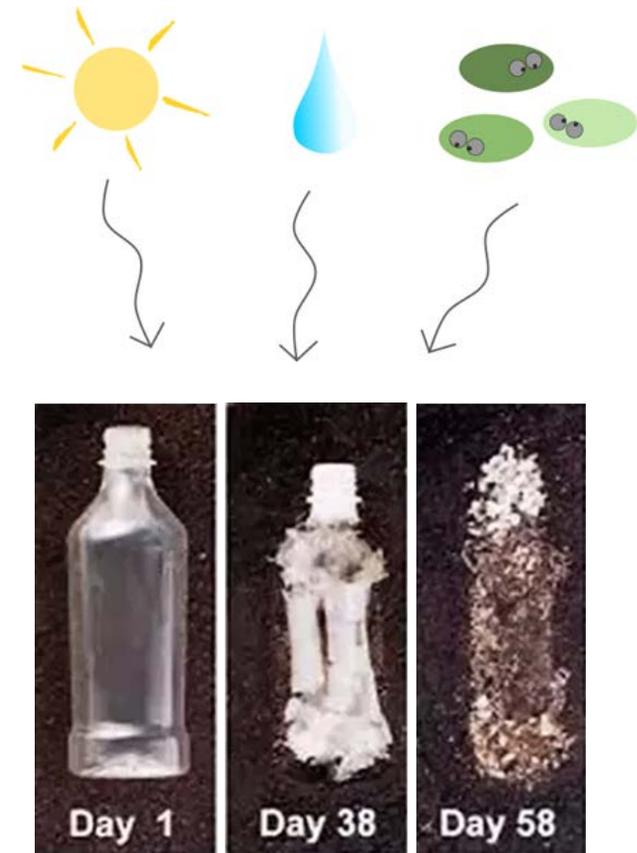


Mikro- und Nanoplastik als Carrier?

PD Dr. Andrea Haase
Chemikalien- und Produktsicherheit
Faser- und Nanotoxikologie

Einleitung

- mehrere Millionen Tonnen **Plastikmüll** gelangen jährlich in die Umwelt
- UV Strahlung, Salzwasser und mechanische Beanspruchung können Plastikmüll zersetzen
- (sekundäres) **Mikroplastik**
- ein Teil davon: **Nanoplastik** (1-100 nm)



Gibt es eine Gesundheitsgefährdung für Menschen?

Gesundheitsgefährdung für Menschen?

Dazu sind verschiedene Aspekte zu betrachten:

1) Plastikpartikel: Monomere, Oligomere, Polymere

- unterschiedliche Polymere: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) ...
- **Polymere sind gesundheitlich unbedenklich**
- in Spuren: nicht abreagierte Monomere/ Oligomere, einige können gesundheitsgefährdend sein

2) Plastikpartikel: **Additive**

- Plastik enthält eine große Vielzahl an Additiven, aus verschiedenen Gründen (vermitteln Weichheit, Festigkeit, Farbigkeit, UV-Schutz usw.)
- einige können gesundheitsgefährdend sein

3) Plastikpartikel als **Carrier von Umweltchemikalien?**

- in der Umwelt: persistente organische Schadstoffe („POPs“)
- diese können an Plastikpartikel binden
- Beispiele: Polychlorierte Biphenyle (BCP), Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)

4) Plastikpartikel können sich in der Umwelt mit einem **Biofilm** bedecken

- einige der Mikroorganismen könnten Gesundheitsgefahren vermitteln
- ggf. Auswirkungen auf humane Mikroorganismen („Mikrobiom“)

