

Untersuchungen zur praxisrelevanten Bestimmung des löslichen Anteils der A-Fraktion von Stäuben anhand eines standardisierten Staubgemenges

S. Schäfer, M. Mattenklott, D. Walter

Zusammenfassung Für eine Gefährdungsbeurteilung am Arbeitsplatz ist die Kenntnis des Anteils granulärer biobeständiger Stäube (GBS) innerhalb der alveolengängigen Staubfraktion (A-Fraktion) von Interesse. Löslichkeitsversuche sollen zeigen, ob es möglich ist, eine einfach zu handhabende Methode zur Bestimmung des löslichen Anteils („Nicht-GBS-Anteil“) der A-Fraktion von arbeitsplatzrelevanten Stäuben zu evaluieren. Dazu wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen zunächst ein standardisiertes Staubgemenge aus Staubkomponenten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sowie Partikelgröße dargestellt und charakterisiert. Löslichkeitsversuche mit ausgewählten Lösungsmitteln an – mit dem standardisierten Gemenge beaufschlagten – praxisrelevanten Filtern zeigen: Die Variablen Filtermaterial, Porenweite, Lösungsmittel, Partikelgröße und Agglomeratverhalten usw. beeinflussen die Löslichkeitsergebnisse und erschweren damit die Evaluierung einer praxisrelevanten Bestimmungsmethode.

Studies on the practical oriented determination of the soluble portion of the A-fraction of dusts using a standardized dust mixture

Abstract The knowledge of the amount of granular biopersistent dusts (GBP) within the respirable dust fraction (A-fraction) is interesting for a workplace risk assessment. Solubility experiments are expected to evaluate a workable method to determinate the soluble content (“non-GBP-amount“) of the A-fraction of workplace-relevant dusts. Therefore in the course of these investigations a standardized dust mixture was prepared from compounds of different chemical compositions and particle sizes. After characterization of the standardized dust mixture solubility experiments with selected solvents were performed on practice-relevant filters. The variables filter material, pore width, solvent, particle size and agglomerate behaviour etc. have an effect on the results of the solubility experiments and complicate the evaluation of a praxis-relevant method.

1 Einleitung

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) hat die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) der alveolengängigen Fraktion (A-Fraktion) des Allgemeinen Staubgrenzwertes aufgrund neuer tierexperimenteller Daten von bisher $1,5 \text{ mg/m}^3$ auf nun $0,3 \text{ mg/m}^3$ abgesenkt und

in die Kanzerogenitätskategorie 4 eingestuft [1]. Die wissenschaftsbasierte Ableitung des Grenzwertes beruht auf einer durch den „Partikel“-Effekt hervorgerufenen Wirkung, d. h. die beobachteten Effekte werden durch granuläre biobeständige Stäube (GBS) ohne spezifische Toxizität verursacht [2]. Ursächlich für die Effekte, wie Entzündungen, Fibrosen und schließlich auch Tumoren in den Alveolen (Lungenbläschen), ist die sich ständig wiederholende Freisetzung reaktiver Sauerstoff-Spezies (ROS) durch Makrophagen bei dem Versuch, die schwerlöslichen Staubpartikel aufzulösen. Als typischer Vertreter eines granulären biobeständigen Staubes gilt Titandioxid.

Während die jährlich durch die DFG aktualisierten MAK-Werte ausschließlich wissenschaftsbasiert sind, obliegt es dem Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) im Rahmen der gesetzlichen Umsetzung zu einer Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS), möglichen technischen Zwängen bei der praktischen Umsetzung Rechnung zu tragen. Die wissenschaftsbasierte Ableitung des Grenzwertes bezieht sich auf GBS [2]. Für eine Gefährdungsbeurteilung am Arbeitsplatz ist daher die Kenntnis des biobeständigen Anteils innerhalb der A-Fractionen von besonderem Interesse. Inzwischen ist vom AGS ein neuer Allgemeiner Staubgrenzwert für die A-Fraktion in Höhe von $1,25 \text{ mg/m}^3$ (bezogen auf eine mittlere Staubdichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$) verabschiedet worden (siehe S. 113).

Zur Überprüfung der Staubbelastung an Arbeitsplätzen soll die vereinfachte Annahme, dass die Biobeständigkeit näherungsweise der Löslichkeit entspricht, zu leicht überprüfbareren Ergebnissen führen. Dazu soll ein praxisnahes standardisiertes Verfahren evaluiert werden, mit dem es möglich sein soll, anhand von Filterbeaufschlagungen durch Luftprobenahme eine einfache und schnelle Abschätzung über den löslichen Anteil („Nicht-GBS-Anteil“) in der A-Fraktion der Staubprobenahme zu erhalten. Voruntersuchungen zur Ermittlung eines Konventionsverfahrens wurden bereits durchgeführt [3; 4].

Zunächst wurde ein standardisiertes Staubgemenge aus verschiedenen Staubkomponenten unterschiedlicher Partikelgröße dargestellt und bezüglich seiner Homogenität charakterisiert. Im Anschluss wurden damit Filter beaufschlagt und Löslichkeitsversuche mit ausgewählten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Gewährleistung einer guten Reproduzierbarkeit wurden für die Untersuchungen kommerziell erhältliche Lösungsmittel und Staubkomponenten eingesetzt.

