

CFC – Carbon Fibre Cycle

Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung

Förderkennzeichen:

FK 03XPO195 A

Laufzeit:

01.01.2019 – 30.06.2022

Zuwendungsempfänger:

Sondervermögen Großforschung beim Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Stapf

Tel. 0721-608-29270

E-Mail: dieter.stapf@kit.edu

Autoren:

Werner Baumann, Susanne Fritsch-Decker, Manuela Hauser, Jonathan Mahl, Sonja Mülhopt, Dieter Stapf, Carsten Weiss, Manuela Wexler

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

CFC – Carbon Fibre Cycle

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

ZE: Sondervermögen Großforschung beim Karlsruher Institut für Technologie (KIT)	Förderkennzeichen: 03XP0195A
Vorhabenbezeichnung: CFC – Carbon Fibre Cycle Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung	
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2019 – 30.06.2022	

TEIL I – Kurzbericht

Hintergrund und Projektziel

Carbonfasern (CF) und carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK) sind als innovativer Werkstoff in Schlüsseltechnologien des Leichtbaus wie in der Luft- und Raumfahrt, im Automotivbereich und der regenerativen Energiegewinnung hier insbesondere für Rotorblätter von Windenergieanlagen unabdingbar. Das breite Einsatzgebiet resultiert aus den anwendungsbezogenen Herstellungs- und Verarbeitungsprozessen, die es ermöglichen ein CFK-Bauteil gezielt mit den benötigten physikalisch-chemischen Eigenschaften herzustellen.

Die Herstellung und Verarbeitung von CF und CFK ist sehr energie- und kostenintensiv, sodass ein Recycling der Carbonfasern anzustreben ist. Die einzig kommerziell verfügbare Recyclingtechnologie in Deutschland ist die Pyrolyse von CFK-Abfällen. Häufig wird dafür eine mechanische Zerkleinerung der Bauteile benötigt, wodurch die verfügbare Faserlänge von rezyklierten Carbonfasern (rCF) deutlich geringer ist als die der ursprünglichen Fasern, und somit ein Einsatz in Hochleistungsanwendungen nicht mehr möglich wird. Daher werden rCF längenabhängig als Vliese und Füllstoff in anderen Werkstoffen, insbesondere auch Thermoplasten eingesetzt.

Die Entsorgung von carbonfaserhaltigen Abfällen am Ende des Lebenszyklus ist noch ungeklärt, da Verweilzeit, Temperatur und Sauerstoffangebot in Hausmüllverbrennung als auch Sondermüllverbrennung nicht ausreichen, um die Carbonfasern vollständig thermisch abzubauen.

Mit einer zunehmenden Verbreitung von CFK-Produkten geht eine Zunahme an Produktions- und Bearbeitungsschritten einher. Bei Recycling- und Entsorgungsprozessen kann es hierbei zu einer Freisetzung lungengängiger, biobeständiger Stäube führen und damit Fragen aufkommen, inwieweit hierbei emittierte Feinstäube Auswirkungen auf Mensch und Umwelt haben.

Ziel des Projekts CFC war die Identifizierung realistischer Freisetzungsszenarien im gesamten Lebenszyklus solcher Produkte und eine toxikologische Bewertung freigesetzter lungengängiger Stäube und Fasern. Daraus wurden Empfehlungen zum sicheren Umgang bei Herstellung, Bearbeitung, Recycling und Entsorgung dieser Materialien abgeleitet. Die Institute für Technische Chemie (ITC) und für Biologische und Chemische Systeme – Biologische Informationsprozessierung (IBCS-BIP) haben vor allem die Arbeitspakete 2, 4, 5, 6 und 7 bearbeitet.

Zentrale Ergebnisse

Vom Institut für Technische Chemie (ITC) wurden in AP2 umfangreiche Methoden zur Charakterisierung sowie zur thermischen Behandlung und deren Auswirkung auf die Eigenschaft der CF entwickelt und durchgeführt. Zentraler Punkt des CFC-Projekts war die **Entwicklung von Methoden für die homogene und reproduzierbare Herstellung von CF-Proben** für nachfolgende toxikologische Untersuchungen, sowie deren Charakterisierung und Quantifizierung, wofür eine komplexe Prozesskette entwickelt und validiert wurde.

Laboruntersuchungen zum thermischen Abbauverhalten ausgewählter Projektfasern mittels Thermogravimetrie (TGA) fanden am ITC in synthetischer Luft statt, wobei die Fasern bezüglich der Probenaufbereitung insbesondere bei der Zerkleinerung unterschiedlich aufbereitet wurden. Alle Fasern scheinen bei den untersuchten Bedingungen mit einem einstufigen Mechanismus abgebaut zu werden, wobei sich bei den verschiedenen Heizraten deutliche Unterschiede bezüglich charakteristischen Temperaturen (Abbaubeginn, Temperatur des vollständigen Abbaus) sowie der Abbaugeschwindigkeit zeigten. Generell verschob sich der Faserabbau bei höheren Heizraten hin zu höheren Temperaturen bei gleichzeitiger Reduktion der Abbaugeschwindigkeit. Vier der Projektfasern wurden für einen direkten Vergleich des thermischen Faserverhaltens mit einer hohen Einsatzmenge im Vergleich zu den Untersuchungen mittels Thermowaage in einem Rohrreaktor untersucht.

Die **Aufbereitung und Charakterisierung realer Proben** wurde anhand von Proben etabliert, die im Rahmen des vom Umweltbundesamt geförderten UFO-Plan-Projekts „Untersuchungen zu Möglichkeiten und Grenzen der Entsorgung Carbonfaserverstärkter Kunststoffabfälle in thermischen Prozessen unter Berücksichtigung möglicher Risiken im Umgang mit den prozessspezifischen Reststoffen“ im Rohgas von drei Hochtemperaturprozessen entnommen wurden. Dabei erfolgte eine Trennung des Filterbelags und die Aufbereitung der Carbonfasern und Abtrennung der Aschen durch einen mehrstufigen Prozess, der mit Laborproben validiert wurde. Nach dieser Probenaufbereitung liegen Carbonfasern frei vor, sodass sie mittels Lichtmikroskopie auf ihre Anzahlgrößenverteilung ausgewertet werden können.

In AP4 wurden durch das ITC basierend auf den in AP2 entwickelten Methoden **lungengängige Teststäube aus der mechanischen bzw. thermisch-mechanischen Beanspruchung erzeugt** und charakterisiert. Diese Teststäube wurden in einer eigens für das Projekt entwickelten Versuchskette aus Dosierer, Verweilzeitstrecke und Expositionssystem in letzteres eingetragen. Im Expositionssystem des Projektpartners VITROCELL wurden die luftgetragenen CF-Fragmente an die Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht menschlicher Lungenzellen (ALI) gebracht. Die **Aerosolerzeugung** sowie die Bestimmung der damit erzielten Expositionsdosis wurden in Kooperation mit dem Projektpartner PALAS entwickelt und im Rahmen der Toxizitätsstudien angewendet. Des Weiteren wurden geeignete **Methoden für die Messung der auf den Zellkulturen applizierten Dosis entwickelt und angewendet**.

In AP5 wurden durch das IBCS-BIP in Kooperation mit dem KIT-IAB (Partner KIT-Universitätsbereich) geeignete **Lungenepithel-, Makrophagen- und Fibroblasten-**

Zellkulturen in Mono- und Kokultur für die toxikologische Untersuchung und Bewertung lungengängiger CF-Fragmente in Vorstudien etabliert und gemeinsam mit dem ITC an der Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht exponiert. Hierbei standen die Bestimmung der Zytotoxizität, Erstellung von Genexpressionsanalysen und die Erfassung des inflammatorischen, fibrotischen und genotoxischen Potentials im Fokus der Untersuchungen. Es konnte gezeigt werden, dass die deponierten CF-Fragmente, eine Mischung aus Partikeln, Fasern und Fasern mit WHO-Geometrie, **in den Zellen DNA-Schädigungen, inflammatorische Wirkungen sowie verschiedene Antworten auf der Genexpressionsebene verursachten. Dabei konnte ein Einfluss der Faservorbereitungsmethode festgestellt werden.**

Im Rahmen von AP6 werden in Zusammenarbeit aller Projektpartner **Handlungsempfehlungen zur Wirkung von und zum Umgang mit Carbonfasern** erstellt.

Das ITC hatte im Rahmen von AP7 die **Projektkoordination** und war für die Außendarstellung des Projekts zuständig.

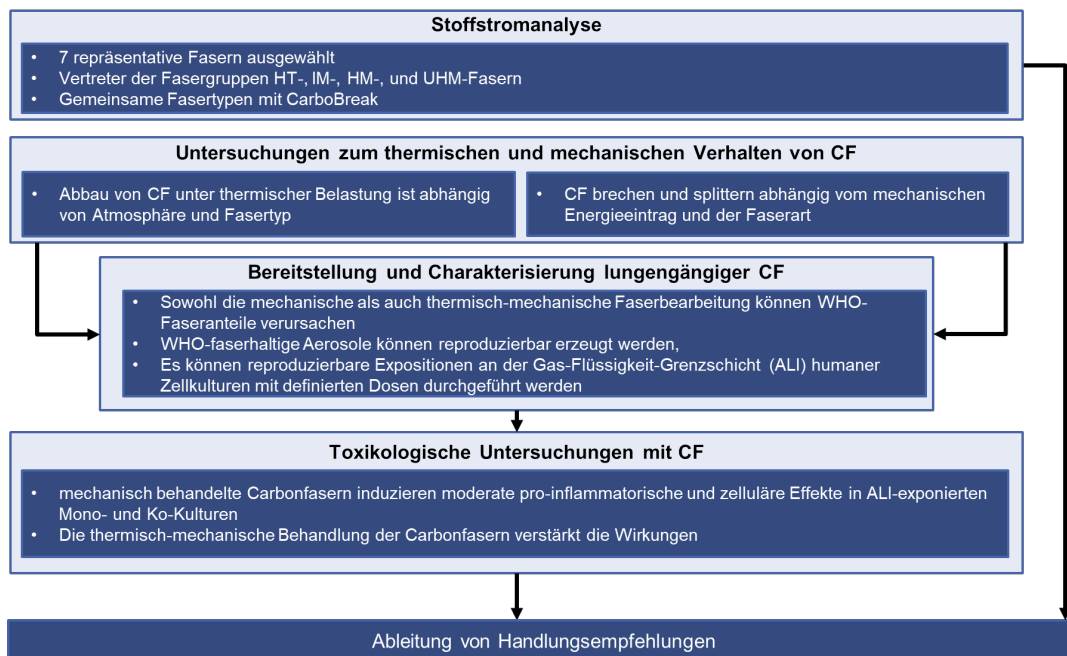
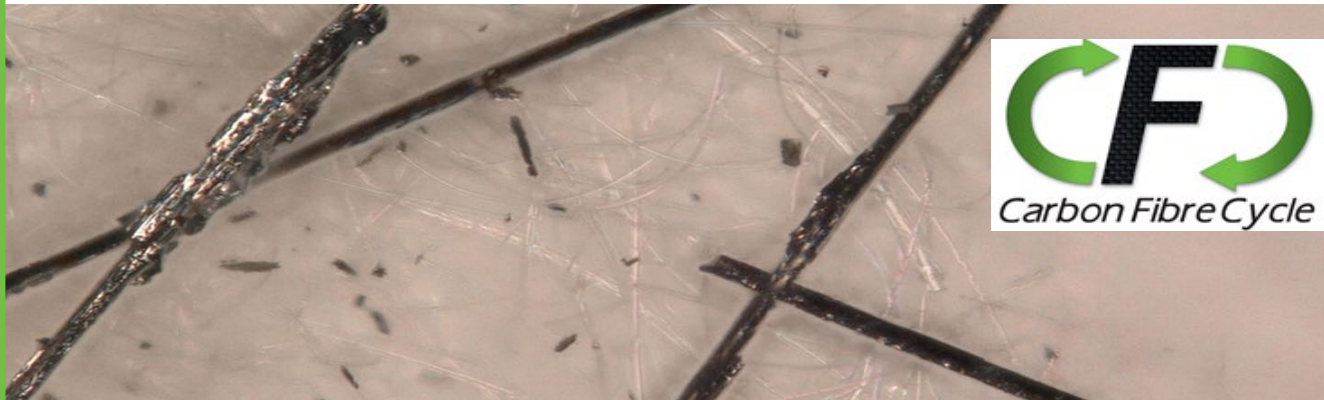


Abbildung 1: Übersicht über die zentralen Ergebnisse des CFC-Projekts.



CFC – Carbon Fibre Cycle

Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung

Förderkennzeichen:

FK 03XPO195 A

Laufzeit:

01.01.2019 – 30.06.2022

Zuwendungsempfänger:

Sondervermögen Großforschung beim Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Stapf

Tel. 0721-608-29270

E-Mail: dieter.stapf@kit.edu

Autoren:

Werner Baumann, Susanne Fritsch-Decker, Manuela Hauser, Jonathan Mahl, Sonja Mülhopt, Dieter Stapf, Carsten Weiss, Manuela Wexler

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

CFC – Carbon Fibre Cycle

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

ZE:	Förderkennzeichen:
Sondervermögen Großforschung beim Karlsruher Institut für Technologie (KIT)	03XP0195A
Vorhabenbezeichnung:	
CFC – Carbon Fibre Cycle Carbonfasern im Kreislauf – Freisetungsverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung	
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2019 – 30.06.2022	

TEIL II - Eingehende Darstellung

Im CFC - Carbon Fibre Cycle Verbundprojekt stehen Fragestellungen bezüglich des gesamten Lebenszyklus von Carbonfasern (CF) im Mittelpunkt. Dies betrifft nicht nur CF selbst, sondern auch daraus hergestellte Produkte, was meist faserverstärkte duroplastische Verbundwerkstoffe (CFK) sind. Die weltweite Produktion an CF-haltigen Produkten ist mit maximal 200.000 t/a im Vergleich zu anderen Werkstoffen gering und an Thermoplasten werden weltweit jährlich 390 Mio. t hergestellt. Jedoch stehen CF seit einigen Jahren in der Kritik in lungengängiger Form eine gesundheitsschädliche Wirkung analog zu Asbestfasern zu besitzen. Hierzu liegen noch unzureichende Untersuchungen und Studien vor, um dies abschließend beurteilen zu können, weshalb das CFC-Projekt initiiert wurde.