Plastikpartikel: Additive- ein Überblick

Für die Verarbeitung

- “Plasticizer”
- Vulkanisierung
- Crosslinker



Stabilisatoren

- Antioxidantien
- Antiozonantien
- Flammschutzmittel



Mineralölbestandteile

- MOSH
- MOAH



Kontaminanten und NIAS

- Non intentionally added substances
- Abbauprodukte der Additive



Chemical name	Identification	Function	Toxicity
Processing agents e.g.			
<i>n</i> -Butylbenzenesulfonamide	NBBS	Plasticizer	neurotoxic
15 Phthalates, e.g. Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	Plasticizer	teratogenic, toxic for reproduction
N,N'-Diphenyl- <i>p</i> -phenylenediamine	DPPD	Antioxidant, process aid	sensitizing
Dibenzylamine	DBA	Vulcanization	irritating
α -Methylstyrene dimer	MSD	Crosslinking agent	sensitizing, liver toxicity
Stabilizers e.g.			
2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl)-4-methylphenol	Antioxidant 2246	Antioxidant	-
<i>n</i> -Phenyl-1-naphthylamine	Nonox a	Antioxidant	sensitizing, potential carcinogen
<i>n</i> -Phenyl-2-naphthylamine	Neozon D		
2-(2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)- <i>p</i> -cresol	Tinuvin P	UV Stabilizer	sensitizing
3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-methylphenylsulfide	Irganox 1081	Flame retardant	-
Contaminants and NIAS e.g.			
28 PAH, e.g. Benzo[<i>a</i>]pyrene, Dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	B[<i>a</i>]P; DB[<i>a,h</i>]P	Contaminants	carcinogenic, mutagenic, teratogenic
2- <i>tert</i> -Butyl-4-methylphenol	2-t-Butyl- <i>p</i> -cresol	Decomposition product (e.g. of Antiox 2246)	sensitizing, irritant, harmful if absorbed
4-Methylphenol	<i>p</i> -Cresol		
Mineral oil components			
Mineral oil saturated hydrocarbons	MOSH	Plasticizers, lubricants	Accumulation in human tissue
Mineral oil aromatic hydrocarbons	MOAH		entailing carcinogens, mutagens and teratogens

ECHA: > 400 funktionelle Additive bekannt

<https://echa.europa.eu/de/mapping-exercise-plastic-additives-initiative>

Persistente Organische Umweltschadstoffe (POPs)

Umwelt-
verschmutzung



Eintrag in
Boden/Futter



Lebensmittel
tierischen
Ursprungs



Verbraucher



Nahrungskette

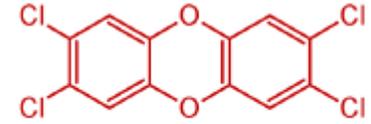
Fragen:

Wirken POPs mehr oder weniger toxisch nach Bindung an Mikro- oder Nanoplastik?
Können Mikro- oder Nanoplastik als Vehikel für diese Umweltchemikalien fungieren?

- „Carrierhypothese“

Dioxine und Polychlorierte Biphenyle (PCB)

- ubiquitär, omnipräsent (Atmosphäre, Boden, Gewässer)
- Lipophil, thermisch und chemisch stabil, schwer abbaubar (persistent)
- Anreicherung in Organismen, akkumulieren in Nahrungskette
- Quellen:
 - wurden hergestellt für spezifische Anwendungen
 - schwer entflammbare, nicht leitende, visköse Flüssigkeiten als Weichmacher in Lacken und Kunststoffen, in Transformatoren, Kondensatoren und Hydraulikanlagen, z.B. Kanechlor, Arochlor
 - Seit 1989 vollständiges Verkehrs- und Anwendungsverbot
 - zählen zu den 12 als „dreckiges Dutzend“ bekannten organischen Giftstoffen, durch Stockholmer Konvention vom 22. Mai 2001 weltweit verboten



2,3,7,8-tetrachlordibenzodioxin (TCDD)

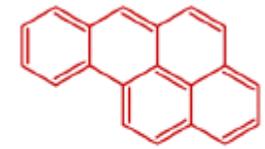
Dioxine

- 17 Kongenere signifikante toxische Effekte auf Menschen
- Toxizität beschrieben im Vergleich zu 2,3,7,8-TCDD
- 2,3,7,8- TCDD gehört zu toxischsten Chemikalien überhaupt
- akute Toxizität (Chlorakne) und chronische Toxizität (u.a. Immunsystem, Nervensystem, Hormonhaushalt, Fortpflanzung, Krebs)
- Toxicity Equivalency Factor (WHO-TEF, 2005)
 - 1 - 0.0003