2 Verwendete Materialien, apparative Grundlagen und experimentelle Arbeiten

2.1 Verwendete Materialien

- Staubkomponenten: Natriumchlorid (NaCl, p. a., Fa. Merck, Darmstadt), Calciumcarbonat (CaCO_3 , gefällt p. a., Fa. Merck, Darmstadt), Calciumsulfat-Dihydrat (Gips,

Sabrina Schäfer,

Privatdozent Dr. rer. nat. Dr. biol. hom. Dirk Walter,
Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik am
Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin
der Justus-Liebig-Universität, Gießen.

Dr. rer. nat. Markus Mattenklott,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

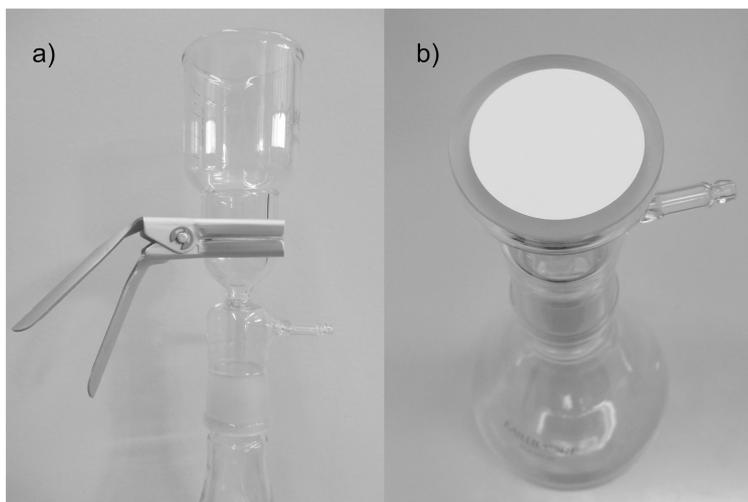


Bild 1. a) Apparatur zur Bestimmung des löslichen Anteils von Stäuben. b) Auflagebereich mit Glasfrittenschützsieb-Platte für Filter mit 47 mm Durchmesser.

CaSO₄ · 2 H₂O, gefällt p. a., Fa. Merck, Darmstadt), Titan(IV)dioxid (TiO₂, ≥ 99 %, Fa. Sigma Aldrich, Hamburg), Eisen(III)oxid (Fe₂O₃, < 5 µm, ≥ 99 %, Fa. Sigma Aldrich, Hamburg), Carbon Black Printex 90 (Fa. Degussa Hüls, Frankfurt am Main).

Bei den erweiterten Versuchsbedingungen wurde Carbon Black Printex 90 durch eine amorphe Kieselsäure (Aerosil, SiO₂, Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe) ersetzt.

Zur Standardisierung der Löslichkeitsversuche wurde ein gut reproduzierbares Gemenge (Standardgemenge) aus gleichen Massenanteilen der oben genannten Staubkomponenten hergestellt.

- Lösungsmittel: bidest. Wasser, 1 mol/l Essigsäure Maßlösung (Fa. AppliChem, Darmstadt), Ethanol abs. (Fa. Sigma Aldrich, Hamburg), 0,1 mol/l Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Dinatriumsalz Maßlösung (Fa. AppliChem, Darmstadt).

- Filtermaterialien: Glasfaserfilter (Porenweite: 0,5 µm), Polycarbonatfilter (Porenweite: 0,4 und 0,8 µm), Cellulosemischesterfilter (Porenweite: 0,8 µm), Cellulosenitratfilter (Porenweite: 0,8 µm); Filterdurchmesser jeweils 47 mm.

2.2 Geräte zur Probencharakterisierung

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Hitachi S-2500 (Tokyo, Japan) mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) KeveX 7100 (Fa. EumeX-Instrumentenbau, Heidenrod) durchgeführt.

Beugungsuntersuchungen sowie die Charakterisierung von Primärpartikeln und Agglomeraten (Carbon Black und Aerosil) erfolgten am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Hitachi H-7100 (Tokyo, Japan).

Zur thermoanalytischen Charakterisierung stand zum einen eine Thermowaage TG 209 F1 Iris® (Fa. Netzsch-Gerätebau, Selb; Korund-Tiegel, Heizrate 5 K/min, Einwaage ~ 10 mg, synthetische Luft) zur Verfügung. Zum anderen erfolgte die Bestimmung der Umwandlungsenthalpien mit einem Differenzkalorimeter DSC 200 F3 Maia® (Fa. Netzsch-Gerätebau, Selb; Aluminium-Tiegel, Heizrate 5 K/min, Einwaage ~ 10 mg, Stickstoff).

2.3 Geräte zur Löslichkeitsbestimmung

Die Filter wurden mit einer Mikrowaage Mettler Toledo ME30 (Greifensee, Schweiz) ausgewogen. Für die Wägung der Proben stand eine Laborwaage Mettler Toledo H20 (Greifensee, Schweiz) zur Verfügung. Mit einem Vakuumfiltrationsgerät inklusive Glasfrittenschützsieb-Platte (Fa. Merck Millipore, Darmstadt) für Membranfilter (47 mm Durchmesser) wurden die Löslichkeitsversuche durchgeführt (Bild 1).