Betrachtet man den Lebenszyklus von CF-haltigen Produkten, so findet man nur wenige Informationen zu länderspezifischen Mengen und in Marktberichten sind meist nur globale Daten enthalten, wobei Europa als Ganzes betrachtet wird. Im Lebenszyklus CF-haltiger Produkte spielen Fragen zu deren mechanischen und thermischen Verhalten, deren Freisetzung, Abfallmengen und Verwertung eine wichtige Rolle, die bezüglich einer gesamtheitlichen Betrachtung (LCA) dieses Leichtbaumaterials zu beantworten sind.

CF haben in ihrer ursprünglichen Form (vCF) Durchmesser im Bereich von 5 bis 12 µm und sind somit nicht lungengängig. CF-haltige Produkte werden insbesondere in hochbeanspruchten Leichtbauanwendungen eingesetzt und die Vermarktung der CF erfolgt allgemein als Endlosfasern, wobei auch geschnittene und gemahlene CF-Produkte erhältlich sind.

Bekannt ist, dass pechbasierte CF bei mechanischer Beanspruchung verstärkt zum Splitterbruch mit Spleißen in Längsrichtung neigen, wodurch lungengängige Faserfragmente entstehen können. Dies trifft aber nicht nur auf pechbasierte CF zu, sondern auch bestimmte PAN-basierte Fasern zeigen solche Eigenschaften. Weiterhin ist bekannt, dass durch thermische Belastung in oxidativer Atmosphäre CF ab etwa 500°C oberflächlich oxidieren und abgebaut werden. Hierbei nimmt der Faserdurchmesser ab und der Abbau erfolgt teils lokal in einer Art Lochfraß. Dies bewirkt neben der Abnahme des Faserdurchmessers eine Erzeugung möglicher Bruchstellen, was bei einer kombinierten thermischen und mechanischen Beanspruchung zur Bildung lungengängiger Faserfragmente führen kann.

Das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) ist am Großforschungsbereich mit den Instituten

für Technische Chemie (ITC) und für Biologische und Chemische Systeme (IBCS, früher Institut für Toxikologie und Genetik, ITG) am Projekt *CFC – Carbon Fibre Cycle* beteiligt. Das ITC bearbeitet federführend die Arbeitspakete (AP) 2 zur Untersuchung des thermischen Abbauverhaltens von CF und AP 4 zur Bereitstellung und Charakterisierung lungengängiger CF. Außerdem arbeitet das ITC in den AP 5 an den toxikologischen Untersuchungen von CF und 6 an der Ableitung von Handlungsempfehlungen zum Umgang mit CF mit und ist für die Koordination des Gesamtprojekts im Rahmen von AP 7 zuständig. Das IBCS leitet die toxikologischen Arbeiten in AP 5 und begleitet die Arbeiten in den AP 4 und 6.

Ziel des Projekts *CFC – CarbonFibreCycle* ist die Identifizierung realistischer Freisetzungsszenarien für die oben genannten Verfahren und Prozesse sowie deren toxikologische Bewertung, ob freigesetzte lungengängige Stäube und Fasern eine gesundheitliche Gefährdung für den Menschen darstellen. Daraus werden insbesondere Empfehlungen zum sicheren Umgang bei der Bearbeitung und Verwertung dieser Materialien abgeleitet.

Das ITC hat in **Arbeitspaket (AP) 2** das thermische Abbauverhalten, teilweise nach vorausgegangener mechanischer Beanspruchung, verschiedener repräsentativer CF (Projektfasern) untersucht, die aufgrund ihrer Ausgangsmaterialien, Eigenschaften und Einsatzgebiete einen Querschnitt des weltweiten Fasermarkts darstellen. Es wurden Methoden zur reproduzierbaren und homogenen Faserpräparation sowie zur automatisierten Charakterisierung und Quantifizierung von CF und deren Fragmente entwickelt. Anschließend wurden die ausgewählten CF thermogravimetrisch untersucht und die bei einer thermischen und oder mechanischen Beanspruchung auftretenden physikalischen Änderungen der Fasereigenschaften charakterisiert. Weiterhin wurde eine Methode zur reproduzierbaren Herstellung lungengängiger CF-Faserproben in einem Laborreaktor entwickelt und für toxikologische Untersuchungen bereitgestellt.

Die Tätigkeiten im AP 2 am ITC waren in folgende drei Teilpakete untergliedert:

- Methodenentwicklung
- Laboruntersuchungen zum thermischen Abbauverhalten
- Untersuchungen realer Proben

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Teilpakete werden im Folgenden dargestellt.

Methodenentwicklung

Die im CFC-Projekt ausgewählten und zu untersuchenden CF wurden in AP 1 anhand verschiedener Kriterien bestimmt, wie Marktrelevanz, Anwendungsbereich, aber auch Einsatz des Fasertyps im Partnerprojekt *CarboBreak*.

Die ausgewählten, sieben Projektfasern unterschieden sich deutlich voneinander hinsichtlich des Durchmessers sowie deren mechanischen Fasereigenschaften. Hinzu kommt, dass für einige der ausgewählten CF nur unzureichende Informationen bezüglich der Beschichtung vorliegen.

Die Inbetriebnahme diverser Geräte sowie die zugehörige Entwicklung von Methoden erfolgte während der Projektlaufzeit an verschiedenen, kommerziell verfügbaren Variationen einer PAN-basierten CF. Variationen dieser Faser sind kommerziell verfügbar und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Länge, bzw. Schlichte, sodass gezielt verschiedene Parameter variiert und gleichzeitig Wechselwirkungen mit anderen Einflussfaktoren ausgeschlossen werden konnten.

Wesentliche im Rahmen des CFC-Projekts entwickelte Methoden sind die homogene und reproduzierbare Herstellung von CF-Proben für nachfolgende Untersuchungen sowie deren Charakterisierung und Quantifizierung, wofür eine komplexe Prozesskette entwickelt und validiert wurde (siehe Abbildung 1).

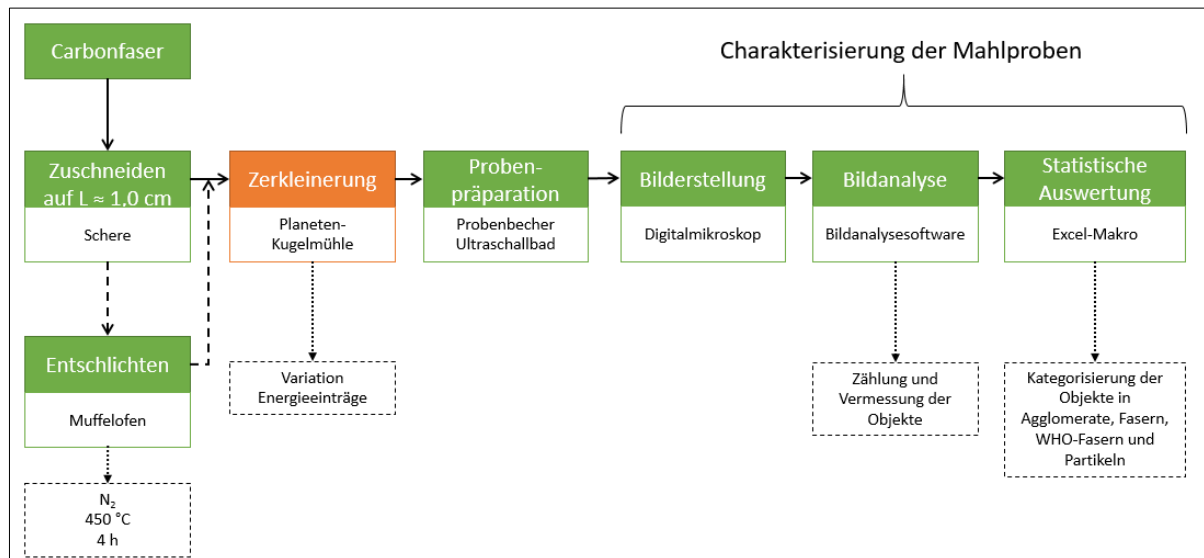


Abbildung 1: Prozesskette zur Zerkleinerung von Carbonfasern in einer Planetenkugelmühle, sowie zur Charakterisierung der Mahlproben inkl. wesentlicher Prozessschritte.

Zur Herstellung von homogenen, reproduzierbaren CF-Proben wurden Projektfasern händisch auf eine Länge von etwa 10 mm zugeschnitten und anschließend optional in einem Muffelofen unter Stickstoffatmosphäre entschlichtet. Nachfolgend konnte eine Zerkleinerung in einer Planetenkugelmühle bei ausgewählten Mahlparametern (Sonnenraddrehzahl und Mahldauer) erfolgen. Für die statistische Auswertung der CF-Mahlproben stellte sich eine Suspension des Mahlguts in Wasser unter Zugabe eines geeigneten Tensids als zweckmäßig heraus. Von solchen Suspensionen konnten lichtmikroskopische Aufnahmen unter Berücksichtigung einer statistisch ausreichenden Anzahl an Objekten (Fasern und Partikeln des Mahlguts) erstellt werden, welche anschließend mittels einer konventionell erhältlichen automatisierten Bildauswertesoftware analysiert wurden. Dabei wurden über die Generierung eines Binärbildes und einer anschließenden Blobanalyse die Objekte gezählt und vermessen. Mittels einer weiterführenden geometrischen Beschreibung und Darstellung der Ergebnisse des Kollektives mithilfe eines selbst erstellten Excel-Makros konnte einerseits der Anteil an faserförmigen ($L/D > 3$) bzw. an partikulären Objekten ($L/D < 3$) bestimmt werden, andererseits war die Bestimmung des Anteils an Fasern mit einer Geometrie nach WHO-Kriterium ($L \geq 5 \mu m$; $D \leq 3 \mu m$, $L/D \geq 3$) bezogen auf die Gesamtzahl der Objekte, bzw. der faserförmigen Objekte möglich.

Laboruntersuchungen zum thermischen Abbauverhalten

Miteinander vergleichbare Untersuchungen zum thermischen Verhalten der CF-Projektfasern in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Luft) setzen die Entwicklung und Validierung von Methoden zur reproduzierbaren Zerkleinerung sowie Charakterisierung gemahlener CF-Proben voraus. Diese Methoden wurden über die Projektlaufzeit entwickelt und zunächst thermogravimetrische Untersuchungen zum Einfluss von Beschichtung und Fasergeometrie an einer Modellfaser durchgeführt.

Voruntersuchungen

Zur Bestimmung des Einflusses der **Fasergeometrie** auf das thermische Abbauverhalten von CF wurden Proben, die mittels der Planetenkugelmühle zerkleinert wurden, mit zwei kommerziell verfügbaren CF-Fasermehlen verglichen. Um bei den Messreihen einen Schlichteeinfluss auszuschließen, wurden unbeschichtete und gemahlene CF des Herstellers verwendet, bzw. die vom Hersteller auf 6 mm geschnittenen, schlichtefreien CF in der Planetenkugelmühle gemahlen. Die Proben wurden anschließend lichtmikroskopisch bei einer 500-fachen Vergrößerung aufgenommen und entsprechend dem Vorgehen nach Abbildung 1

charakterisiert.

Diese Untersuchungen zeigten, dass bei kommerziell erhältlichen, gemahlene CF der WHO-Anteil vernachlässigbar ist. Bei den am ITC in der Planetenkugelmühle gemahlene Proben wurden hingegen signifikante Anteile von WHO-Fasern, als auch partikulärer Objekte bezogen auf alle vermessenen Objekte bestimmt.

Nachfolgende thermogravimetrische Analysen der Proben zeigten deutliche Unterschiede bezüglich der charakteristischen Temperaturen, wie Abbaubeginn und Temperatur des vollständigen Umsatzes sowie der Reproduzierbarkeit für die vier untersuchten gemahlene CF.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das prinzipielle Verhalten der kommerziell verfügbare gemahlene CF und der mittels der Planetenkugelmühle gemahlene CF hinsichtlich des Abbauverhaltens und der Reproduzierbarkeit sehr ähnlich verhalten. Dies bedeutet, dass die Planetenkugelmühle geeignet ist bezüglich einer Probenaufbereitung, für die nachfolgenden toxikologischen Untersuchungen.

In einer weiteren Messreihe in synthetischer Luft bei einer Heizrate von 10 K/min wurde anhand einer Modellfaser geprüft, ob deren Beschichtung einen Einfluss auf das thermische Abbauverhalten hat, was beispielsweise durch eine oxidierende Wirkung freierwerdender gasförmiger Abbauprodukte der Schlichte beeinflusst werden könnte. Um bei den Untersuchungen einen zusätzlichen Geometrieinfluss zu vermeiden, wurden CF mit einer Länge von 3 mm verwendet und in einem Muffelofen unter Stickstoffatmosphäre pyrolytisch entschlichtet. Die so hergestellten, rezyklierten Faserproben (rCF) wurden nachfolgend in synthetischer Luft analog zu den beschichteten CF-Proben behandelt (siehe Abbildung 2).

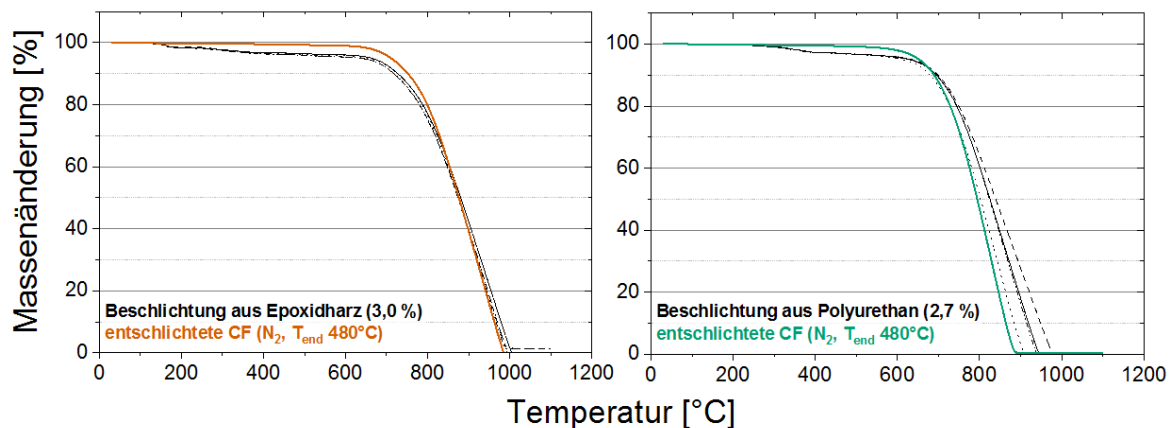


Abbildung 2: Temperaturabhängige Massenabnahme der verschiedenen beschichteten Carbonfasern (jeweils schwarz) und der zuvor in Stickstoff pyrolysierten Carbonfasern (jeweils farbig).