PCB

- 12 “dioxin-like” PCB
- ähnliche toxische Effekte wie Dioxine
- Toxicity Equivalency Factor (WHO-TEF, 2005)
 - 0.1 - 0.00003

Polzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)



benzo[a]pyrene

- ubiquitär und omnipräsent (Atmosphäre, Boden, Gewässer)
- chemisch und biologisch stabil (z.T. mikrobiell abbaubar)
- Quellen:
 - Verbrennungsprozesse
 - Natürliches Vorkommen (z.B. Steinkohleleer)
 - in vielen Produkten als Kontamination (z.B. Gummi)

Leitsubstanz

- Benzo (a) pyren (BaP)
- chronische Toxizität (v.a. Genotoxizität, aber auch Entzündungen, Wirkungen auf Immunsystem)
- Toxizität anderer PAKs häufig in Relation zum BaP ausgedrückt („Toxic equivalency factor“ Ansatz)

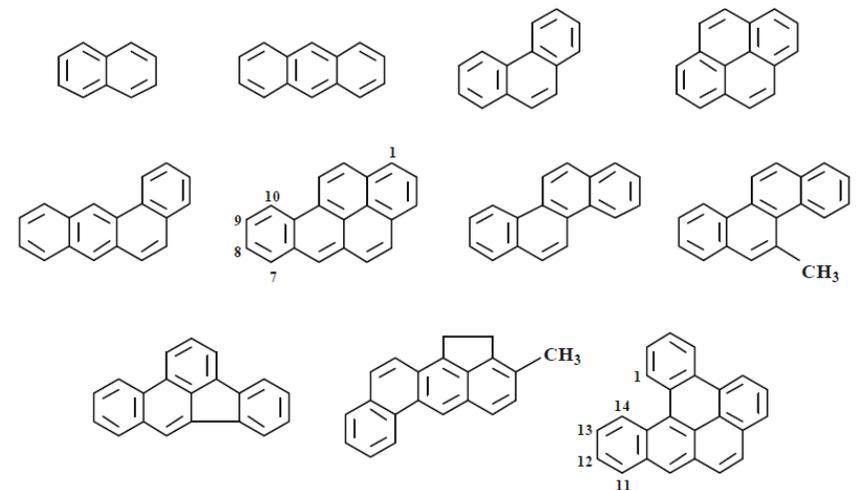


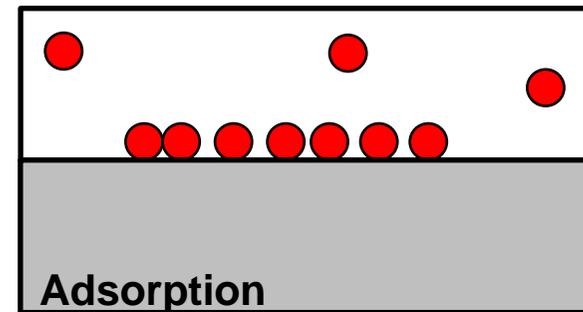
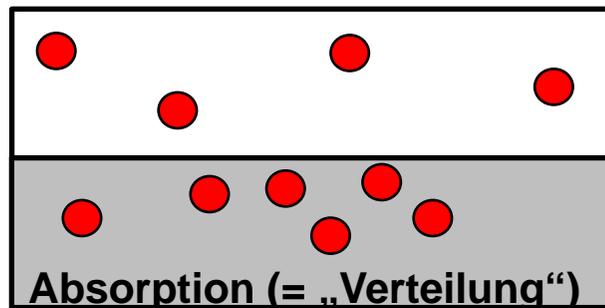
Fig. 1 Structures of different polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Compounds depicted from the upper left side to the lower right side are naphthalene, anthracene, phenanthrene, pyrene, benz[a]anthracene, benzo[a]pyrene (BP), chrysene, 5-methylchrysene, benzo[b]fluoranthene, 3-methylcholanthrene (3-MC), and dibenzo[a,l]pyrene (DBP)

Carrierhypothese: Interaktion mit POPs

1) Bindung (Adsorption und Absorption)