2.4 Charakterisierung der Proben

Die Charakterisierung erfolgte elektronenmikroskopisch und thermoanalytisch. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen lieferten Angaben zur Partikelgröße und Geometrie, zur Agglomerat/Aggregat-Bildung sowie zur Kristallinität der einzelnen Staubkomponenten. Elementverteilungsbilder, die die Homogenität der Einzelkomponenten in der Probe wiedergeben, wurden durch Kombination von Partikelabbildungen (REM) und Elementanalyse (EDX)

erzeugt.

Thermoanalytisch wurde mit der Thermogravimetrie (TG) die Masseänderung der untersuchten Probe in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit (TG-Signal) sowie die dazugehörige erste Ableitung (DTG-Signal) ermittelt. Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wurden die Umwandlungsenthalpien bestimmt.

2.5 Durchführung der Löslichkeitsversuche

Die Löslichkeitsversuche erfolgten unter Laborbedingungen bei 20 °C. Zunächst wurden alle verwendeten Filter 10 min bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Filter gewogen. Jeweils ~ 20 mg der einzelnen Komponenten sowie des Standardgemenges wurden abgewogen und auf die getrockneten Filter aufgebracht. Im Anschluss wurden 20 ml Lösungsmittel mit einer Pipette auf den beaufschlagten Filter im Vakuumfiltrationsgerät gegeben und abgesaugt (Wasserstrahlpumpe; Dauer des Vorgangs: ca. 10 bis 120 s, im Mittel 60 s). Nach erneuter Trocknung des beaufschlagten Filters (30 min bei 120 °C im Trockenschrank) wurde der Rückstand durch Wägung bestimmt. Jede Bestimmung wurde zehnmal wiederholt ($n = 10$).

3 Ergebnisse

3.1 Probencharakterisierung

3.1.1 Elektronenmikroskopie (REM/EDX, TEM)

Mithilfe der elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Partikelgrößen und -geometrien der einzelnen Staubkomponenten bestimmt.

- Mikroskalige Partikel

Natriumchlorid – Partikelgröße: 200 bis 400 µm, würfelförmig, kristallin;

Calciumsulfat-Dihydrat – Partikelgröße: 20 bis 100 µm, stäbchenförmig, kristallin;

Calciumcarbonat – Partikelgröße: 8 bis 10 µm, plättchenförmig, kristallin.

- Ultrafeine Partikel

Titandioxid: 1 µm große zusammengesetzte Agglomerate und Aggregate aus ~ 100 nm großen kristallinen Primärpartikeln;

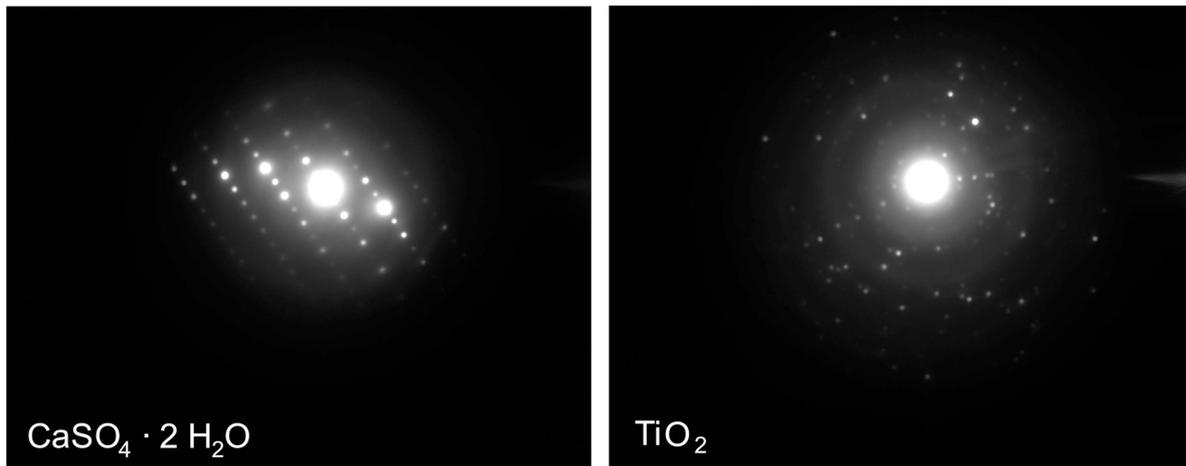


Bild 2. Beugungsbilder von Calciumsulfat-Dihydrat und Titandioxid im Transmissionselektronenmikroskop (TEM).