Der temperaturabhängige Abbau der pyrolysierten Carbonfasern (rCF) zeigte keine wesentlichen Unterschiede zum Verhalten der jeweils beschichteten CF. Zur Überprüfung, ob durch die Vorbehandlung in Stickstoff sauerstoffhaltige Zersetzungsprodukte der Matrix einen Angriff auf die CF verursachen, wurden Proben vor und nach der Entschlichtung bei 480 °C in Stickstoffatmosphäre rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Als Referenz wurden CF ohne Schlichte analog behandelt und charakterisiert (siehe Abbildung 3).

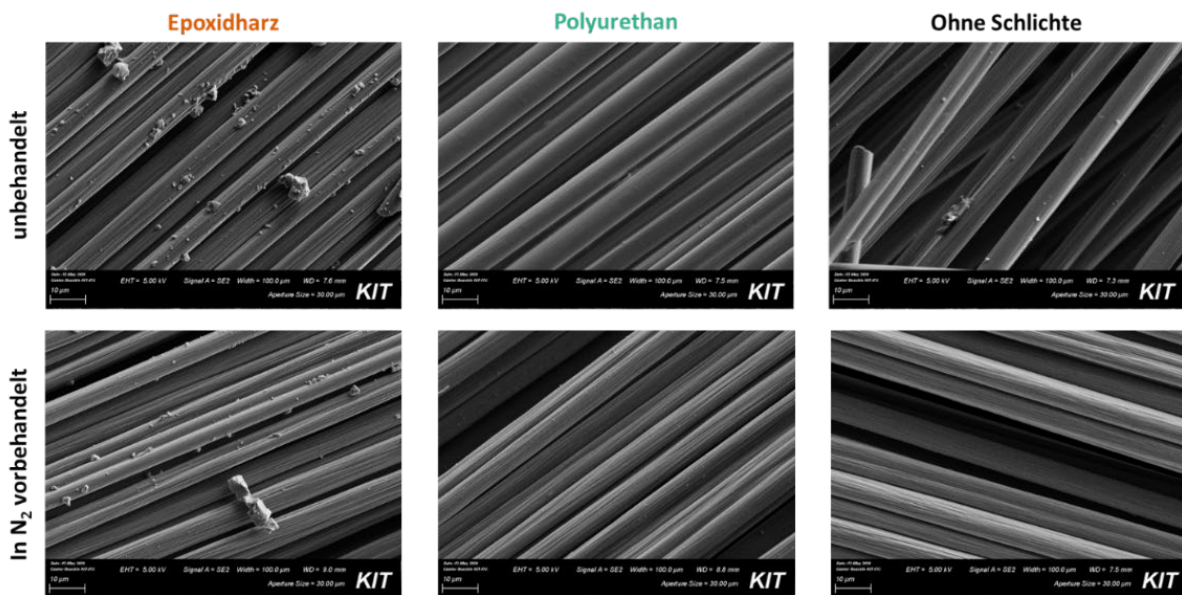


Abbildung 3: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Carbonfasern mit Schlichte aus Epoxidharz (links), Polyurethan (mitte) sowie unbeschichteten Referenzfasern (rechts), jeweils vor (oben) und nach (unten) thermischer Behandlung in Stickstoff zur Entschlichtung bei einer Endtemperatur von 480 °C.

Bei keiner der untersuchten Proben konnte ein Faserangriff nachgewiesen werden. Somit kann für diese CF eine Beschädigung durch Abbauprodukte der Schlichte weitgehend ausgeschlossen werden. Dies bedeutet, dass eine zusätzliche Aufbereitung der CF-Materialien bezüglich der Schlichte sowie deren aufwändige Charakterisierung nicht erforderlich ist.

Thermogravimetrischer Abbau von CF in Luft

Die thermogravimetrischen Untersuchungen der Projektfasern fanden am ITC in synthetischer Luft statt, wobei die Fasern unterschiedlich aufbereitet wurden, was insbesondere deren Zerkleinerung betrifft. Bei den TG-Analysen wurden die Proben auf eine Temperatur von 1100 °C erhitzt, wobei zwei Heizraten von 10 K/min und 30 K/min untersucht wurden. Jede Faser wurde dreifach bestimmt und Abbildung 4 zeigt den Faserabbau als Mittelwerte mit zugehöriger Standardabweichung. Der Abbau der Schichten bei Temperaturen unterhalb von 500 °C ist nicht dargestellt, da aufgrund ungenügender Datenverfügbarkeit zur Zusammensetzung der Schlichte, bzw. deren Anteilen daraus keine Ergebnisse gewonnen werden konnten.

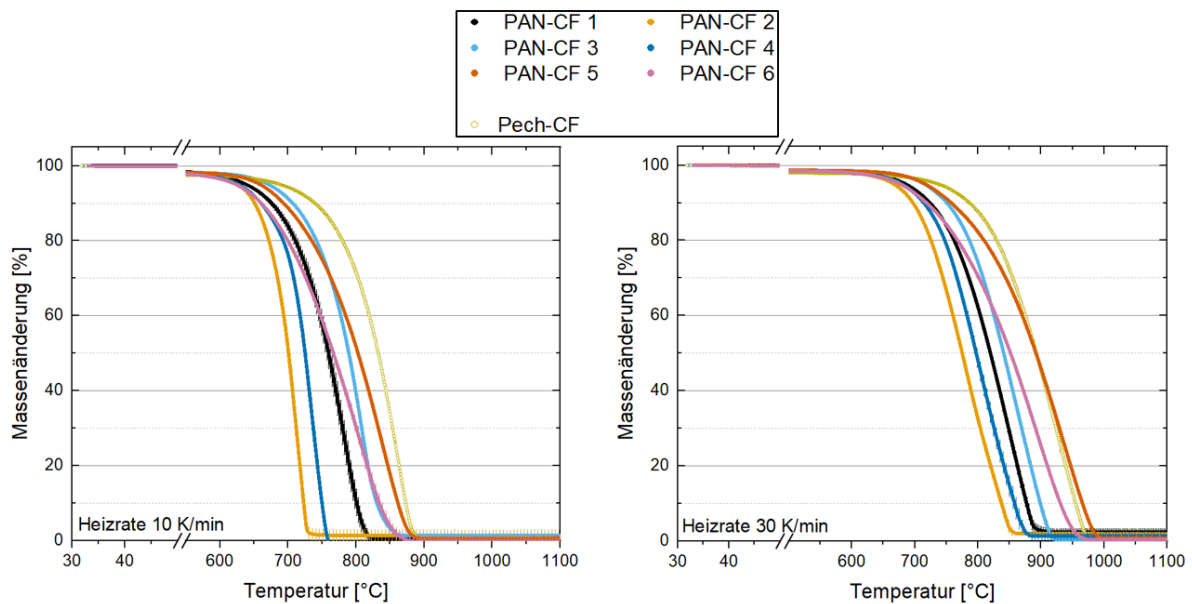


Abbildung 4: Temperaturabhängiges Abbauverhalten der Projektfasern bei einer Heizrate von 10 K/min (links) und 30 K/min (rechts) in synthetischer Luft.

Alle Fasern schienen bei den untersuchten Bedingungen mit einem einstufigen Mechanismus abgebaut worden zu sein, wobei sich bei den verschiedenen Heizraten deutliche Unterschiede bezüglich charakteristischen Temperaturen (Abbaubeginn, Temperatur des vollständigen Abbaus) sowie der Abbaugeschwindigkeit zeigten. Generell verschob sich der Faserabbau bei einer höheren Heizrate hin zu höheren Temperaturen bei gleichzeitiger Reduktion der Abbaugeschwindigkeit, was an den flacheren Verläufen der Kurven erkennbar ist.

Bei beiden Messreihen wurde diejenige Faser am schnellsten abgebaut, welche mit Abstand die höchste Zugfestigkeit der Projektfasern aufwies (PAN-CF 2), was darauf hindeuten kann, dass diese Faser unter Bedingungen hergestellt wurde, die sich von denen der anderen Fasern unterscheidet und eine andere Faserstruktur vorliegen könnte. Diese Faser wies allerdings auch einen deutlich niedrigeren Durchmesser als die weiteren Projektfasern auf, sodass dieser Einfluss nicht ausgeschlossen werden kann.

Die pechbasierte Carbonfaser (Pech-CF) wurde am langsamsten abgebaut, wobei diese den größten Durchmesser aller CF im Projekt aufwies. Daher kann auch hier aktuell keine abschließende Aussage darüber getroffen werden, was die primäre Ursache für den langsameren Abbau war.

Homogene und reproduzierbare Herstellung lungengängiger Faserproben

Zur Herstellung thermisch beanspruchter CF für weiterführende Untersuchungen wurde zunächst ein Muffelofen eingesetzt, wo jedoch keine homogene Probenbeanspruchung gewährleistet werden konnte. Daher wurde ein beheizter, vertikal betreibbarer Rohrofen (Abbildung 5) als Alternative zum Muffelofen für weitere Untersuchungen eingesetzt. Dieser kann sowohl als Wirbelschicht mit einem aufwärts gerichteten Gasstrom, als auch nach dem Prinzip eines Festbettreaktors betrieben werden, wo der Gasstrom von unten oder von oben in den Reaktor geleitet werden kann.



Abbildung 5: Für das Projekt eingerichtetes CF-Labor zur thermischen Beanspruchung von Carbonfasern mit speziellen HEPA-Abzügen (links), sowie Detailaufnahme des vertikal durchströmten Rohrreaktors (rechts).

Der für Temperaturen von bis zu 1.100 °C einsetzbare Rohrreaktor als Festbett kann mit verschiedenen Gasen oder Gasmischungen betrieben werden, beispielsweise mit N₂, Mischungen aus O₂/N₂ oder Mischungen aus CO₂/N₂. Mittels Gasanalysatoren werden die Konzentrationen an CO₂, CO und O₂ erfasst, was eine Bilanzierung des Reaktors ermöglicht.

Die Inbetriebnahme des Reaktors umfasste die Messung der höhenabhängigen Temperaturverteilung, der ein- und austretenden Massenströme sowie eine Prüfung der Eignung der Apparatur für verschiedene Faserarten (u. a. Schlichte, Geometrie, Masse).

In anschließenden Untersuchungen wurden die optimalen Prozessparameter zur reproduzierbaren Herstellung thermisch beanspruchter CF mit einer möglichst homogenen Längenverteilung und einem hohen Anteil an WHO-CF ermittelt. Diese Methode wurde, inkl. der Parameter der Fasermahlung und -charakterisierung an die folgenden Arbeitspakete für die toxikologischen Untersuchungen im Expositionssystem übergeben.

Weiterhin wurden vier der Projektfasern im Rohrreaktor untersucht. Hierbei lagen die Ziele auf einem direkten Vergleich des Faserverhaltens bei hohen Einsatzmengen im Vergleich zu den Untersuchungen mittels Thermowaage. Dabei wurden CF mit einer Länge von etwa 3 cm eingesetzt und Einflüsse von eingesetzter Menge, Temperatur und des Luftvolumenstroms untersucht. Abbildung 6 zeigt beispielhaft die Massenabnahmen bei Variation des Luftvolumenstroms und der eingesetzten Masse an CF bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C.

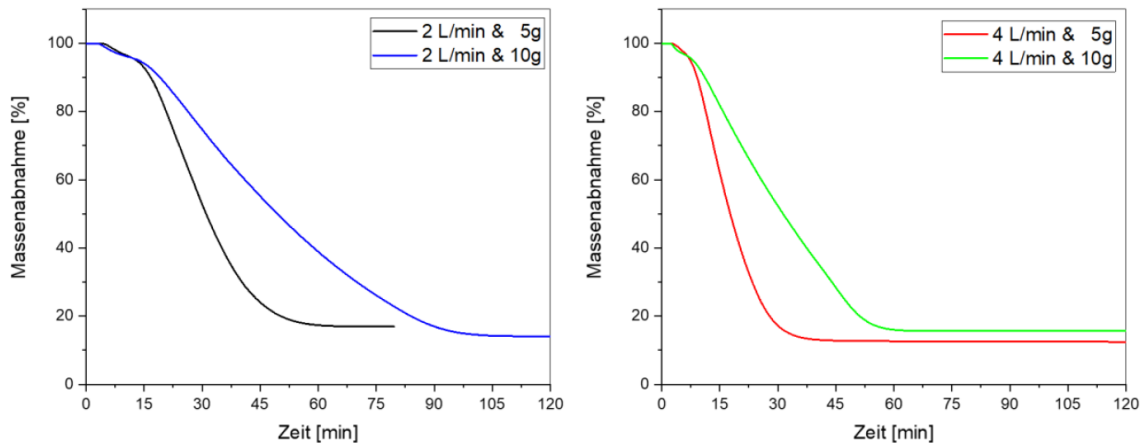


Abbildung 6: Zeitabhängige Massenabnahme einer Projektfaser unter Variation von Einwaage und Gasvolumenstrom von 2 L/min (links) und 4 L/min (rechts) in synthetischer Luft bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C.

Auffällig ist, dass bei den Versuchen eine Restmasse von etwa 15 – 20 % verblieb, was nicht abschließend erklärt werden konnte. Möglicherweise ist die Faserschüttung an einigen Stellen frühzeitig vollständig oxidiert, sodass das nachfolgend durchströmende Gas unzureichenden Kontakt zu den übrigen CF hatte und deshalb keine weitere Oxidation erfolgen konnte. Generell zeigten die untersuchten CF deutliche Unterschiede in Art und Ausmaß des thermischen Angriffs (siehe Abbildung 7).

