



IGF

Institut für Gefahrstoff-Forschung
der Berufsgenossenschaft
Rohstoffe und chemische Industrie
Institut an der Ruhr-Universität Bochum
Geschäftsbereich Prävention – Kompetenz-Center

Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen bei Stickoxiden

Dirk Dahmann, Bochum

Stickoxide, Dahmann, Expertentreff

20.06.2010

Inhalt

- Einführung
- Informationserhebung
- Aktuelle Befunde aus dem untertägigen Bergbau
- Neuerungen und Ausblick

Stickoxide

Oxidationsstufe des Stickstoffs	Summenformel	Bezeichnung
+1	N_2O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
+2	NO	Stickstoffmonoxid
+3	N_2O_3	Distickstofftrioxid
+4	NO_2	Stickstoffdioxid
+4	N_2O_4	Distickstofftetroxid
+5	N_2O_5	Distickstoffpentoxid

Exkurs: Lachgas

❖ Verwendung

- als Anästhetikum,
- zum Aufschäumen von Sahne (Kohlendioxid ist sauer!),
- als Sauerstoffträger in der Verbrennungstechnik

❖ Unbeabsichtigtes Auftreten

- Bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO und NO₂ mittels Harnstoff

❖ Einstufung – Kennzeichnung

- **Brandfördernd**

❖ Grenzwertlage

- **100 ppm**, 180 mg/m³

NO und NO₂ - Verwendung

❖ NO

- **Als medizinisches Gas** (Zulassung 1999 durch FDA, 2001 durch die EU) z. B. bei der Behandlung von Neugeborenen mit Lungenversagen

❖ NO₂

- Zur Herstellung von Salpetersäure
- Als Raketentreibstoff (hier das Dimere, N₂O₄)
- In der **Abgasreinigungstechnik (Abreinigung von Partikelfiltern)**

NO und NO₂ – unbeabsichtigte Entstehung

- ❖ Sowohl NO, als auch NO₂ entstehen immer in mehr oder weniger hohen Konzentrationen bei **Verbrennungsvorgängen** aber auch bei Anwendung **hoher Temperaturen in Luft**.
 - Schweißtechnik
 - Verbrennungsmotoren
 - Sprengtechnik
- ❖ In der **Abgasreinigungstechnik durch katalytische Verfahren**
 - Insbesondere Edelmetallkatalysatoren

NO und NO₂ – etwas physikalische Chemie

1. **Dimerisierung** von NO₂ zu N₂O₄ findet bei tiefen Temperaturen statt. (Unter 0°C liegt zu 100% das rotbraune N₂O₄ vor!)
2. **Chemisches Gleichgewicht zwischen NO und NO₂** in Außenluft! **NO wandelt** sich unter Außenluftbedingungen **in NO₂ um**. Die Gleichgewichtslage ist aber wesentlich komplexer, als bei der Dimerisierung von NO₂ („Kinetik dritter Ordnung“)

Beispiel: Aus dem Auspuff des Dieselmotors kommen etwa 95% NO und 5% NO₂. Doch „im Laufe der Zeit“ steigt der NO₂ Gehalt.

NO und NO₂ – Hazard („gefährliche Eigenschaften“)

NO (Synopsis aus GESTIS)

- Stickstoffmonoxid wird **endogen gebildet**.
- **Akute Wirkung** vor allem auf das **Blut** und das Zentralnervensystem
- Chronische Wirkungen kaum beschrieben
- **Akute Toxizität deutlich geringer als bei NO₂ (3 – 20%) (1995)**
- ABER: Wo NO ist, da ist auch immer NO₂

NO und NO₂ – Hazard („gefährliche Eigenschaften“)

NO₂ (Synopsis aus GESTIS)

- **Akute Reizwirkung** auf Schleimhäute – Atemwege
- Vorwiegend **konzentrationsabhängig** weniger dosisabhängig
- Auch die **chronischen Schäden**, die berichtet wurden, beziehen sich auf **Lungenfunktionsbeeinträchtigungen**

NO und NO₂ – Grenzwertlage

Komponente	AGW	Alter MAK-Wert	Herkunft
Stickstoffdioxid	-	5 ml/m ³ (ppm)	Deutschland
Stickstoffmonoxid	-	25 ml/m ³ (ppm)	EU

...to be continued!

Expositionen: Das Beispiel des untertägigen Bergbaus!

Arbeitsplatzbeispiele - Kalibergbau



Veröffentlicht unter...