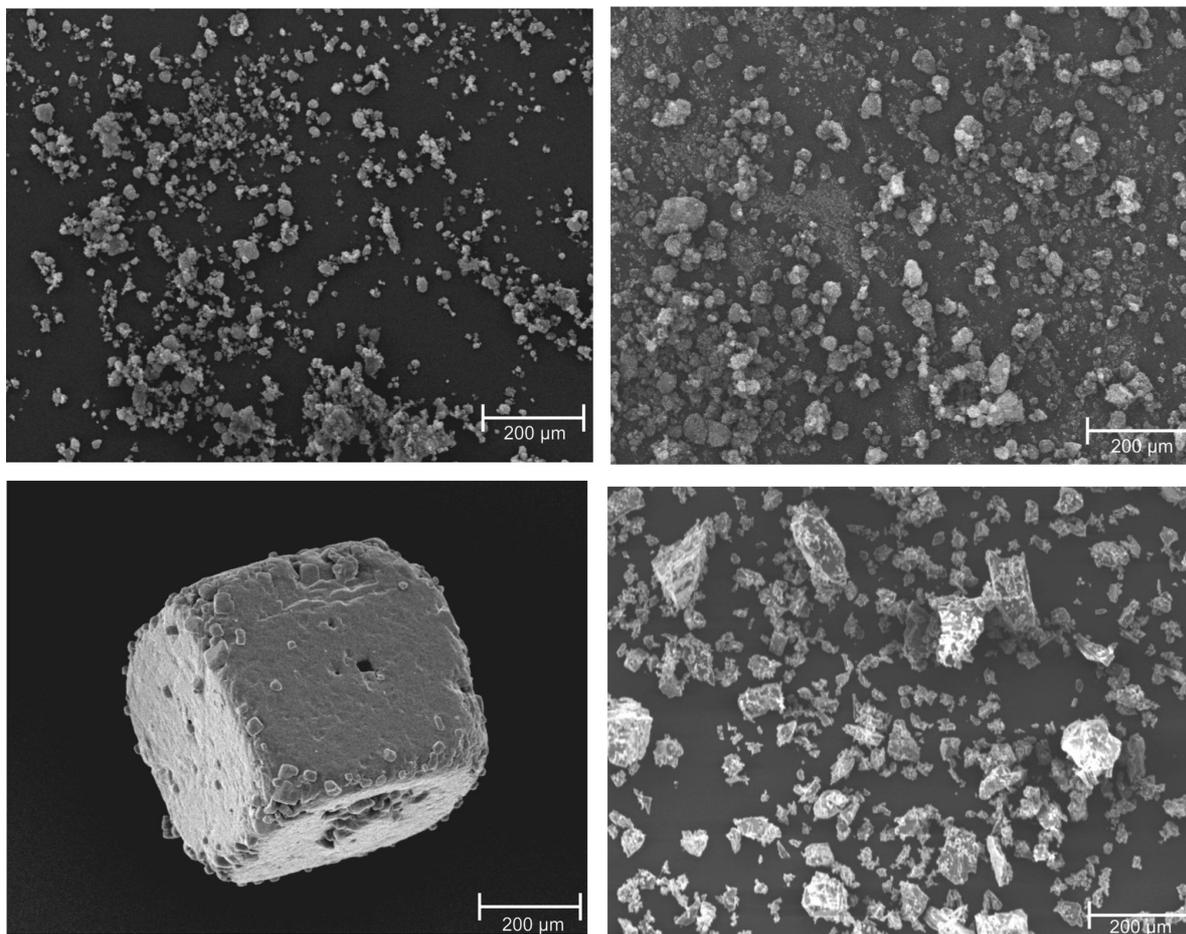


Bild 3. Änderung der Staubkomponenten im Vergleich. Oben: Carbon Black (links) und amorphe Kieselsäure (rechts). Unten: NaCl (links) und gemörsertes NaCl (rechts); REM-Abbildungen, Vergrößerung: 100-fach.

Eisenoxid: 0,5 bis 1 µm große zusammengesetzte Agglomerate und Aggregate aus ~ 100 nm großen kristallinen Primärpartikeln;

Carbon Black: 1 µm große zusammengesetzte sphärische Agglomerate aus 10 bis 60 nm großen Primärpartikeln;

Amorphe Kieselsäure: 10 bis 50 µm große zusammengesetzte sphärische Agglomerate aus 20 bis 50 nm großen nicht kristallinen Primärpartikeln.

Beispielhaft für den Nachweis der Kristallinität sind die Beugungsbilder von Calciumsulfat-Dihydrat und Titandioxid dargestellt (Bild 2).

Die Elementverteilung („EDX-Mapping“) für Chlor (NaCl) im Standardgemenge erwies sich als äußerst inhomogen, was auf die großen würfelförmigen NaCl-Partikel zurückzuführen ist. Zur Optimierung der Verteilung wurde Natriumchlorid durch Mörsern homogenisiert, um die Teilchengröße zu reduzieren und damit eine deutlich gleichmäßigere Verteilung von Natriumchlorid im Standardgemenge zu erzielen. Außerdem wurde die Komponente Carbon Black durch eine amorphe Kieselsäure (Aerosil, SiO₂) ersetzt, um der erwarteten Zusammensetzung von