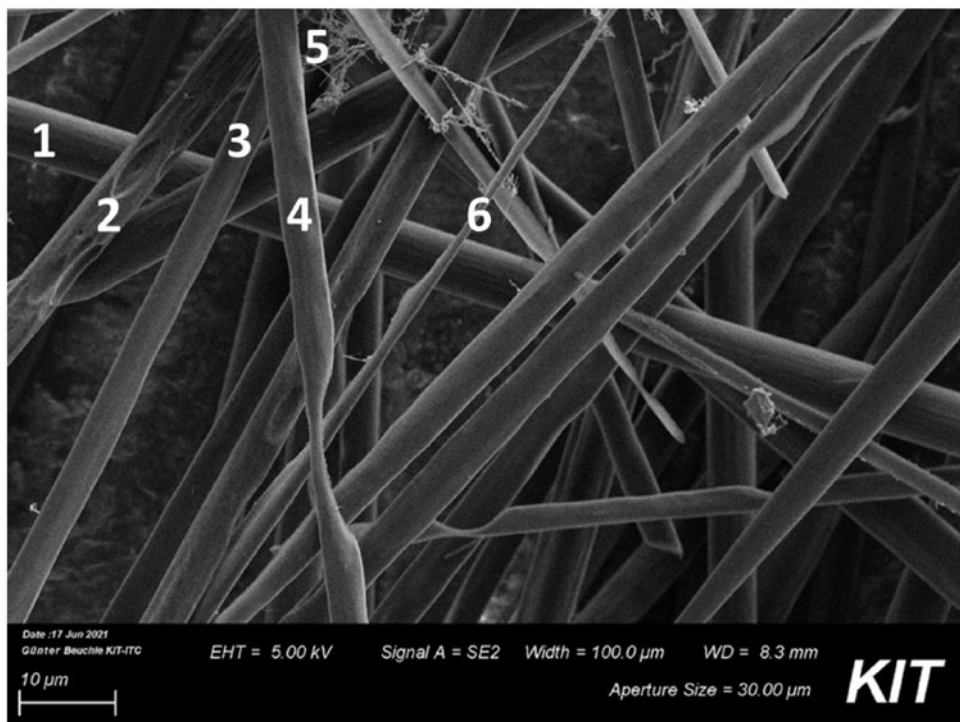


Abbildung 7: REM-Aufnahme von thermisch für 20 min bei 800 °C in einem Luftvolumenstrom von 2 L/min beanspruchten Projektfaser. (1) zeigt scheinbar unbeanspruchte CF; (2) zeigt CF mit Lochfraß; (3) stellt CF mit potentieller Durchmesserabnahme dar; (4) zeigt CF mit einer Kombination von potentieller Abnahme des Durchmessers und Lochfraß; (5) zeigt gebildetes Gewebe und (6) sehr stark beanspruchte CF.

Bewertung der Ergebnisse

Das Arbeitspaket 2 des CFC-Projekts konnte innerhalb der Projektlaufzeit erfolgreich abgeschlossen werden.

Wesentliche Arbeiten umfassten die Methodenentwicklung zur Faserzerkleinerung inkl. deren Charakterisierung unterschiedlichster Proben. Eine Methode zur Herstellung reproduzierbarer und homogener lungengängiger Faserproben für toxikologische Untersuchungen wurde entwickelt. Hierbei gilt, dass sich die im CFC-Projekt zu untersuchenden Carbonfasern (Projektfasern) hinsichtlich Geometrie, Eigenschaften und Schlichte deutlich voneinander unterscheiden und daher Methoden der verschiedenen Untersuchungen, die an einer Faser entwickelt wurden, nicht generell auf anderen Projektfasern übertragen werden konnten und aufwändige Methodenentwicklungen und -anpassungen für alle Projektfasern notwendig waren.

Diese Problematik wurde bei der Antragstellung unterschätzt, allerdings konnte dafür nötiges Fachwissen zur Aufbereitung und Messung der Carbonfasern auch durch Teilnahme an Weiterbildungsveranstaltungen, Konferenzen sowie durch einen Austausch mit Experten aus verschiedenen Fachbereichen aufgebaut werden.

AP4: Bereitstellung lungengängiger CF

Basierend auf den Erkenntnissen aus AP2 wurden für die ausgewählte Carbonfaser je eine Behandlungsroutine für die mechanische Vorbehandlung und eine für die mechanisch-thermische Vorbehandlung der Carbonfaser entwickelt, wobei der Fokus bei der Routinenentwicklung darauf lag, zum einen einen relevanten Anteil von WHO-Fasern im Produkt zu erhalten, zum anderen müssen die Proben für die Aerosolerzeugung geeignet sein. Diese Routinen wurden genutzt, um in ausreichender Menge Probenmaterial von ca. 10 g pro Experiment für die toxikologischen Untersuchungen an der Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht bereit zu stellen.

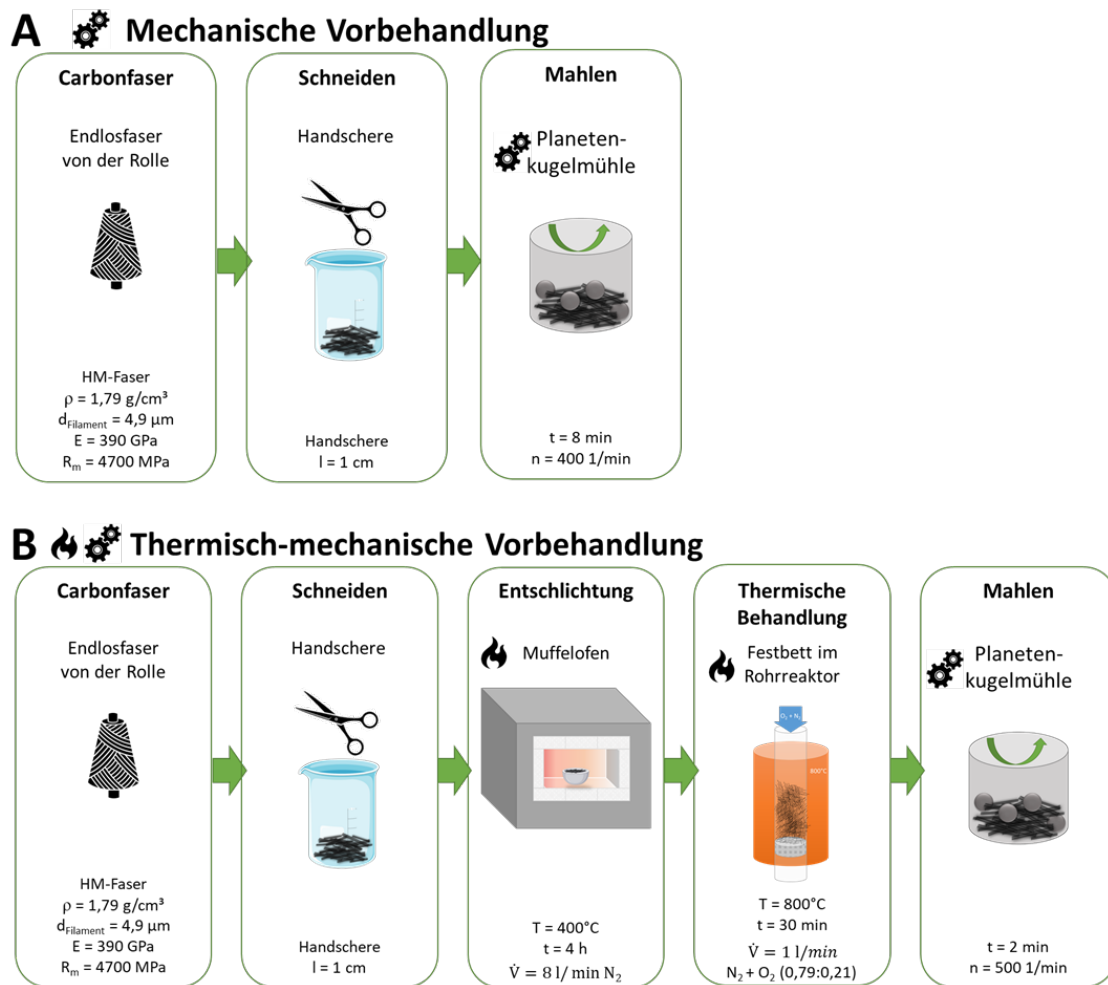


Abbildung 8 Behandlungsroutinen zur Vorbereitung mechanisch (A) und thermisch-mechanisch (B) vorbehandelter Carbonfasern für die ALI-Tox-Untersuchungen

Dosierung der Fasern mit Aerosolgeneratoren

Die Dosierung von Fasern in eine Gasphase ist bisher unzureichend entwickelt und hierzu liegen noch wenige Erfahrungen in der Literatur vor. Entsprechend wenige Veröffentlichungen stehen zur Verfügung, wobei diese sich im Prinzip auf die Methode der Wirbelschicht in zwei verschiedenen Bauformen beschränken (Myojo 1983; Prenni et al. 2000; Carpenter et al. 1981; Carpenter et al. 1983).

Die kommerzielle Bauform dieser Generatoren, der Wirbelbett-Aerosolgenerator Typ 3400A des Herstellers TSI Inc., USA, ist aufgrund regulatorischer Beschränkungen in der Europäischen Union nicht erhältlich.

Des Weiteren kam bei Inhalationsversuchen mit Fasern der BIA ein Trockendispergierer auf Basis einer Injektordüse über einem Dosierband zum Einsatz (Muhle et al. 1998). Ein auf diesem Prinzip basierendes Gerät ist von TSI Inc., Aachen, und Topas GmbH, Dresden, baugleich als Typ 410 erhältlich. Dieses Gerät entspricht dem Ausführungsbeispiel 7.2.2 der VDI-Richtlinie 3491 (VDI-Richtlinie 3491 - 3).

Im Rahmen dieses Projekts wurden bezüglich Verfügbarkeit zwei Typen von Aerosolgeneratoren getestet:

Der Bürstendosierer RBG1000, Palas GmbH, ebenfalls nach VDI-Richtlinie 3491, Ausführungsbeispiel 7.2.3. Ein Test mit gemahlenden PAN-Kurzfasern mit einer nominellen

Länge von 150 μm , zeigte sich zwar beim Stopfen ganz gut, allerdings wurde danach nichts dosiert. Die gesamte Fasermasse war nach Beendigung des Versuchs zusammengeschoben und in die Freiräume an der Bürste gepresst worden. Experimente mit Fasern, die den WHO-Kriterien entsprechen, sind nicht mehr durchgeführt worden, da nach dem Mahlprozess das Material noch stärker fließt und noch weniger zu stopfen ist

Der Dosierer mit Injektordüse über segmentiertem Band, Typ 410L von TSI: Das Aerosol entsteht in diesem Generator, indem in der Dispergierdüse nach ISO 5011 die Förderluft an der Düsenbohrung einen starken Unterdruck erzeugt und dadurch den Feststoff aus den Kammern eines umlaufenden Förderzahnriemens ansaugt.

Als parallele Aerosolquelle kommt die von Projektpartner Vitrocell gefertigte Trennmaschine zur mechanischen Bearbeitung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen zum Einsatz. Auch dieser Apparat ist im neu ausgerüsteten Labor aufgestellt, das über eine Abzugshaube verfügt, die ebenfalls am HEPA-H13-Filter des Abzugs angeschlossen ist. Dieses Labor ist nur durch eine Trennwand von dem Labor getrennt, in dem das Expositionssystem untergebracht ist.

Experimenteller Ablauf und Auswertung

Nach Abschluss der Methodenentwicklung und –Optimierung stellt sich der Versuchsaufbau wie in Abbildung 9 abgebildet dar:

Im Faserbereich des zweigeteilten Labors befinden sich im Abzug der Dosierer sowie der Verweilzeitbehälter. Die in blau dargestellten Aerosolleitungen führen von dort über die CFK-Trennmaschine zur Durchführung in den Zellexpositionsbereich des Doppellabors und dort weiter zum Expositionssystem. Kurz vor der Durchführung wird das Aerosol der Trennmaschine über ein T-Stück auf die gleiche Zuleitung geführt und über Kugelhähne können beide Aerosolquellen wahlweise zu- oder abgekoppelt werden.

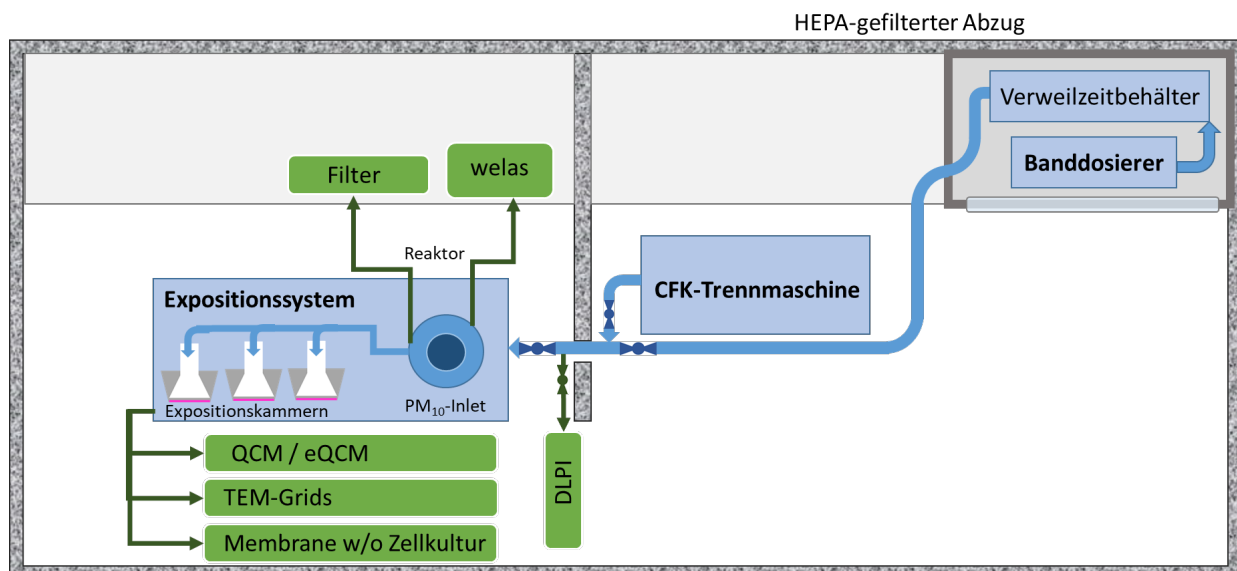


Abbildung 9 Gesamtaufbau für Faseraerosoluntersuchungen an der Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht im zweigeteilten Faser-Tox-Labor (Ansicht von oben).