<http://www.igf-bbg.de/adobe/Veroeff22.pdf>

Exposure Assessment in German Potash Mining

Dirk Dahmann, Christian Monz, Heinrich Sönksen

*International Archives of Occupational and Environmental
Health (2007) 81:95–107*

Stickstoffmonoxid - Schichtmittelwerte

NO (ppm)	
Anzahl der Messungen	409
Durchschnitt	2.57
Standardabweichung	1.93
95 Perzentil	5.73

Stickstoffdioxid - Schichtmittelwerte

NO₂ (ppm)	
Anzahl der Messungen	417
Durchschnitt	0.74
Standardabweichung	0.56
95 Perzentil	1.78

Die jeweils höchsten Kurzzeitepisoden pro Schicht

NO (ppm)	
Anzahl der Messungen	347
Durchschnitt	4.15
Standardabweichung	4.28
95 Perzentil	12.45

Die jeweils höchsten Kurzzeitepisoden pro Schicht

NO₂ (ppm)	
Anzahl der Messungen	344
Durchschnitt	1.66
Standardabweichung	1.01
95 Perzentil	3.60

2. Kampagne Steinkohlenbergbau

Veröffentlicht unter...

“Exposure assessment for nitrogen oxides and carbon monoxide in German hard coal mining”

Dirk Dahmann · Peter Morfeld · Christian Monz · Birgit Noll · Frank Gast

Int Arch Occup Environ Health

Published online 8.4.2009

Verwendete Messtechnik - Dräger Multiwarn

Messbereiche

- NO, Elektrochemische Messzelle, 0-125 ppm
- NO₂, Elektrochemische Messzelle, 0-20 ppm
- CO, Elektrochemische Messzelle, 0-500 ppm

Probleme

- Querempfindlichkeiten (NO – CO)
- Feuchtigkeitseinflüsse
- Kalibrierproblematik
- Messbereichsendwerte
- **Schlagwetterschutz nicht vorhanden (nur Ex-Schutz) daher starke Einschränkungen**

Eingemessene Arbeitsvorgänge

Diesellok-Fahrer

Einschienen-Hängebahn-Fahrer

Sprengbeauftragte



Anzahl der personenbezogenen Messungen

EHB-Fahrer : 12

Lokfahrer: 8

Sprengbeauftragte: 5

(Hier nur 15-Minutenmessungen am „Ort höchsten Risikos“)

Ergebnisse

Durchschnittliche Schichtexposition der EHB und Lok-Fahrer

Komponente	Durchschnittliche Schichtexposition der EHB-Fahrer (ppm)	Durchschnittliche Schichtexposition der Lok-Fahrer (ppm)	Durchschnittliche Schichtexposition der „Dieselfahrer“ (ppm) (=Summe der beiden)
NO	1,36	1,35	1,35
NO ₂	0,023	0,52	0,21
CO	2,55	2,68	2,6

Exposition der Sprengbeauftragten

Nummer der Messung	CO, 15 min Konzentration (ppm) (Worst-case Situation)	NO, 15 min Konzentration (ppm) (Worst-case Situation)
1	27	4,8
2	7,7	1,4
3	87	14,5
4	2,52	0,44
5	10	2,3

In allen Fällen: NO₂ sehr gering!

Zum Vergleich:

	This study	Kihl (1998)	Wagner and Simon (1997)	Robertson et al. (1984)
NO₂ (ppm)				
Train drivers	0.52	0.08–0.29	–	0.05–0.84
EHB-drivers	0.023	0.05–1.89	–	
Blasting specialists	0.014	0–0.13	<i>0–0.06</i>	
NO (ppm)				
Train drivers	1.35	1.33–1.54	–	0.48–3.74
EHB-drivers	1.36	0.28–2.50	–	
Blasting specialists	0.84	0–1.7	<i>0.1–0.67</i>	

NO und NO₂ – Grenzwertlage

Komponente	MAK-Vorschlag	Alter MAK-Wert	Herkunft
Stickstoffdioxid	0,5 ppm	5 ml/m ³ (ppm)	Deutschland
Stickstoffmonoxid	0,5 ppm	25 ml/m ³ (ppm)	EU

Begründung nicht vorwiegend wegen Lungenfunktionsbeeinträchtigung. Lungenfunktionsmessungen „nicht sensitiv genug“.

Ähnliche Vorstellungen auch in der EU-Kommission!

Wie geht es nun weiter?

- Was geschieht, wenn der AGS die MAK-Werte diskutiert?
- Vorschlag: In jedem Fall nun an die Minimierung denken!
- Vorschlag 2: Unbedingt weitere belastbare Expositionsdaten aus relevanten Arbeitsbereichen erheben und veröffentlichen (Schweißen, Tunnelbau etc.)!

Fazit

- Für „Schutzmaßnahmen“ im Sinne der neuen MAK-Werte ist es ein wenig früh.
- Quellenabhängig sind zunächst Erhebungen des Ist-Zustandes erforderlich, um anschließend mögliche technische Maßnahmen in Angriff zu nehmen.
- Bei den Dieselmotorabgasen ist beispielsweise eine völlig neue Situation zu gewärtigen, da plötzlich nicht mehr der Ruß, sondern NO und NO₂ die „kritischen“ Komponenten sind.
- Unter Tage sind die neuen Werte sicher nicht einhaltbar.

Glückauf!