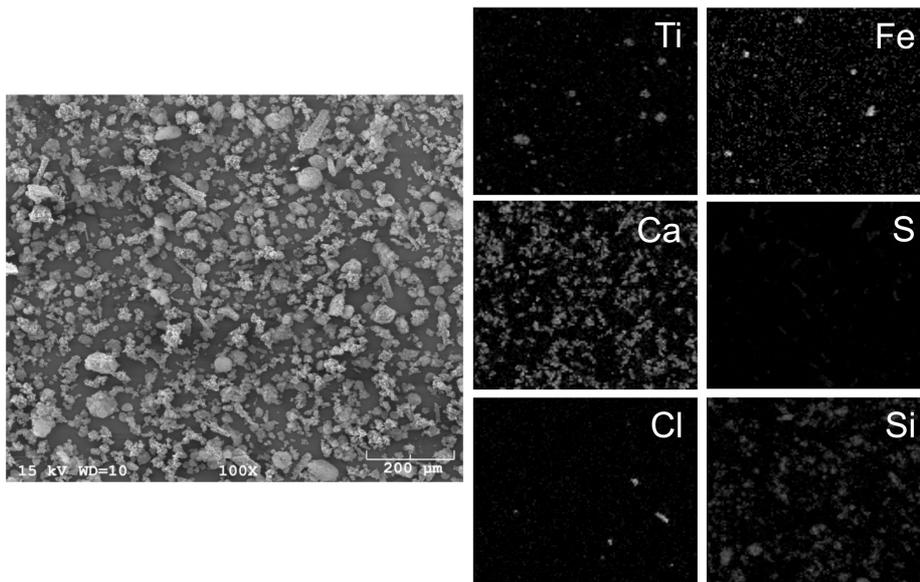


Bild 4. Verteilung ausgewählter Elemente im veränderten Standardgemenge („EDX-Mapping“).

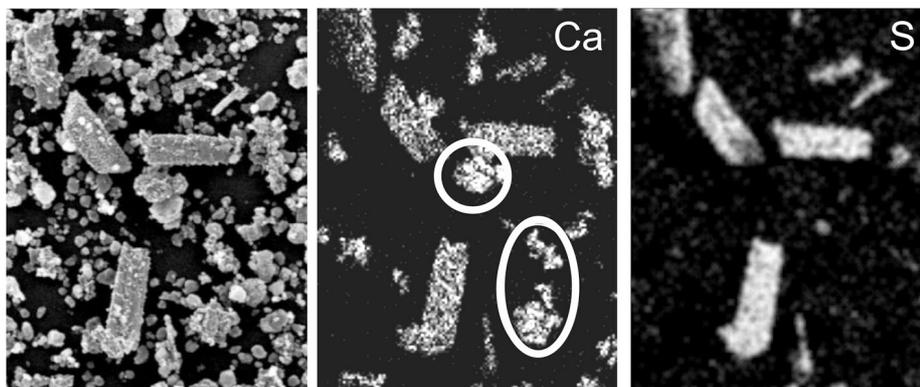


Bild 5. „EDX-Mapping“: Verteilung der Elemente Calcium (Mitte) und Schwefel (rechts) im Standardgemenge (links).

Realstäuben aus relevanten Arbeitsbereichen besser zu entsprechen (Bild 5).

Die REM-Abbildungen veranschaulichen die vergleichbaren Größenverhältnisse von Carbon Black und amorpher Kieselsäure (Agglomerate und Aggregate). Durch die Homogenisierung ist die Partikelgröße des Natriumchlorids deutlich reduziert worden (Teilchengröße < 100 µm), was zu einer gleichmäßigeren Verteilung im Standardgemenge führt und durch REM/EDX-Untersuchungen „EDX-Mapping“ belegt werden kann (Bild 4). Eine detaillierte Auswertung der Elementverteilung erlaubt beispielsweise auch eine Unterscheidung zwischen Calciumcarbonat- und Calciumsulfat-Dihydrat-Partikeln (Bild 5). Im mittleren Bild ist die Verteilung des Elementes Calcium dargestellt, die durch Kreise markierten Partikel können somit CaCO₃ und CaSO₄ · 2 H₂O zugeordnet werden. Ein Vergleich mit der Verteilung des Elementes Schwefel zeigt jedoch eindeutig, dass es sich bei den markierten Partikeln um Calciumcarbonat handelt.

3.1.2 Thermogravimetrie (TG)

Die Komponenten Eisenoxid, Titanoxid und Natriumchlorid zeigen thermogravimetrisch im untersuchten Temperaturbereich von 30 bis 1 000 °C keine Masseänderung.