Nach der Durchführung befinden sich im Expositionsbereich des Labors die verschiedenen Probenahmen bzw. Analysemethoden (in grün dargestellt) für die Untersuchungen.

Das Gesamtaerosol wird vor dem PM_{10} -Inlet des Expositionssystems mittels Kaskadenniederdruckimpaktors DLPI klassiert und auf Aluscheiben Proben abgeschieden. Nach dem PM_{10} -Inlet wird das Aerosol im Expositionssystem auf 85 % relative Feuchte und 37°C erwärmt. Vom Reaktor wird ein Probenstrom zum Streulichtpartikelanalysator welas der

Firma Palas GmbH führt, der den kompletten Versuch überwacht.

Aus dem Reaktor werden mittels Sonden die Aerosolströme den einzelnen Expositions-kammern zugeführt. In diesen können je nach Art des Experiments Transwell-Membran-Einsätze, TEM-Grids oder Schwingquarzmikrowaagen (QCM) mit den deponierenden Fasern und Faserfragmenten beladen werden.

Nach Beendigung des Experiments werden die Analysen der gewonnenen Proben je nach Art des Experiments, Dosimetrie- oder Toxikologieuntersuchungen, wie folgt durchgeführt:

- Nach Toxikologie-Experimenten werden die Transwell-Membran-Inserts mit den Zellkulturen sowie ihr Zellkulturmedium im Rahmen von AP5 am IBCS-BIP und IAB bezüglich biologischer Antworten weiter behandelt und ausgewertet.
- Nach Dosimetrie-Experimenten werden die Transwell-Membran-Inserts entnommen, die Membranen ausgeschnitten und nach der in Abbildung 10 zusammengefassten Methode am ITC analysiert.

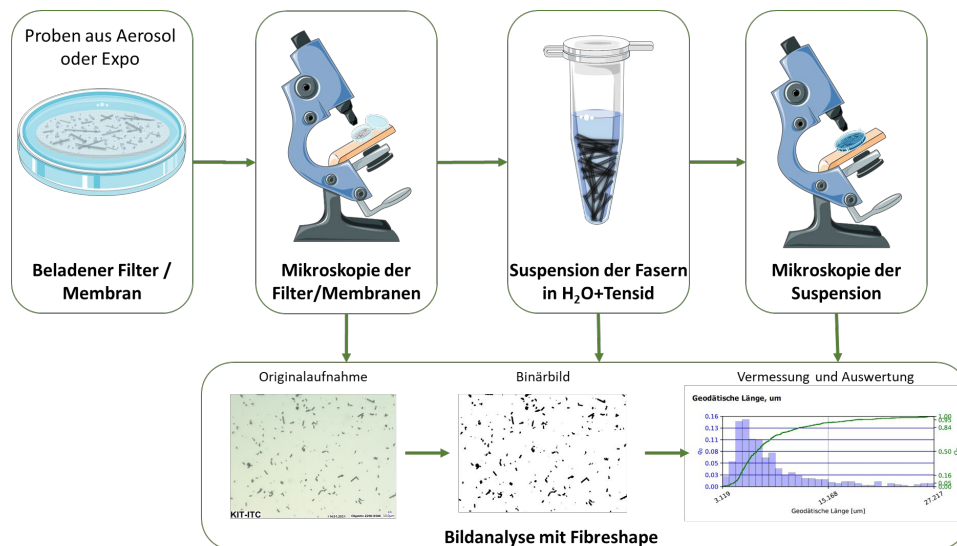


Abbildung 10 Untersuchungsmethode für Faserbeladene Membranen oder Filter.

Die Schwingquarzmikrowaage QCM, bzw. eQCM bei der Verwendung eines elektrischen Felds, zeichnet die Massenbeladung während des Experiments in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf. Dieses Signal wird nach dem Experiment bezüglich der mittleren Steigung als Dosisrate ausgewertet und zur Dosisberechnung verwendet.

Ergänzend wurde in einem Experiment gezeigt, dass die Beladung von TEM-Grids in der Kammer zwar funktioniert, die Fasern aber zu groß sind, um im Transmissionselektronenmikroskop aussagekräftige Aufnahmen erzeugen zu können.

Bestimmung der applizierten Dosis

Online-Dosismessung mit der Schwingquarzmikrowaage

Bei der Schwingquarzmikrowaage (englisch „Quartz Crystal Microbalance“, kurz QCM) handelt es sich um eine in früheren Projekten etablierte Apparatur zur Online-Aufzeichnung der deponierten Massen an der angeströmten Grenzschicht bzw. angeordneten Oberfläche (Mülhopt et al. 2008; Mülhopt et al. 2014; Mülhopt et al. 2009). Diese Technologie kam bis zu diesem Projekt nur für partikel- und tröpfchenförmige Aerosole zur Anwendung, der Einsatz bei faserförmigen Aerosolen, insbesondere Carbonfaser-Aerosolen, ist neu.

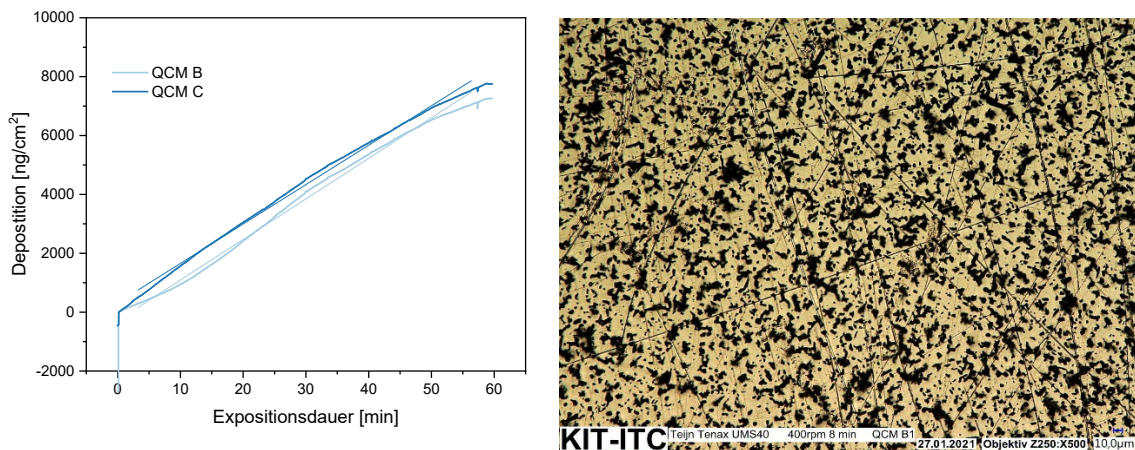


Abbildung 11 Links: Signal zweier Schwingquarzmikrowaagen in ng/cm^2 aufgezeichnet über ein Expositionsexperiment von 1 h Dauer. Rechts: Digitalmikroskopie der Goldelektrode auf einem faserbeladenen Schwingquarz.

Wie in Abbildung 11 zu sehen, bildet die QCM über die Dauer des Experiments eine stabile Beladung der Oberfläche mit einer konstanten Dosisrate ab. Für eine zusätzliche Absicherung der Dosis wurde der Quarzkristall mit der beladenen Goldelektrode im Digitalmikroskop untersucht. Zum einen war die Beladungszeit zu hoch, um die Aufnahmen auswerten zu können, aber auch mit geringeren Beladungen wird diese Methode hier nicht anwendbar sein, da die Riefen in der Goldelektrode als Fasern fehlinterpretiert werden und damit die Auswertung stark verfälschen.

Auswertung der Mikroskopie-Aufnahmen

Die Auswertung der Mikroskopie-Aufnahmen erfolgt zuerst mit FibreShape und im Anschluss die der damit gewonnenen Werte mit einem im Projekt erstellten Excel-Makro. Die dabei angewendeten Einstellungen und Routinen sind im Rahmen der Methodenentwicklungen in Arbeitspaket 2 entwickelt und dort dargestellt worden.

Wie bereits im Kapitel „Experimenteller Ablauf und Auswertung“ dargestellt, werden zwei grundlegende Experimentarten bei den Untersuchungen an der Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht unterschieden:

- Dosimetrieuntersuchungen mit Transwell-Kulturschalen, bei denen nur die Membranen exponiert und anschließend bezüglich der darauf abgeschiedenen Fasern untersucht werden.
- Toxizitätsmessungen mit Zellkultursystemen, die nach der Exposition bezüglich der biologischen Antworten, die durch die Fasern induziert werden, analysiert werden.

Im Folgenden werden vor allem die Ergebnisse der Dosimetrieuntersuchungen vorgestellt, da die biologischen Ergebnisse Gegenstand des AP5-Berichts sind.

Dosimetrieuntersuchungen an gemahlene Fasern

Begleitend zu den ALI-Untersuchungen mit den verschiedenen Zelllinien für AP 5 werden für die Fasern und die verschiedenen Vorbehandlungsmethoden Dosisuntersuchungen ohne Zellkulturen auf den Membranen durchgeführt. Im Folgenden werden die stellvertretenden Ergebnisse eines Experiments mit gemahlene Fasern dargestellt.

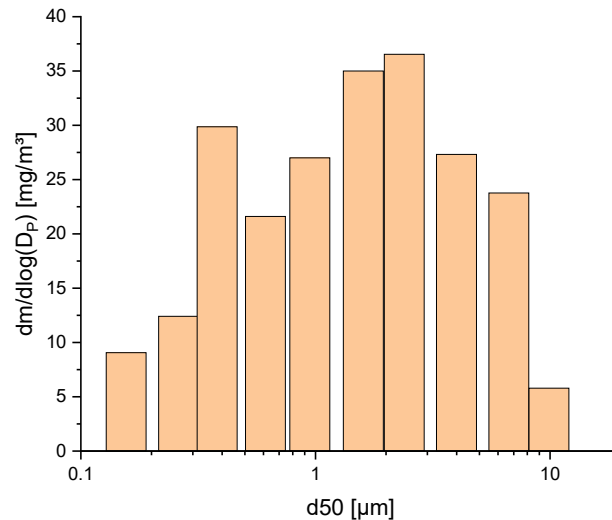


Abbildung 12 Massenbeladung des DLPI über den aerodynamischen Nenndurchmessern der 13 Stufen

Das Aerosol wurde wie beschrieben mit dem DLPI beprobt. Die Massenverteilung über die Stufen des DLPI zeigt, dass die Fasern alle im inhalierbaren Bereich liegen (Abbildung 12). Die einzelnen Stufen wurden im Nachgang mikroskopisch auf die Fasergeometrie untersucht.

Die während des Experiments beladenen Membranen der Transwell-Kulturschalen wurden ebenfalls mikroskopisch untersucht, es ergibt sich für jede der 9 beladenen Membranen eine Faserdurchmesser-Längen-Verteilung, die in aerodynamische Äquivalentdurchmesser umgerechnet werden kann. In Abbildung 13 sind für jede der möglichen Depositionsarten, ohne elektrischem Feld, also rein diffusiv, oder mit elektrischem Feld von zwei unterschiedlichen Feldstärken, das Ergebnis einer Membran gegenübergestellt.

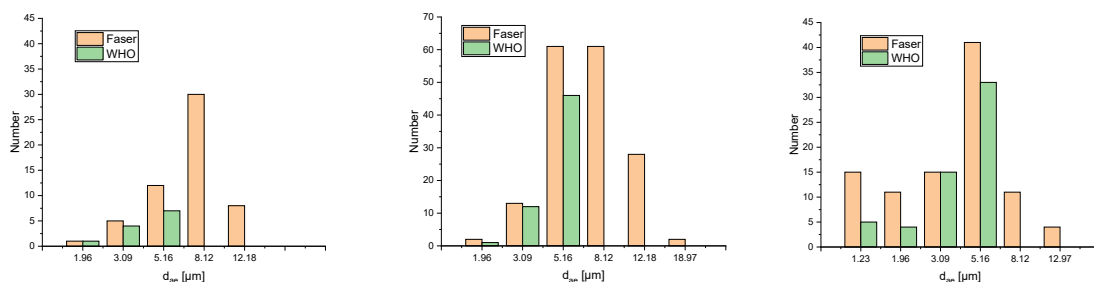


Abbildung 13 Anzahlverteilung der auf den Membranen deponierten Fasern. Links Modul B: diffusiv beladen; Mitte Modul C: elektrisches Feld mit einem Potential von 750 Volt; Rechts Modul C: elektrisches Feld mit einem Potential von 1500 Volt;

Auch die QCM-Signale zeigen Unterschiede zwischen den Modulen bzw. insbesondere eine schlechtere Deposition auf der eQCM, also der Schwingquarzmikrowaage mit elektrischem Feld (Abbildung 13). Um an einer Schwingquarzmikrowaage ein elektrisches Feld anlegen zu können, muss die potentialführende Elektrode, die in den anderen Expositionskammern unter bzw. in der Zellkultur, also von unten angeordnet ist, gegenüber dem Sensor der QCM, also oben angebracht werden. Dies führt zu einer anderen, aufwändigeren und geschlossenen Geometrie des zuführenden Inlets, was zu erhöhten Verlusten in den Aerosolinlets führen kann. Diese Vermutung wurde durch eine mikroskopische Analyse der Waschflüssigkeit nach der Reinigung der Inlets bestätigt.

