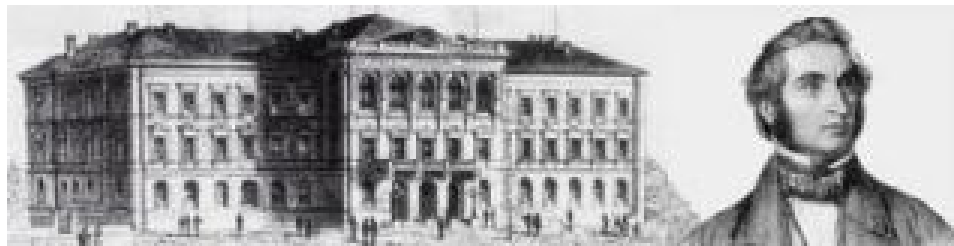


Dirk Walter

Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik am Institut für Arbeits- und Sozialmedizin
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Umsetzung des Allgemeinen Staubgrenzwertes

Relevanz von Dichte, Löslichkeit und Zusammensetzung



5. Sankt Augustiner Expertentreff “Gefahrstoffe” 30.06 - 01.07.2015

Allgemeiner Staubgrenzwert (A-Fraktion) (Granuläre biobeständige Stäube (GBS))¹⁾

Nachtrag 2012

MAK-Wert (2011) **0,3 mg/m³ A²⁾**

Spitzenbegrenzung (2011) Kategorie II, Überschreitungsfaktor 8

Hautresorption (2011) –

Sensibilisierende Wirkung (2011) –

Krebserzeugende Wirkung (2011) **Kategorie 4**

Fruchtschädigende Wirkung (2011) C

Keimzellmutagene Wirkung (2011) –

1) ausgenommen sind ultrafeine Partikel

2) für Stäube der Dichte 1 g/cm³

Was ist neu?

Allgemeiner Staubgrenzwert (A-Fraktion) (Granuläre biobeständige Stäube (GBS))¹⁾

Nachtrag 2012

MAK-Wert (2011) **0,3 mg/m³ A²⁾**

Spitzenbegrenzung (2011) Kategorie II, Überschreitungsfaktor 8

Hautresorption (2011) –

Sensibilisierende Wirkung (2011) –

Krebserzeugende Wirkung (2011) **Kategorie 4**

Fruchtschädigende Wirkung (2011) C

Keimzellmutagene Wirkung (2011) –

1) ausgenommen sind ultrafeine Partikel = Nanopartikel

Warum?

2) für Stäube der Dichte 1 g/cm³

Was ist neu?

Darstellung von Nano-Partikeln

“Top down” (mechanisches Zerkleinern)



“Bottom up” (Bildung durch Gas- oder Flüssigphasenreaktionen)



**Partikel zeigen
veränderte
physikalisch/chemische
Eigenschaften!**

Besonderheit von Nanopartikel

1) Veränderte physikalisch/chemische Eigenschaften

micro scaled or
“top down”



(well known)

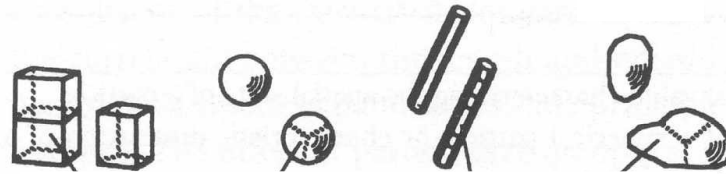
≠

“bottom up”

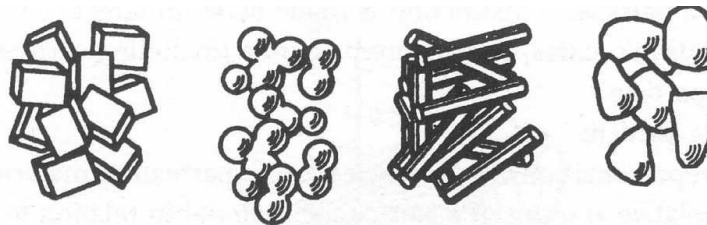


2) Bildung von Agglomeraten und Aggregaten

Primärpartikel

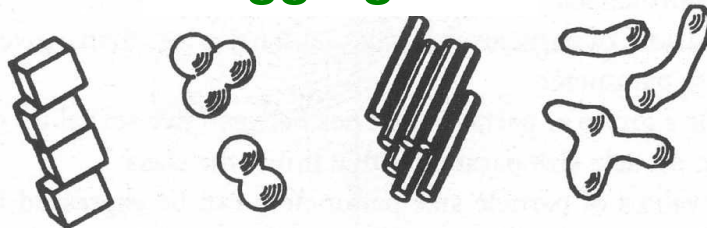


Agglomerate



Adhäsionskräfte

Aggregate



Kristallwachstum
(Gitterstruktur)

Problem: Agglomerate können in der Lunge in kleinere Einheiten bzw. Primärpartikel zerfallen

Allgemeiner Staubgrenzwert (A-Fraktion) (Granuläre biobeständige Stäube (GBS))¹⁾

Nachtrag 2012

MAK-Wert (2011) **0,3 mg/m³ A²⁾**

Spitzenbegrenzung (2011) Kategorie II, Überschreitungsfaktor 8

Hautresorption (2011) –

Sensibilisierende Wirkung (2011) –

Krebserzeugende Wirkung (2011) **Kategorie 4**

Fruchtschädigende Wirkung (2011) C

Keimzellmutagene Wirkung (2011) –

1) ausgenommen sind ultrafeine Partikel

2) für Stäube der Dichte 1 g/cm³

Warum?