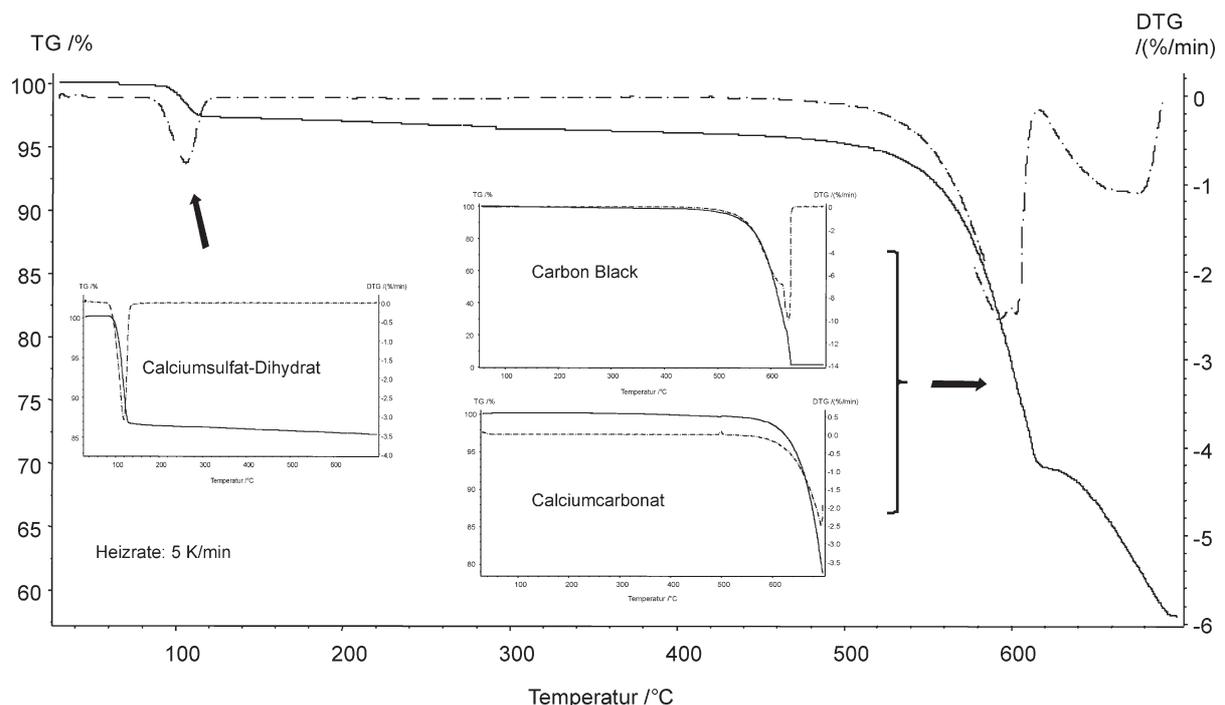


Bild 6. TG- und DTG-Kurven des eingesetzten Standardgemenges zur Bestimmung des löslichen Anteils der A-Fraktion (groß) sowie ausgewählter Einzelkomponenten (klein).

Calciumsulfat-Dihydrat, Calciumcarbonat und Carbon Black weisen unter den gleichen Bedingungen jeweils substanzspezifische Masseverluste auf, die als eine Art „Fingerprint“ helfen, die löslichen Anteile des Standardgemenges zu quantifizieren (Bild 6).

3.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Aus DSC-Messungen lassen sich die Umwandlungsenthalpien bestimmen; so wird für Calciumsulfat-Dihydrat die Kristallwasserabgabe energetisch verfolgt. Die Umwandlung von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in Anhydrit (CaSO_4) liefert ein ΔH von $70,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Bild 7). Die ermittelten Enthalpien stimmen mit den entsprechenden Literaturdaten überein (75 bis $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und eignen sich zur Überprüfung der Homogenität des Standardgemenges [5]. Bild 7 zeigt die zweistufige Umwandlung von Calciumsulfat-Dihydrat in der DSC.

Durch das vorgegebene Einwaageverhältnis von 1:6 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: Gemenge) ist bei homogener Verteilung im Standardgemenge eine Umwandlungsenthalpie von $11,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für das Standardgemenge zu erwarten (Tabelle 1). Der ermittelte Wert für die Umwandlungsenthalpie der Entwässerung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Standardgemenge von $12,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ belegt die Eignung von Calciumsulfat-Dihydrat als kalorimetrische Leitkomponente für die Homogenität des Standardgemenges.

3.2 Löslichkeitsversuche

3.2.1 Beständigkeit des Filtermaterials

Im Rahmen der Etablierung einer praxisnahen Methode zur Bestimmung der Löslichkeit von Staubkomponenten ist es notwendig, die Beständigkeit handelsüblicher in der Praxis für Staubmessungen verwendeter Filtermaterialien gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln zu überprüfen. Daher wurden zunächst Glasfaserfilter, Polycarbonatfilter, Cellulosemischesterfilter und Cellulosenitratfilter auf ihre Lösungsmittelbeständigkeit geprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Beständigkeit erheblich unterscheidet. Während Glasfaser- und Polycarbonatfilter kaum angegriffen werden, verlieren Cellulosemischesterfilter $\sim 1 \%$ ihrer Masse. Cellulosemischester- und ebenso Cellulosenitratfilter sind zudem gegenüber Ethanol nicht beständig. Mit dem Komplexbildner EDTA ist bei allen Filtern eine Massezunahme (Anhaftungen durch den Komplexbildner) zu beobachten.

Aufgrund ihrer Lösungsmittelbeständigkeit wurden Polycarbonatfilter für die Bestimmung des löslichen Anteils der Staubkomponenten ausgewählt. Im Weiteren wurden unterschiedliche Porenweiten ($0,8$ und $0,4 \mu\text{m}$) getestet. Dabei stellte sich heraus, dass Filter mit einer Porenweite von $0,8 \mu\text{m}$ aufgrund ihrer nahezu vollständigen Durchlässigkeit gegenüber dem verwendeten Titanoxid ungeeignet sind. Daher wurden Filter mit einer Porenweite von $0,4 \mu\text{m}$ eingesetzt, wobei auch hier nur 48% Titanoxid zurückgehalten werden.