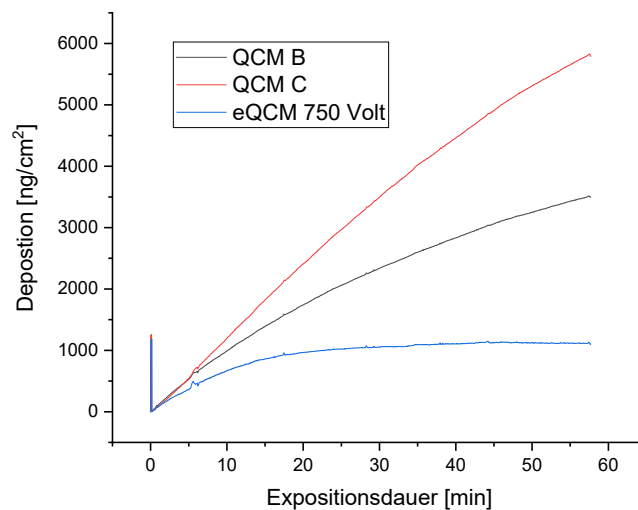


Abbildung 14 Dosissignal an den Schwingquarzmikrowaagen ohne (B und C) und mit (eQCM) elektrischem Feld

Da in den ersten Expositionsexperimenten mit Zellkulturen mit ausschließlich diffusiv beladenen Kulturen bereits gute Ergebnisse erzielt werden, wurde bei den toxikologischen Untersuchungen auf das Anlegen elektrischer Felder und damit der verlustreichen eQCM-Inlets verzichtet.

Dosimetrieuntersuchungen an gemahlene und thermisch behandelten Fasern

Die im Rohrofen thermisch vorbehandelten Fasern wurden der gleichen Mahlbehandlung unterzogen wie die rein mechanisch behandelten. Nach der Mahlung wurde die Probe als Ausgangsmaterial für das Aerosolexperiment mittels Digitalmikroskopie analysiert. Der Großteil der erkannten Fasern hat eine Länge von 3 μm , auch längere Fasern, die die WHO-Kriterien erfüllen, sind nachweisbar.

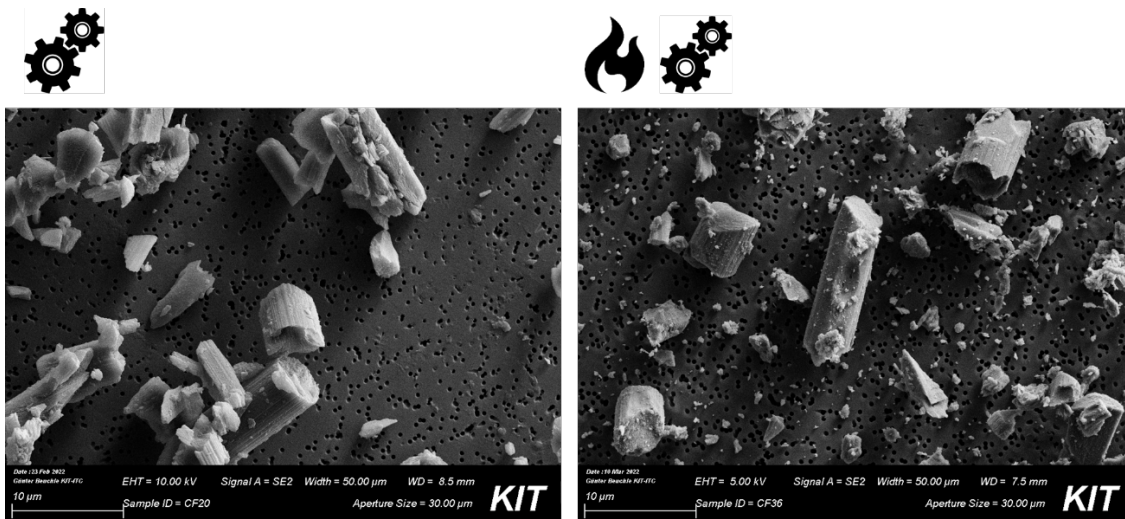


Abbildung 15 Gegenüberstellung zweier repräsentativer REM-Aufnahmen von Carbonfasern, die im ALI-Expositionssystem auf Membranen deponiert wurden. Links: mechanisch behandelte CF. Rechts: thermisch-mechanisch behandelte CF

Das Aerosol wurde mittels DLPI charakterisiert, auch hier zeigt sich der große Anteil von Fasern im Bereich um die 3 μm . Es konnten Fasern auf den Stufen 9 bis 13 nachgewiesen werden.

Die exponierten Membranen zeigen unter dem Mikroskop, dass nahezu alle deponierten Fasern den WHO-Kriterien entsprechen und damit für die Toxizitätsuntersuchungen gut geeignet sind. Zwischen den diffusiv und denen in Kammern mit elektrischem Feld beladenen Membranen sind Unterschiede in der Dosis zwischen 0 und 750 Volt zu erkennen, wobei aber die höhere Feldstärke wieder zu ähnlichen Zahlen wie die diffusive Beladung (0 Volt) führt. Hier besteht noch Untersuchungsbedarf.

Zusammenfassend ist ein mehrstufiger Prozess entwickelt worden, in dem reproduzierbar Faseraerosole aus Endlofasern erzeugt und charakterisiert werden können. Dabei werden die Endlofasern von der Rolle geschnitten, die geschnittenen Fasern ggf. im Rohröfen thermisch vorbehandelt und die Probe danach gemahlen (Abbildung 16).

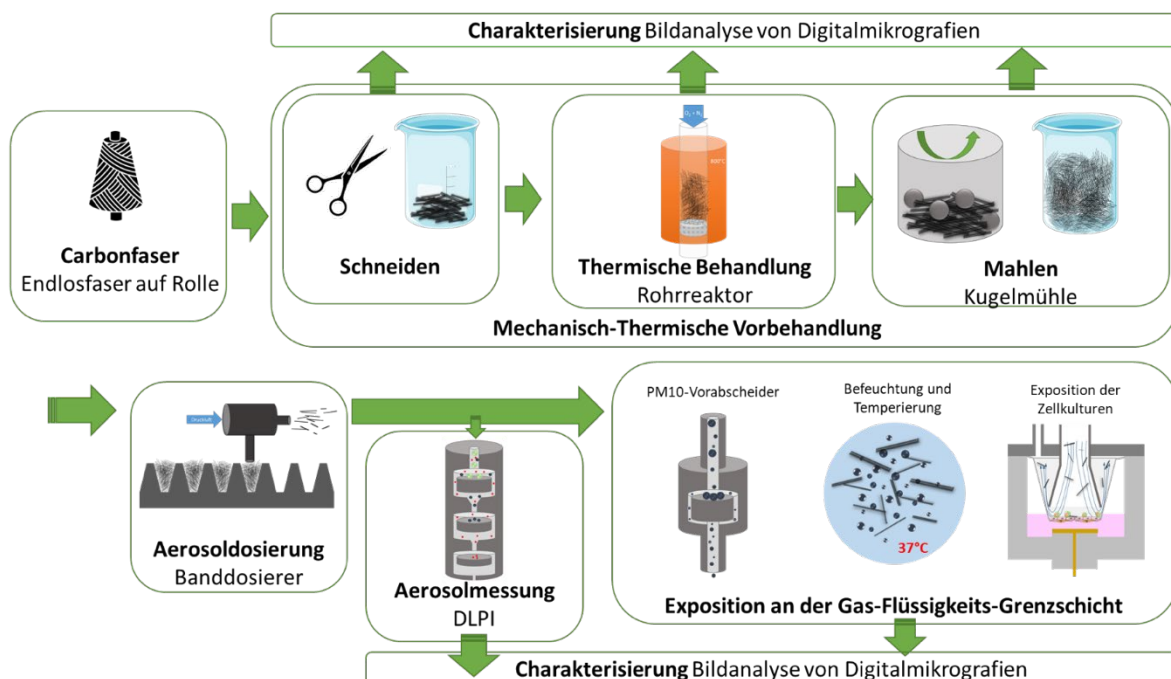


Abbildung 16 Faserbehandlungsprozess von der Endlofaser bis zum Aerosol im Expositionssystem.

Während eines ALI-Experiments wird die vorbehandelte Faserprobe mit dem Banddosierer in die Aerosolphase gebracht und dem Expositionssystem zugeführt. Die Charakterisierung des Aerosols erfolgt mittels Streulichtmessgerät und einem Kaskadenniederdruckimpaktor. Die aus beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse werden mit den Ergebnissen aus der umfassenden Bildanalyse der exponierten Membranen verglichen.

Diese Methoden wurden bei den Toxizitätsexperimenten mit WHO-Faseraerosol auf den Kokultursystemen angewendet und die Dosisdaten für das AP5 ermittelt.

Tabelle 1 Applizierte Dosen während der ALI-Expositionsuntersuchungen in AP5.

		Mechanisch behandelte CF	Termisch-mechanisch behandelte CF
Welas C_N	$1/\text{cm}^3$	$2,7\text{E}+6 \pm 8,9\text{E}+5$	$8,80\text{E}+6 \pm 3,8\text{E}+6$
Bildauswertung QCM	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$2,5 \pm 2,9$	$4,4 \pm 4,6$
Steigung QCM	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$7,0 \pm 1,3$	$6,6 \pm 2,0$

C_N (gezählte Fasern auf QCM aus Mikroskopie)	1/cm²	4934 ± 2795	3391 ± 3895
Faserdurchmesser d_{ae} Ø Mahlung	µm	7,0 ± 3,2	5,8 ± 1,8
Faserdurchmesser d_{ae} Ø Expo	µm	3,7 ± 0,9	4,9 ± 0,5

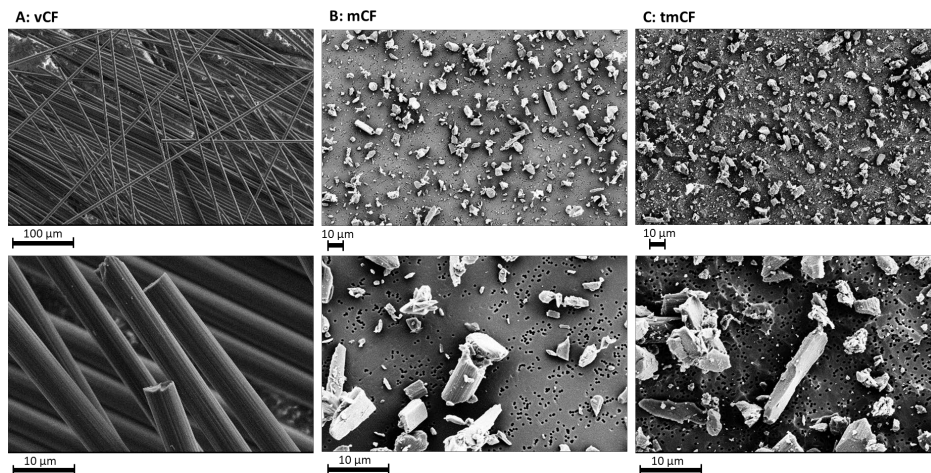


Abbildung 17 Faserbehandlungsprozess von der Endlosfaser bis zum Aerosol im Expositionssystem.

Dosis der Fasern aus der Trennmaschine

In enger Kooperation mit dem Projektpartner Vitrocell wurde die Trennmaschine für CFK in das System eingebunden und ebenfalls als Aerosolquelle untersucht. Aufgrund der geringen Materialverfügbarkeit konnten nur einzelne Experimente durchgeführt werden, die systematische Testung von freigesetztem Material mit Zellkulturen konnte nicht mehr durchgeführt werden, da auch die erzielbaren Dosen viel zu niedrig waren.

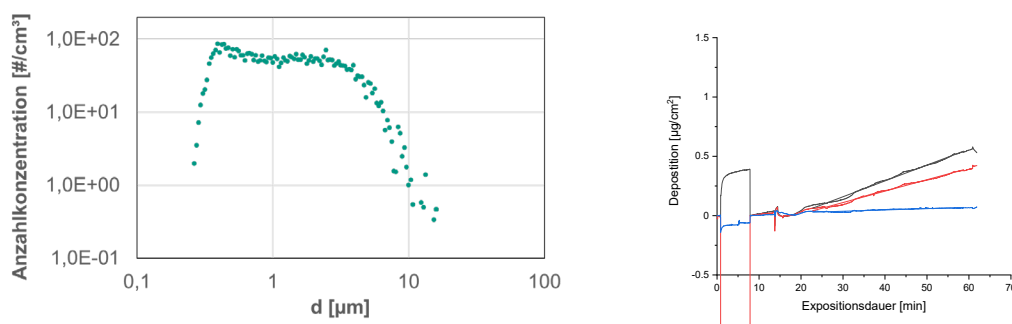


Abbildung 18 Links: Anzahlgrößenverteilung des Trennmaschinenaerosols im Expositionssystem. Rechts: Dosisaufzeichnung über ein 1-h-Experiment mittels Schwingquarzmikrowaage QCM.

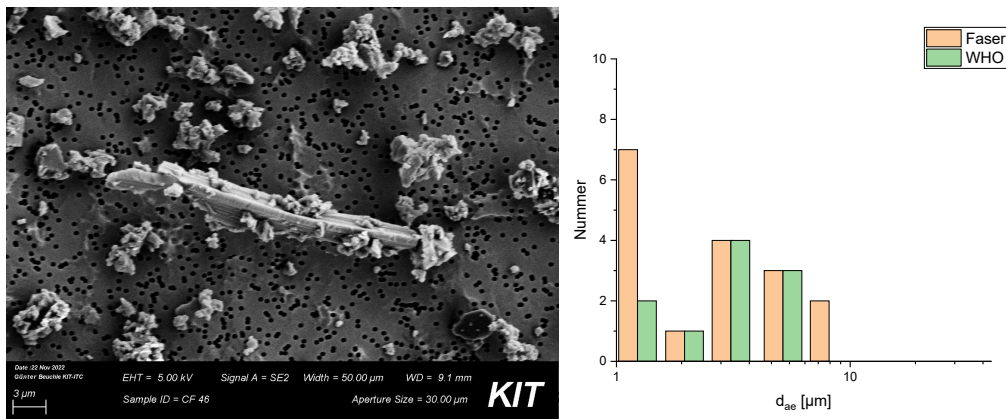


Abbildung 19 CFK-Aerosol im Expositionssystem. Links: REM-Aufnahme von deponierten Fragmenten aus Kunststoff und Carbonfaser. Rechts: Absolute Anzahlen von Fragmenten auf der Membran, mittels Digitalmikroskopie ermittelt.