- POPs wie PCB und PAKs sind i.d.R. lipophil und hydrophob
- Interaktion abhängig vom Polymer und von POPs (z.B. Molekulargewicht, Hydrophobizität, 3D Struktur)

Absorption: Hydrophobizität wichtig, eher schwache Wechselwirkung („van-der-Waals Kräfte“)
Adsorption: direkte Interaktion mit Oberfläche, unterschiedliche Kräfte beteiligt (u.U. sehr stark)



Polymeroberflächen unterscheiden sich: Polarität, Rauigkeit, Porenstruktur
glasartige, amorphe Polymere (PVC, PS): Adsorption dominiert
gummiähnliche, amorphe Polymere (PE, PP): Absorption dominiert

Weitere Faktoren: Abstand der Polymerketten (je größer desto mehr Diffusion, PE bindet besser als PP)
Additive verändern ggf. die Struktur
Alterung verändert die Oberfläche
Verhältnis Oberfläche/ Volumen, verfügbare Oberfläche (Nanoplastik > Mikroplastik)

Fazit:
PAKs und PCB können an verschiedene Polymere sehr gut binden.
Viele analytische Probenentnahmetechniken basieren sogar auf diesem Prinzip.

Carrierhypothese: Interaktion mit POPs

2) Freisetzung (Desorption)

- hängt von Art der Interaktion (Absorption, Adsorption) ab und von Bindungsstärke
- dazu sind einige Studien bekannt

Absorbierte Chemikalien desorbieren leicht(er)

Adsorbierte Chemikalien in Abhängigkeit von der Bindungsstärke eher nicht so gut

Es gibt auch einige Studien zur Freisetzung von Additiven, nicht aus Mikroplastik sondern aus Plastik allgemein. Diese zeigen, dass einige Additive freigesetzt werden können.

Relevante Faktoren:

pH Wert der Umgebung

Temperatur

Ionenstärke

Hydrophobizität der Umgebung

Fazit:

- 1) Freisetzung in reines Wasser ist nicht vergleichbar mit Freisetzung in Organismen.
- 2) Bioverfügbarkeit unterscheidet sich bereits zwischen Süßwasser- und Meereswasser-Organismen

Beispiel:

Eine hohe Ionenstärke fördert eher die Bindung der POPs ans Plastik und führt außerdem zur Agglomeration der Plastikteilchen (verringert eher die Bioverfügbarkeit).

Carrierhypothese: Interaktion mit POPs

3) Transfer in Organismen („Carrierhypothese“)

- es gibt einige Labor-Studien mit Öko- Modellorganismen (v.a. aquatische, z.T. terrestrische Organismen)
- Cave: häufig nur mit bestimmten Polymeren (z.B. oft PS, PE), deutlich höhere Konzentrationen
- es existieren Modelle zur Beschreibung (Koelmans et al. Environ Sci Technol 2016, Bakir et al. Environ Pollut 2016)

Publizierte Studien zeigen, dass toxische Effekte nach Bindung an Mikroplastik weniger stark sind.

Fazit:

Transfer von Umweltchemikalien in Organismen über Mikroplastik scheint eher vernachlässigbar zu sein, vor allem in Relation zu anderen Quellen (vgl. Menge an Mikroplastik zu Menge an Umweltchemikalien).

Wassermenge im Vergleich zu geschätzter Mikroplastikmenge: 10^{13} zu 1

Geschätzt sind somit nur ca. 0.1% aller POPs an Plastikpartikel gebunden (Gouin et al. 2011 Environ Sci Technol)

In Einzelfällen kann das anders aussehen (Mikroplastik ist z.B. nicht gleichmäßig verteilt).

Viele Studien zeigen zudem, dass die Bioverfügbarkeit nach Bindung an Plastikpartikel geringer wird.
(Fungieren diese daher eher als „Sink“?)

Generell gibt es kaum Studien mit für Menschen relevanten Modellen.

Generell ist Partikel-Aufnahme in Säugern über Darmbarriere sehr stark größenabhängig, belegbar nur für Mikroplastik $< 150 \mu\text{m}$ (EFSA, 2016) und dann auch nur in sehr geringem Ausmaß ($\ll 1\%$).