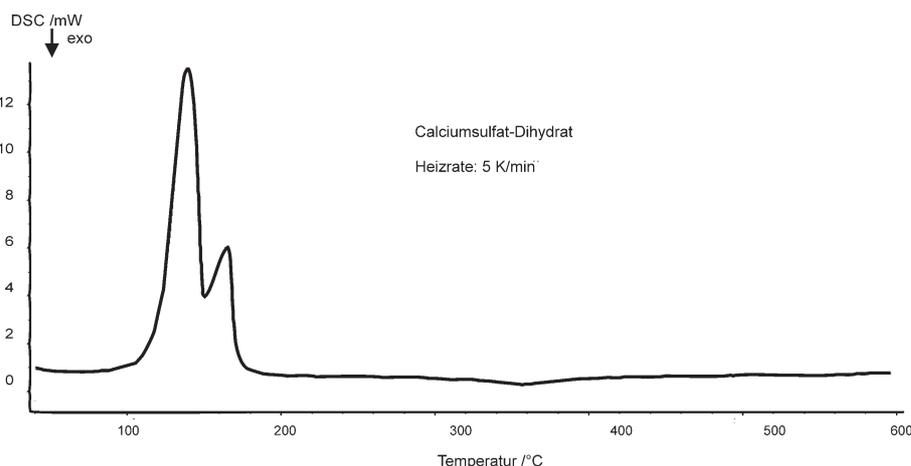


Bild 7. DSC-Kurve von Calciumsulfat-Dihydrat.

Tabelle 1. Experimentell ermittelte Umwandlungstemperaturen und -enthalpien in Calciumsulfat-Dihydrat als Einzelkomponente sowie im Standardgemenge.

Stoff	T in °C	ΔH in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	88,7	70,7
Standardgemenge	88,5	12,6

Das Standardgemenge besteht zu 1/6 aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 2. Löslicher Anteil bei Verwendung von Polycarbonatfiltern (Porenweite: $0,4 \mu\text{m}$).

Stoff	Löslicher Anteil in % in		
	bidestilliertem Wasser	verdünnter Essigsäure	EDTA
NaCl	$99,4 \pm 1,0$	$98,8 \pm 0,7$	$98,6 \pm 0,4$
CaCO_3	$58,5 \pm 9,6$	$47,9 \pm 3,8$	$18,0 \pm 4,8$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$54,0 \pm 5,4$	$40,0 \pm 9,5$	$51,6 \pm 5,9$
TiO_2	$52,4 \pm 5,1$	$55,1 \pm 5,5$	$2,1 \pm 4,4$
Fe_2O_3	$43,9 \pm 21,7$	$51,3 \pm 3,1$	$1,5 \pm 2,6$
Carbon Black	$19,1 \pm 13,0$	$6,7 \pm 4,4$	$-9,2 \pm 2,8$
Standardgemenge	$30,4 \pm 9,0$	$46,4 \pm 8,3$	$23,2 \pm 2,8$

3.2.2 Löslichkeitsversuche mit Polycarbonatfiltern

Nach ihrer Charakterisierung wurden die Löslichkeitsversuche für die einzelnen Staubkomponenten sowie das Standardgemenge unter Verwendung von Polycarbonatfiltern (Porenweite: $0,4 \mu\text{m}$) durchgeführt. Die ermittelten löslichen Anteile sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Alle untersuchten Staubkomponenten und das Standardgemenge zeigten eine geringe Löslichkeit in Ethanol (Staubgemenge: $4,7 \%$). Natriumchlorid als leicht lösliche Komponente löst sich in den übrigen Lösungsmitteln wie erwartet nahezu vollständig. Für Calciumcarbonat und Calciumsulfat-Dihydrat nimmt der lösliche Anteil wie erwartet in der in Tabelle 2 dargestellten Reihenfolge der Lösungsmittel ab. Titandioxid, Eisenoxid und Carbon Black weisen einen scheinbar hohen löslichen Anteil auf, der darauf zurückzuführen ist, dass die verwendete Porenweite die ultrafeinen Partikel nicht mehr vollständig zurückhalten kann. Filter mit kleineren Porenweiten eignen sich jedoch im praktischen Arbeitsschutz nicht mehr für Luftmessungen.

Tabelle 3. Löslicher Anteil bei Verwendung von Cellulosenitratfiltern (Porenweite: 0,8 µm).

Stoff	Löslicher Anteil in % in		
	bidestilliertem Wasser	verdünnter Essigsäure	EDTA
NaCl	99,8 ± 1,8	99,4 ± 0,8	98,0 ± 0,3
CaCO ₃	5,7 ± 1,1	12,0 ± 4,9	16,9 ± 2,4
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	26,2 ± 3,6	27,7 ± 2,5	26,8 ± 1,6
TiO ₂	35,4 ± 3,8	3,3 ± 0,9	15,2 ± 2,0
Fe ₂ O ₃	2,0 ± 1,0	2,0 ± 1,7	3,4 ± 0,7
SiO ₂ (amorph)	10,9 ± 3,4	6,1 ± 4,4	6,3 ± 1,8
Standardgemenge	18,4 ± 2,6	30,7 ± 1,8	23,3 ± 2,3

3.2.3 Löslichkeitsversuche mit Cellulosenitratfiltern

Aufgrund der Ergebnisse wurden die Versuchsbedingungen erweitert. In Anlehnung an vorherige Arbeiten von *Mattenklott* und *Fricke* [3; 4] und zu einer möglichen Optimierung der Ergebnisse wurden Cellulosenitratfilter mit einer Porenweite von 0,8 µm eingesetzt. Zudem wurde das veränderte Standardstaubgemenge mit homogenisiertem Natriumchlorid und amorpher Kieselsäure, als Ersatz für die Komponente Carbon Black, untersucht. Aufgrund der Instabilität der Cellulosenitratfilter gegenüber Ethanol fanden jetzt nur noch die Lösungsmittel destilliertes Wasser, 1 mol/l Essigsäure sowie eine verdünnte EDTA-Dinatriumsalz-Lösung (0,01 mol/l) Anwendung (**Tabelle 5**).