Zusammenfassend lässt sich sagen:

- Es werden sehr niedrige Konzentrationen von Partikeln und Fasern freigesetzt ($\sim 10^2$ $1/\text{cm}^3$)
- Dies spiegelt sich in den niedrigen QCM-Signalen und Anzahlen deponierter Fasern (Auswertung Digitalmikroskopie) wider.
- Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die deponierte Fraktion von Kunststoffpartikeln dominiert wird, aber auch einige Faserfragmente zu finden sind.
- Aufgrund der Schwierigkeiten, an der Trennmaschine mit der dünnen UMS-40-Platte, wurde durch IVW die Platte gedoppelt und verdickt. Durch diese Prozedur stand somit nur noch wenig Probenmaterial zur Verfügung.
- Für Toxizitätsstudien hätten die Expositionszeiten deutlich erhöht werden müssen, hierfür wären weitere sonderangefertigte Platten nötig gewesen was aber im Rahmen des Projekts zeitlich nicht mehr möglich war.
- Die Trennmaschine ist ein geeignetes Tool um die Bearbeitung von CFK und ähnlichem zu simulieren.

Insgesamt gilt für AP4, dass es erfolgreich bearbeitet wurde. Es konnten reproduzierbar Aerosole mit einem relevanten Anteil an inhalierbaren Carbonfasern erzeugt werden, die geeignet waren, auf den Zellkultursystemen deponiert zu werden. Die Dosis konnte gut ermittelt werden und in Kooperation mit den Partnern Vitrocell Systems GmbH und Palas GmbH konnten die umfangreichen Experimente des AP5 mit den biologischen Instituten IAB und IBCS-BIP bearbeitet werden. Mit den entwickelten Geräten und Methoden können in Zukunft systematische Untersuchungen zur Toxizität von CF in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften und Vorbehandlung durchgeführt werden.

AP5: Toxikologische Untersuchung lungengängiger CF

Ziel der biologischen Arbeiten des IBCS-BIP, in Kooperation mit KIT-IAB (Institut für Angewandte Biowissenschaften), war die Erstellung eines umfassenden Toxizitätsprofils der zu untersuchenden CF Fragmente in Zellkultursystemen, die relevant für die Lunge sind (humane Epithelzellen, Makrophagen, Fibroblasten). Die Exposition erfolgte in einem Air-Liquid Interface (ALI) System, welches die Situation in der Lunge realistischer abbildet (1). Als Endpunkte wurden Zytotoxizität und Proliferation sowie inflammatorisches, fibrotisches sowie genotoxisches Potential betrachtet. Alle Arbeiten am KIT-IBCS erfolgten hinsichtlich der biologischen Endpunkte in Abstimmung mit KIT-IAB, hinsichtlich der ALI Exposition mit KIT-ITC sowie mit der Fa. Vitrocell.

Die in diesem vorliegenden Bericht präsentierten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die durch KIT-IBCS-BIP durchgeführten Analysen, weshalb auf die jeweiligen Zwischenberichte von KIT-ITC und KIT-IAB inhaltlich verwiesen wird. Die Ergebnisse werden hier nur kurz zusammengefasst ohne detaillierte Beschreibung der Einzelresultate, da diese bereits in der Fachliteratur in mehreren Manuskripten publiziert wurden (im folgenden Text wird an entsprechender Stelle auf die Publikationen verwiesen).

In Zusammenarbeit mit dem KIT-IAB wurde zunächst ein auf alveolären Epithelzellen (A549) basierendes Zellsystem als Mono- und zusammen mit differenzierten Makrophagen (dTHP-1) als Kokultur etabliert. Diese wurden gegenüber dem Referenzmaterials α -Quarz (Min-U-Sil5) sowohl in Submers- als auch in ALI-Experimenten exponiert. Hierfür wurden *in vitro* Methoden zur Untersuchung von Zyto- und Genotoxizität, Proliferation, inflammatorischem sowie fibrotischem Potential eingesetzt und adaptiert. Die Quarzpartikel in der A549 Monokultur sowie in der A549/dTHP-1 Kokultur wirkten im angewandten Konzentrationsbereich nicht zytotoxisch. Nur bei der höchsten Min-U-Sil5 Konzentration von $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ kam es zu einer Membranschädigung. Auf Proteinebene wurde die konzentrationsabhängige Freisetzung des Entzündungsmediators IL-8 nach Quarz-Exposition der A549 Mono- und mit dTHP-1 in Kokultur nachgewiesen, wobei in Kokultur eine deutlich stärkere inflammatorische Reaktion zu verzeichnen war, was durch die synergistisch interzelluläre Kommunikation der unterschiedlichen Zelltypen erklärt werden kann. Entsprechend zur Untersuchung der Vitalität und des inflammatorischen Potentials der Positivkontrolle, Min-U-Sil5, in klassischer Submerskultur erfolgte die Exposition der Zellkulturen an der Luft-Flüssigkeitsgrenzschicht (ALI) an der Vitrocell® Cloud. Die Exposition der Zellen mit Quarzpartikeln am ALI erhöhte ebenfalls dosisabhängig die Freisetzung des Entzündungsmediators, wobei im Vergleich zur submersen Kultur die ALI-Exposition bei vergleichbaren Dosen einen deutlich geringeren Effekt induzierte. Mit diesem Expositionssystem konnte weiter die höhere Sensitivität der Kokultur gegenüber der A549 Monokultur bestätigt werden, weshalb für weiterführende Untersuchungen der biologischen Endpunkte auf den Einsatz von Kokulturen fokussiert wurde. Parallel zur *in vitro* Methodenentwicklung nach Exposition mit Quarz wurden Zellkultursysteme an der Expositionsstation von Vitrocell in Reinluftexpositionen hinsichtlich Vitalität und Regulation auf Genexpressionsebene untersucht. Hierbei erwies sich das auf alveolären A549 basierende Zellmodell bezüglich Zytotoxizität und Proliferation über einen Zeitraum von 24 h als instabil. Überdies ist auch von einer größenbedingten Deposition der CF im bronchialen Bereich der Lunge auszugehen, weshalb daraufhin ein auf bronchialen Epithelzellen basierendes Zellmodell in Reinluft-Expositionen etabliert wurde. BEAS-2B Epithelzellen in Monokultur und in Kokultur zusammen mit dTHP-1 Zellen oder Fibroblasten sowie in einer Triple-Kultur mit dTHP-1 und Fibroblasten zeigten nach einer 4-stündigen Reinluft-Exposition gefolgt von einer 20-stündigen Nachinkubation an der Luft-Flüssigkeitsgrenzschicht keinen schädigenden Effekt auf die Zellmembranen, auch die Gesamtzellzahl blieb im Vergleich zu entsprechenden Kontrollen konstant.

Zusammenfassend wurde die *in vitro* Methodenentwicklung mit lungenrelevanten Zellkulturmodellen in Mono- und Kokulturen sowohl in Submers- als auch in ALI-Expositionen anhand des Referenzmaterials α -Quarz erfolgreich abgeschlossen. Dabei zeigte sich in beiden Expositionssystemen im Vergleich zu Monokulturen ein synergistischer Effekt in Kokulturen hinsichtlich der Regulation auf Genexpressionsebene und der Sekretion des pro-inflammatorischen Mediators IL-8, jedoch waren die Effekte nach ALI Exposition geringer. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit der Referenzsubstanz konnten bereits in zwei Veröffentlichungen erfolgreich publiziert werden (Ref. Einfügen). Ferner wurde ein bronchiales Zellmodell in Mono, Ko- und Triplekulturen etabliert, welches sich durch seine Stabilität in Reinluft-Expositionen auszeichnete. Aus diesem Grund wurde das BEAS-2B Zellkultursystem zur toxikologischen Bewertung im weiteren Projektverlauf in ALI-Expositionen mit CF-Stäuben in der optimierten Expositionsstation von Vitrocell® eingesetzt. Nach einer 1-stündigen ALI Exposition an der Expositionsanlage mit mechanisch vorbehandelten CF (mCF) und einer Nachinkubation von bis zu 23 h konnte sowohl in BEAS-2B Monokulturen als auch in

BEAS2B/Makrophagen Kokulturen kein Effekt auf die Zellvitalität festgestellt werden. Auch induzierte die Exposition mit mCF keine Reduktion der Gesamtzellzahl. Vielmehr konnte innerhalb des untersuchten Nachinkubationszeitraums (1h+0h, 1h+3h und 1h+24h) Zellwachstum festgestellt werden. Weiter wurde in BEAS-2B Monokulturen keine signifikante Freisetzung des pro-inflammatorischen IL-8 nachgewiesen, während erneut in Kokultur zusammen mit Makrophagen eine zeitabhängige Freisetzung des Zytokins im Vergleich zu entsprechenden Kontrollen detektiert wurde. Nach einer 1 h Exposition gegenüber mCF, gefolgt von einer 23 h Nachinkubation, war die stärkste inflammatorische Reaktion auf Proteinebene zu verzeichnen, was zu erwarten war, da die Effekte auf Proteinebene der Regulation auf Genexpressionsebene nachgeschaltet sind. Ob die Induktion der IL-8 Freisetzung allein auf die zelluläre Reaktion der Makrophagen zurückzuführen ist, kann nicht bewertet werden, da dTHP-1 Makrophagen keinen konfluenten Zelllayer ausbilden und somit nicht unter ALI Bedingungen in Monokultur exponiert werden können. Es unterstreicht allerdings die Notwendigkeit den Einfluss von zellulären Interaktionen in Kokulturen zur toxikologischen Bewertung hinzuzuziehen und weiter zu verfolgen.

Zusammenfassend konnten Zellkulturen basierend auf einem bronchialen Zellkultursystem erfolgreich gegenüber mechanisch behandelten Faseraerosolen in der Expositionsanlage von Vitrocell® exponiert werden. Zeitabhängige inflammatorische Effekte wurden in Kokulturen nachgewiesen, was den Einsatz eines Kokultursystems zur Bewertung des toxikologischen Potentials von Fasern unterstreicht. Parallel bei gleicher CF-Dosis war allerdings keine Wirkung auf Zytotoxizität sowie Proliferation zu verzeichnen. Weitere ALI Studien zu mechanisch behandelten Fasern, die zusätzlich zuvor thermischem Stress ausgesetzt waren, wurden in Zusammenarbeit mit dem ITC durchgeführt und werden im entsprechenden Abschlussbericht geschildert. Die erzielten Ergebnisse zur Etablierung der Systeme anhand von Quarz konnten bereits in zwei Publikationen veröffentlicht werden (2,3) und eine weitere Arbeit zu den Wirkungen von CF wurde eingereicht (4).

AP7: Projektkoordination

Im Rahmen des Arbeitspakets AP7 wurde durch das KIT-ITC die Koordination des Gesamtprojekts betreut und das CFC-Projekt auf Veranstaltungen wie zum Beispiel dem NanoCare-Cluster-Meeting vertreten. Nachfolgend sind alle Veranstaltungen aufgeführt.

Veranstaltungen:

Datum	Veranstaltung	Ort	Rolle KIT
21. 01 2019	Kick-Off-Meeting	KIT – CS	Ausrichter
10./11. 07 2019	Konsortialmeeting mit Externem Beirat	KIT – CN	Ausrichter
26. 09 2019	NanoCare-Cluster-Meeting (Vortrag und 2 Poster)	Frankfurt/Main	Referenten
30.01.2020	Konsortialmeeting	IVW, Kaiserslautern	Referenten
10.09.2020	Konsortialmeeting	TEER, RWTH Aachen (digital)	Referenten
17.09.2020	Projektmeeting des Projektes „CarboBreak“ (Tandem-Vortrag)		Referenten
26.09.2020	NanoCare-Cluster-Meeting (Tandem-Vortrag)	digital	Referenten
23.02.2021	Konsortialmeeting	digital	Ausrichter

14.09.2021	Konsortialmeeting	digital	Ausrichter
21.09.2021	NanoCare-Cluster-Meeting (Tandem-Vortrag und Poster)	digital	Referenten
7.4.2022	Abschlussworkshop des Projekts „CarboBreak“ (Vortrag)	Berlin	Referenten

- 2022: Planung und Ausrichtung eines Abschlussworkshops mit Konsortium, Gastreferenten aus Partnerprojekten und Stakeholdern aus Industrie, Arbeitsschutz, Umwelt- und Naturschutz am 19./20.01.2023 am KIT Campus Nord
- 2022: Zusammenstellung eines CFC-Gesamtabschlussberichts und Koordination der Publikation von einem Übersichtspaper und Handlungsempfehlungen im Jahr 2023

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigste Position des zahlenmäßigen Nachweises stellen die Personalkosten dar, die höher ausgefallen sind als ursprünglich geplant, da der Versuchsplan im Laufe des Projektes erheblich erweitert wurde. Darüber hinaus kam es durch die Covid-19-Pandemie insbesondere in den Jahren 2020 und 2021 zu Verzögerungen im Projektablauf, vor allem verursacht durch Laborschließungen und große Lieferschwierigkeiten von Verbrauchsmaterialien. Da die im Rahmen von CFC geförderten Wissenschaftler/innen und Doktoranden/innen auch während der Lockdown-Phase beschäftigt wurden, wurde in der Folge sowohl die Verlängerung der Projektlaufzeit als auch eine Aufstockung der Personalmittel beantragt und durch den Projektträger bewilligt. Für eine Zwischenfinanzierung wurde ein Teil der im ursprünglichen Antrag ausgewiesenen Sach- und Reisemittel in Personal umgewidmet.

Die verbliebenen Sachmittel wurden in erster Linie für die Bearbeitung der Experimente mit Verbrauchsmitteln wie Transwell-Kulturschalen und Reagenzien für die Zellkultivierung, Lösungsmittel und Probenräger (zum Beispiel für REM, TG-Analysen) aufgewendet. Ergänzt wurden diese Mittel durch den Eigenbeitrag des KIT in Form der technischen Ausstattung der Labore für die CF-Untersuchungen, im Wesentlichen der Nachrüstung der Filterabzüge mit HEPA-Filtereinheiten. Des Weiteren wurden basierend auf den Zwischenergebnissen der Methodenentwicklung modernste Geräte wie eine Planetenkugelmühle, ein Rohrofen, eine Thermowaage inklusive Autosampler und diverse Hard- und Softwaretools zur automatischen Bildauswertung beschafft.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Durch die Veröffentlichung der Ergebnisse in Form von Vorträgen und Poster-Beiträgen auf wissenschaftlichen Konferenzen wurde durch das Feedback der internationalen Community klar, dass ein großes Interesse an den durchgeführten Arbeiten besteht.