Carrierhypothese: ausgewählte Beispiele

1) Kleinteich et al. 2018 Int J Env. Res Public Health

- **PAK Toxizität** (Phenanthren, Anthracen) nach Bindung an PE in **Sedimentorganismen geringer**, Bioabbau vermindert
- **PE ist ein Vehikel für PAKs aber Bioverfügbarkeit reduziert**

2) Batel et al. 2018 Environ Pollut

- Transfer von BaP über Mikroplastik in adulte Zebrafische und Zebrafischembryos gezeigt
- transferierte Mengen genügten nicht für morphologische Änderungen (analoge BaP Menge im Wasser schon)
- **Vehikelwirkung belegt, Bioverfügbarkeit deutlich geringer**

3) Gerdes et al. 2019 PLOS one

- Co-Exposition PCB und Mikroplastik in Daphnia magna führte zu einer deutlich effizienteren Eliminierung (vor allem bei hoch molekularen PCB, Faktor 4)
- **Mikroplastik sehr effizientes Sorbens, geringere PCB Bioverfügbarkeit, Mikroplastik als „Sink“?**

Neues Forschungsprojekt: InnoMat.Life

Innovative Materialien und neue Produktionsverfahren: Sicherheit **im Lebenszyklus** und der industriellen Wertschöpfung

Koordination: BfR (PD Dr. Andrea Haase)
Partner: 10 Partner
Umfang: 2,6 Mill Euro
Förderung: BMBF (mit 2,22 Mill Euro)
Laufzeit: 01.04.2019- 31.03.2022



In der Praxis sind mehr Materialformen im Einsatz als bislang untersucht. Viele industrielle Anwendungen basieren auf Materialsystemen, die ihre Struktur bei Herstellung/ Anwendung verändern (Bsp. Additive Fertigung/ 3D- Druck). Unklar ist, inwieweit Erkenntnisse der bisherigen Nanosicherheitsforschung übertragbar sind.

InnoMat.Life erweitert die Forschung um drei neue Materialklassen

- polydisperse Materialien der industriellen Anwendung (z.B. Metall-/ Polymerpulver für 3D-Druck),
- Materialien mit besonderen und möglicherweise kritischen Morphologien
- hybride Materialien, z.B. mit gemischten organisch/anorganischen Strukturen

Nicht jede Materialvariante kann vollumfänglich getestet werden.

InnoMat.Life entwickelt daher Gruppierungsprinzipien für diese innovativen Materialien.



InnoMat.Life widmet sich verschiedenen Materialklassen, u.a. Polymerpartikeln als Zwischenprodukte in der Industriellen Fertigung („Mikro-/ Nanoplastik“).

Alle untersuchten Partikel kommen nicht aus der Umwelt. Sie werden gezielt für das Projekt hergestellt. Folgende Studien werden durchgeführt:

- Vergleich verschiedener Polymerpartikel (u.a. Polyamid, Polypropylen, Kautschuk) (alle mit breiter Größenverteilung, nano-skalige Anteile)
- Absorption/ Adsorption und Desorption von verschiedenen Umweltchemikalien (verschiedene PCB, PAKs, Schwermetalle)
- Freisetzung von Additiven
- Untersucht wird die ursprüngliche Form sowie Partikel nach künstlicher Alterung (thermische Alterung, Alterung durch UV)

Hypothese:

- Bei inerten Polymerpartikeln können Kontaminanten und/ oder Additive eine potentiell adverse Wirkung vermitteln („Carrierhypothese“)

- Die Carrierhypothese wird hier gezielt und systematisch untersucht
 - in für Menschen relevanten Modellen (z.B. verschiedene Zellkultursysteme)
 - und in Umweltorganismen



DANKE FÜR IHRE
AUFMERKSAMKEIT

PD Dr. Andrea Haase

Abt. Chemikalien- & Produktsicherheit

Max-Dohrn-Straße 8-10 • D-10589 Berlin

Tel. 0 30 - 84 12 - 0

andrea.haase@bfr.bund.de • www.bfr.bund.de