Auch unter den geänderten Versuchsbedingungen zeigt die Komponente Natriumchlorid nahezu vollständige Löslichkeit. Die Komponenten Calciumcarbonat und Calciumsulfat-Dihydrat sind geringfügig löslich. Dabei ist der lösliche Anteil im Vergleich zu den zuvor verwendeten Polycarbonatfiltern deutlich geringer, was auf eine geringere Durchlässigkeit der Partikel durch den Filter hindeutet. Dies zeigt sich ebenso bei Titandioxid, Eisenoxid und amorpher Kieselsäure.

4 Fazit

Die Konzeption der vorliegenden Untersuchung war bewusst darauf abgestellt, eine möglichst einfach zu handhabende Methode zur Bestimmung des löslichen Anteils der A-Fraktion in der Praxis zu evaluieren, um im Zuge der Absenkung des MAK-Wertes für die A-Fraktion des Allgemeinen Staubgrenzwertes einen schnellen Überblick über den GBS-Anteil am Arbeitsplatz zu erhalten. Dazu sollte überprüft werden, ob ein „Schnelltest“ möglichst mit beaufschlagten Filtern aus Luftmessungen möglich ist.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde daher zunächst ein standardisiertes Gemenge aus kommerziell erhältlichen Staubkomponenten unterschiedlicher Löslichkeit hergestellt und charakterisiert. Für die damit durchzuführenden Löslichkeitsversuche kamen neben destilliertem Wasser Lösungsmittel mit anorganischen, organischen und komplexierenden Eigenschaften zum Einsatz. Es zeigte sich, dass die praxisingängigen Filtermaterialien letztendlich nur gegenüber destilliertem Wasser und dem Komplexbildner EDTA stabil waren. EDTA komplexiert jedoch immer auch mit dem Filtermaterial und erhöht dadurch die Filtermasse.

Auch die Porenweite der Filter hat einen Einfluss auf die Löslichkeitsversuche. Ultrafeine Partikel wie z. B. das verwendete Fe₂O₃ werden bei zu großer Porenweite der Filter nicht vollständig zurückgehalten und täuschen so eine scheinbare Löslichkeit vor. Doch nicht die Porenweite allein entscheidet über den Filterdurchfluss der Partikel, sondern eine zusätzliche, nicht näher untersuchte Wechselwirkung zwischen dem Filtermaterial und den für ultrafeine Teilchen charakteristischen Agglomeraten. So halten Cellulosenitratfilter mit einer Porenweite von 0,8 µm die ultrafeinen Partikel besser zurück als Polycarbonatfilter mit einer Porenweite von 0,4 µm.

Die vorliegenden Löslichkeitsversuche unter standardisierten Bedingungen machen die Komplexität der Zusammenhänge zwischen Auswahl und verwendeter Menge des Lösungsmittels einerseits sowie Filtermaterial und Porenweite andererseits deutlich. Weitere, noch zu untersuchende Faktoren wären unter anderem das Verhältnis von Staubmenge auf dem zu untersuchenden Filter und der Lösungsmittelmenge, die Einwirkdauer und die Temperatur, bei der der Löseschritt vollzogen wird. Um zu entscheiden, unter welchen Randbedingungen bzw. mit welchen Parametern eine Normierung der oben beschriebenen Methode bei vorgegebenem Filtermaterial und jeweiliger Porenweite möglich ist, sind noch Untersuchungen an realen Stäuben aus verschiedenen Arbeitsbereichen durchzuführen. Soweit verfügbar, sind auch Ergebnisse toxikologischer Untersuchungen an Einzelstoffen einzubeziehen.

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. *Helmut Blome* für die anregende Diskussion. Die Arbeit wurde gefördert durch die Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV).

Literatur

- [1] MAK- und BAT-Werte Liste 2011. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Mitteilung 47. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2011.
- [2] *Greim, H.*: Neuer Staubgrenzwert. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 71 (2011) Nr. 10, S. 409.
- [3] *Mattenklott, M.; Fricke, H.-H.*: Die Bedeutung der Löslichkeit von Partikeln. Festlegungen und Konventionen (Kennzahl 0412/7). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 32. Lfg. IV/04. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/0412.7
- [4] *Mattenklott, M.*: Konventionsverfahren zur Bestimmung des löslichen Anteils von Stäuben aus Arbeitsbereichen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 65 (2005) Nr. 6, S. 251-255.
- [5] *Wakili, K. G.; Hugi, E.; Wullschleger, L.; Frank, T.*: Gypsum board in fire – modeling and experimental validation. *J. Fire Sci.* 25 (2007) Nr. 3, S. 267-282.