Da es bisher kaum Untersuchungen zur toxikologischen Wirkung von Carbonfasern aus mechanischer / thermisch-mechanischer Behandlung gibt, sind die Arbeiten und erhaltenen Ergebnisse notwendig, um eine Einstufung des Gefährdungspotentials vornehmen zu können.

Das KIT-ITC hat hierbei die Produkte nach der mechanischen / thermisch-mechanischen Behandlung umfangreich charakterisiert und die so erzeugten Proben für toxikologische Untersuchungen bereitgestellt bzw. die online Beprobung der Lungenzellen ermöglicht und technisch begleitet. Die dazu geleisteten Arbeiten waren im Umfang und Inhalt notwendig als auch angemessen.

Im Rahmen von CFC wurden am KIT durch ITC, IBCS-BIP und IAB erstmalig in-vitro-Untersuchungen zur Lungentoxizität von inhalierbaren Fasern in der realitätsnahen Exposition

an der Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht durchgeführt. Hierfür wurden geeignete Methoden zur Aerosolerzeugung, Charakterisierung und Deposition auf Zellkulturen entwickelt. Für die toxikologische Bewertung wurden geeignete Zellkulturmodelle und Nachweisverfahren etabliert, um erwartete Wirkungen (z.B. Entzündungs- und fibrotische Reaktionen) zu analysieren. Damit stehen erstmalig in-vitro-Methoden zur Untersuchung der Fasertoxizität an der Luft-Flüssigkeitsgrenzschicht zur Verfügung.

Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses

Das in CarbonFiberCycle (CFC) erworbene Know-How hat bereits Eingang in verschiedene Projekte gefunden und soll auch in weitere Folgeprojekte münden:

- Im Rahmen der Studie für das Umweltbundesamt „Entwicklung von Rückbau- und Recyclingstandards für Rotorblätter“ (Kühne et al. 2022) wurden erste Erkenntnisse zum Umgang mit CF/CFK Eingang für die Risikobeurteilung zusammengefasst.
- Im Rahmen zweier in Vorbereitung befindlicher Industriekooperationen zur Entwicklung geeigneter Entsorgungswege für CF und CFK werden die Charakterisierungsmethoden und TG-Untersuchungen zum thermischen Abbau genutzt, um die Parameter der Prozesse besser beurteilen zu können. Dabei ist es Ziel, mit einem Verständnis für die CF-Eigenschaften das Abbauverhalten in einer Lichtbogenschmelze beim Metallrecycling sowie bei der Verwendung im Zementprozess als Kohlenstoffersatz zu beurteilen.
- Im Rahmen der Helmholtz Sustainability Challenge wurde im Sommer 2022 am KIT das Projekt „FINEST - Use and management of finest particulate anthropogenic material flows in a sustainable circular economy“ aufgenommen. Im Rahmen dieses Projekts werden neben weiteren Additiven auch Carbonfasern und die potentielle Freisetzung von ihren Fragmenten Gegenstand der Arbeiten sein.
- Es besteht ein reger Austausch mit dem ebenfalls NanoCare-geförderten Projekt CarboBreak, in dem unter anderem die Freisetzung von inhalierbaren Fasern an verschiedenen Arbeitsplätzen nachgewiesen wurde. In Zukunft sollen die Zusammenhänge zwischen dem Freisetzungsverhalten verschiedener Carbonfasern und ihrer toxikologischen Wirkungen mit ihren chemischen-physikalischen Eigenschaften aufgeklärt werden.

Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im Sinne einer optimalen Nutzung von CF ist ein Recycling von CF(K)-Abfällen anzustreben, wobei in Europa vier Recyclinganlagen zur Verfügung stehen, die auf thermisch-chemischen Prozessen der (Pyrolyse bzw., Vergasung) basieren. Die EoL-Verwertung von CF-haltigen Abfällen ist noch weitgehend ungeklärt, da gängige Prozesse der energetischen Verwertung für dieses Material nicht geeignet sind, wobei die Bedingungen bezüglich Temperatur, Verweilzeit und des Sauerstoffangebots unzureichend sind für einen vollständigen thermischen CF-Abbau sind.

Aktuell gibt es mehrere Forschungsprojekte die eine EoL-Verwertung von CF-haltigen Abfällen untersuchen:

- Im Rahmen des Projekts CF-Pyro werden vom Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe (TEER) der RWTH Aachen in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) pyrometallurgische Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung für eine Verwertung von CF-haltigen Reststoffen technologisch bewertet. Neben einer prinzipiellen Umsetzbarkeit sind Ökologie und Arbeitssicherheit inklusive Handling des Materials Schwerpunkte des Vorhabens. Das

Projekt startete im Mai 2020 und ist bis Oktober 2023 angesetzt.

- Bei der BAM wurden erste Untersuchungen zur Verwertung von CFK in einem kleintechnischen Elektrolichtbogenofen (ELBO) zur Substitution fossiler Reduktionsmittel durchgeführt. Die Versuche haben gezeigt, dass sich CFK in diesem Prozess teils energetisch und stofflich umsetzen lassen.
- Im Projekt CarboFuel wird am Institut für Technische Chemie (ITC) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) in Kooperation mit dem Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe (INEMET) der TU Bergakademie Freiberg ein auf die energetische Verwertung von CF/CFK optimierter Reaktionsraum designend. Hierbei werden unterschiedliche inerte und active Schlackensysteme klassischer pyrometallurgischer Prozesse unter verschiedenen oxidativen Bedingungen auf ihre Eignung zur CF(K)-Verwertung untersucht. Geplant sind Untersuchungen in Schmelztiegeln sowie Top-Submerged-Lance Reaktoren in Labor- und Technikumsmaßstab.

Zusammen mit dem IAB wird die aktuelle Literatur zum Thema fortlaufend überprüft. Im Jahr 2020 sind insgesamt drei Publikationen mit verwandten toxikologischen Fragestellungen publiziert worden. Diese stützen unsere Ansätze, wobei die Forschungsziele unverändert bleiben.

So wurden ebenso Tripel-Kulturen und teilweise dieselben Zelllinien zur Untersuchung an der Luft-Flüssigkeitsgrenzschicht verwendet. Als Positivkontrolle wurde auch die von uns vorgeschlagene und verwendete Quarzprobe Min-U-Sil5 untersucht. Somit sind unsere Zellkulturmodelle zur Identifikation toxischer Faser- und Partikelwirkungen im Einklang mit dem aktuellen Kenntnisstand. Zur Wirkanalyse scheinen jedoch unsere auf die mRNA Expression ausgelegten Studien sensitiver als die bisherige in der Literatur hauptsächlich verwendete Proteinanalytik. Speziell der Einbezug früher Zeitpunkte begünstigt die sensitive Detektion toxischer Wirkungen.

1. Skuland, T.; Låg, M.; Gutleb, A. C.; Brinchmann, B. C.; Serchi, T.; Øvrevik, J.; Holme, J. A.; Refsnes, M., Pro-inflammatory effects of crystalline- and nano-sized non-crystalline silica particles in a 3D alveolar model. *Particle and Fibre Toxicology* 2020, 17 (1), 13.
2. Barosova, H.; Karakocak, B. B.; Septiadi, D.; Petri-Fink, A.; Stone, V.; Rothen-Rutishauser, B., An In Vitro Lung System to Assess the Proinflammatory Hazard of Carbon Nanotube Aerosols. *International journal of molecular sciences* 2020, 21 (15), 5335.
3. Wang, Y.; Adamcakova-Dodd, A.; Steines, B. R.; Jing, X.; Salem, A. K.; Thorne, P. S., Comparison of in vitro toxicity of aerosolized engineered nanomaterials using air-liquid interface mono-culture and co-culture models. *NanoImpact* 2020, 18, 100215.

Veröffentlichungen im Rahmen des CFC-Projekts

Fachartikel:

1. Diabaté, Silvia; Fritsch-Decker, Susanne; Mühlhopt, Sonja; Wexler, Manuela; Hauser, Manuela; Baumann, Werner et al. (2020): Toxicity assessment of pristine and thermally treated carbon fibres. In: *Naunyn-Schmiedeberg's archives of pharmacology* (393 (Suppl 1)), Artikel P248, S89. Online verfügbar unter DOI 10.1007/s00210-020-01828-y, zuletzt geprüft am 27.02.2020.
2. Friesen, Alexandra; Fritsch-Decker, Susanne; Hufnagel, Matthias; Mühlhopt, Sonja; Stapf, Dieter; Hartwig, Andrea; Weiss, Carsten (2022): Comparing α -Quartz-Induced Cytotoxicity and Interleukin-8 Release in Pulmonary Mono- and Co-Cultures Exposed under Submerged and Air-Liquid Interface Conditions. In: *International Journal of Molecular Sciences* 23 (12). DOI: 10.3390/ijms23126412.
3. Friesen, Alexandra; Fritsch-Decker, Susanne; Hufnagel, Matthias; Mühlhopt, Sonja; Stapf,

Dieter; Weiss, Carsten; Hartwig, Andrea (2022): Gene Expression Profiling of Mono- and Co-Culture Models of the Respiratory Tract Exposed to Crystalline Quartz under Submerged and Air-Liquid Interface Conditions. In: *International Journal of Molecular Sciences* 23 (14). DOI: 10.3390/ijms23147773.

4. Friesen, A; Fritsch-Decker, S; Hufnagel, M; Mühlhopt, S; Quarz, C.; Mahl, J.; Baumann, W.; Hauser, M.; Wexler, M.; Schlager, C.; Gutmann, B.; Krebs, T.; Goßmann, A.-K.; Weis, F.; Hufnagel, M.; Stapf, D; Hartwig, A; Weiss, C (2022): Comparing the Toxicological Responses of Pulmonary Air-Liquid Interface Models upon Exposure to Differentially Treated Carbon Fibers. Submitted to *International Journal of Molecular Sciences*.

Vorträge:

2019:

- Stapf, D., Baumann, W., Hauser, M., Mühlhopt, S., Weiss C., Wexler, M. (2019): Stand der Untersuchungen zum Freisetzungsverhalten von Carbonfasern in thermischen Prozessen Umweltbundesamt Fachaustausch: Aufbereitung und Verwertung carbonfaserhaltiger Abfälle (2019) Dessau, Deutschland, 19.09.2019–20.09.2019
- Stapf, D., Weiss C., (2019): CFC - Carbon Fibre Cycle: Carbonfasern im Kreislauf - Freisetzungsverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung. NanoCare Clustertreffen 2019, 26.09.2019, Frankfurt am Main, Deutschland

2020:

- Mühlhopt, S.; Hauser, M.; Wexler, M., et al. (2020): Inhalable aerosols from carbon fibres. European Aerosol Conference EAC 2020, 31.08. - 04.09.2020, Aachen online, Deutschland, DOI: 10.5445/IR/1000125510
- Baumann, W.; Beuchle, G.; Gehrman, H.-J.; Hauser, M.; Merz, D.; Mühlhopt, S. et al. (2020): Potentials and Risks in the Recycling and Recovery of Carbon Fibers. *Advanced Materials - Identification of action needs on chemical safety*. OECD; Ökopool GmbH. Online, 15.09.2020.
- Mühlhopt, Sonja; Weiss, Carsten; Adler, Sonja; Baumann, Werner; Diabaté, Silvia; Fritsch-Decker, Susanne et al. (2021): CFC - CarbonFibreCycle Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungsverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung. CarboBreak-Projektmeeting. Berlin, Online, 17.09.2020
- Mühlhopt, Sonja; Weiss, Carsten; Adler, Sonja; Baumann, Werner; Diabaté, Silvia; Fritsch-Decker, Susanne et al. (2021): CFC - CarbonFibreCycle Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungsverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung. NanoCare Clustertreffen. DECHEMA. Online, 26.11.2020

2021:

- Mühlhopt, Sonja; Weiss, Carsten; Adler, Sonja; Baumann, Werner; Diabaté, Silvia; Fritsch-Decker, Susanne et al. (2021): CFC - CarbonFibreCycle Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungsverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung. NanoCare Clustertreffen. DECHEMA. Online, 21.09.2021. DOI: 10.5445/IR/1000141761

2022:

- Mahl, J. (2022): Faseranalytik am ITC. Claustahler Kursus Grundlagen und Moderne Verfahren der Partikelmesstechnik, 20.05.2022, Clausthal, Deutschland, DOI: 10.5445/IR/1000151350
- Mühlhopt, S.; Hauser, M.; Wexler, M.; Mahl, J.; Baumann, W.; Diabaté, S. et al. (2022): Characterisation of inhalable aerosols from carbon fibres. *Ultrafine Particles – Air Quality and Climate*. European Federation of Clean Air and Environmental Protection Associations (EFCA). Brüssel, 06.07.2022.
- Mühlhopt, Sonja; Hauser, Manuela; Wexler, Manuela; Mahl, Jonathan; Baumann, Werner; Diabaté, Silvia et al. (2022): Characterisation of inhalable aerosols from carbon fibres. 11th International Aerosol Conference (IAC 2022). European Aerosol Assembly (EAA). Athen, Griechenland, 04.09.2022.

Poster:

2022:

- Mahl, Jonathan; Wexler, Manuela; Hauser, Manuela; Baumann, Werner; Gehrman, Hans-Joachim; Merz, Daniela; Stapf, Dieter (2022): Thermische Entsorgung von Carbonfasern. Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen "Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Energieverfahrenstechnik, Gasreinigung, Hochtemperaturtechnik, Rohstoffe". ProcessNet-Fachgruppe „Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung“. Bamberg, 01.04.2022.
- Mahl, Jonathan; Wexler, Manuela; Hauser, Manuela; Baumann, Werner; Stapf, Dieter (2022): Determining the influence of material structure and sizing on the comminution behaviour of carbon fibres. Ultrafine Particles – Air Quality and Climate. European Federation of Clean Air and Environmental Protection Associations (EFCA). Brüssel, 05.07.2022.

Geplante Publikationen:

Fachartikel:

- Mülhopt et al.: Aerosolisation and Characterisation of CF for ALI toxicity testing
- Hartwig et al.: Handlungsempfehlungen für den Umgang mit CF/CFK

Vortrag/Poster:

- Mülhopt et al., ISAM 2023, Saarbrücken, Deutschland
- Mahl et al., EAC 2023, Malaga, Spanien
- Mülhopt et al., EAC 2023, Malaga, Spanien