), greifen dieses Konzept auf und werden es

weiterentwickeln. Zudem wurde es bereits im Rahmen der OECD WPMN Steering Group Advanced Materials vorgestellt.

Gruppierungen bezüglich Umweltgefahren Die beiden Umweltorganismen Algen und Daphnien verhielten sich unterschiedlich hinsichtlich der Toxizität der in InnoMat.Life untersuchten Materialien. Nur die Materialien, die toxische Ionen freisetzen, zeigten eine Toxizität auf Daphnien. Die meisten der ursprünglichen Gruppierungshypothesen für diese Organismengruppe wurden daher verworfen. Für Algen erwies sich zusätzlich für die Materialien, die keine toxische Ionen freisetzen, das Agglomerationsverhalten als Haupttreiber für die toxische Wirkung. Dabei wurde die Agglomerationsfähigkeit durch Größe und Form der Materialien bestimmt. Für Algen konnten daher die ursprünglichen Gruppierungshypothesen bestätigt bzw. weiterentwickelt werden. Basierend auf den Ergebnissen gelang es, im Projekt für beide Organismengruppen ein umfassendes Schema zur Gruppierung für den Umweltbereich zu entwickeln, welches auch für innovative Materialien anwendbar ist.

Publikationen:

- 1) Broßell D., Meyer-Plath A., Kaempf K., Plitzko S., Wohlleben W., Stahlmecke B., Wiemann M., and Haase A. (2020): A human risk banding scheme for high aspect-ratio materials. In: Synthetic Nano-and Microfibers. Wetsus.nl. ISBN: 978-1-71663-242-6
- 2) Pfohl P., Roth C., Meyer L., Heinemeyer U., Gruending T., Lang C., Nestle N., Hofmann T., Wohlleben W., and Jessl S. (2021): Microplastic extraction protocols can impact the polymer structure. In: Microplastics and Nanoplastics 1:8. <https://doi.org/10.1186/s43591-021-00009-9>
- 3) Pfohl P., Wagner M., Meyer L., Domercq P., Praetorius A., Hüffer T., Hofmann T., Wohlleben W. (2022): Environmental Degradation of Microplastics: How to Measure Fragmentation Rates to Secondary Micro- and Nanoplastic Fragments and Dissociation into Dissolved Organics. In: Environmental Science & Technology 56(16):11323-34. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01228>
- 4) Hund-Rinke K, Broßell D., Eilebrecht S., Schlich K., Schlinkert R., Steska T., Wolf C., Kühnel D. (2022): Prioritising nano- and microparticles - identification of physicochemical properties relevant for toxicity to *Raphidocelis subcapitata* and *Daphnia magna*. In: Environmental Sciences Europe 34:116; <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00695-z>
- 5) Pfohl P., Bahl D., Rückel M., Wagner M., Meyer L., Bolduan P., Battagliarn G., Hüffer T., Zumstein M., Hofmann T., Wohlleben W.. (2022) Effect of Polymer Properties on the Biodegradation of Polyurethane Microplastics, In: Environmental Science & Technology, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.2c05602>
- 6) Emecheta EE, Borda Borda D, Pfohl PM, Wohlleben W, Hutzler C, Haase A, Roloff A A Comparative Investigation of the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Various Polydisperse Micro- and Nanoplastics using a Novel Third-Phase Partition Method. In: Microplastics and Nanoplastics 2, 29 (2022). <https://doi.org/10.1186/s43591-022-00049-9>