Was ist neu?

Dichte

Warum ist die Dichte bedeutsam?

Für alveolengängige Partikel ist die **Partikelanzahl die relevante Maßeinheit zur Beschreibung toxischer Effekte**. In den Alveolen stellt jeder Partikel ein „Hotspot“ im Sinne der ROS (*reactive oxygen species*)-Freisetzung dar.

Die **Grenzwertangabe** in mg/m^3 ist hingegen auf die Maßeinheit **Masse** bezogen. Der Grund hierfür liegt in der Messtechnik.

Die Dichtekorrelation stellt den Bezug zwischen der messtechnisch erfassten (Staub-Masse) und der toxikologisch relevanten Partikelanzahl her.

Das bedeutet:

Unter der Annahme gleicher Partikelgröße und Geometrie enthält ein **Staub mit höherer Dichte** bei gleicher messtechnisch erfasster Masse **weniger Partikel als ein Staub mit geringerer Dichte**.

Beispiel nach „MAK“ für TiO_2 : Grenzwert A-Fraktion

$0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Dichte : $1 \text{ g}/\text{cm}^3$) \times $4,24 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Dichte von TiO_2) = $1,272 \text{ mg}/\text{m}^3$

Dichte

Gibt es verschiedene „Dichten“ und wenn ja, welcher Wert ist zu verwenden?

Zu Verwenden ist die „Dichte“ (**Materialdichte**). Sie ergibt sich für feste anorganische Stoffe aus der Masse und Anordnung der Atome im Kristallgitter für ein definiertes Volumen. Sie ist für alle relevanten Stoffe verfügbar.

Die Verwendung der „**Agglomeratdichte**“ ist korrekt für die Betrachtung von Nano (Ultrafeinen)-Partikeln. Problem: **Sie ist nicht bekannt und schwer zu bestimmen.**

Die „**Schüttdichte**“ ist **nicht zielführend**, da hierfür letztendlich die Partikelgröße entscheidend ist.

Wichtig:

„Agglomeratdichte“ und „Schüttdichte“ beschreiben keine intrinsischen Substanzeigenschaften, sondern makroskopisch die Raumerfüllung.

A-Fraktion – Granuläre Biobeständige Stäube (GBS)?

Tatsache

Die Absenkung der A-Fraktion im Allgemeinen Staubgrenzwert beruht auf der Vermeidung des kanzerogenen Potentials von GBS.

Fragen für die Praxis

Wie hoch ist der GBS-Anteil an der A-Fraktion?

Gibt es Unterschiede in den verschiedenen Arbeitsbereichen?

Wie kann ich den GBS-Anteil praxisrelevant (standardisiert und möglichst „einfach“) erfassen?

Lösungsansatz

Untersuchungen zur Bestimmung des löslichen Anteils der A-Fraktion.

a) Standardisiertes Staubgemenge

b) Stäube aus verschiedenen Arbeitsbereichen

Löslichkeit und Zusammensetzung

Löslichkeit

Bei der Löslichkeit von Partikeln kann prinzipiell unterschieden werden zwischen

intrinsisch: Chemische Zusammensetzung, Kristallinität „Oberfläche“, Partikelgröße

extrinsisch: Chemische Eigenschaften des „Lösemittelmediums“, Konzentration, Temperatur, Druck

Biobeständigkeit

Biobeständigkeit bedeutet: Unlöslich im biologischen Material z.B. Lungenflüssigkeit.

Biopersistenz

Biopersistenz bedeutet: Die Verweilzeit im relevanten biologischen Material z.B. Lungengewebe. D.h. **durch Clearance-Effekte können biobeständige Partikel eine geringe Biopersistenz aufweisen.**

Löslichkeit und Zusammensetzung

Überprüfung der Biobeständigkeit?

Generell schwierig, da die „Lungenflüssigkeit“ nicht einfach nachzustellen ist.

Was wissen wir über die „Lungenflüssigkeit“ als Lösemittel: Wässriges Medium, pH-Wert und Komplexbildungsreaktionen spielen eine Rolle (T = 37°C).

Daraus folgt für das Reagenzglas:

Löst sich der Partikel in Wasser, verd. Säure oder einem Komplexbildner (z.B. EDTA) **ist er auch in der „Lungenflüssigkeit“ nicht biobeständig!**

Löst sich der Partikel hingegen in Wasser, verd. Säure oder einem Komplexbildner (z.B. EDTA) nicht, bedeutet das nicht, dass er auch in der „Lungenflüssigkeit“ biobeständig ist!

Konsequenz

„Einfache“ **standardisierte Löslichkeitsversuche der A-Fraktion zur Bestimmung des GBS-Anteils sind hilfreich**, können jedoch in einem „falsch positiven“ (zu hohen) GBS-Anteil resultieren.

Ergebnisse der Löslichkeitsversuche

a) Standardisiertes Staubgemenge

Ein **Standardgemenge** auf Cellulosenitratfiltern (Porenweite: 0,8 µm) aus NaCl, CaCO₃, CaSO₄·2 H₂O, TiO₂, Fe₂O₃ und SiO₂ (amorph) ist unter den gegebenen Bedingungen **in Wasser zu 18 %**, **in verd. Essigsäure zu 31 %** und **in 0,1 mol/l Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zu 23 %** löslich.

Details siehe **Schäfer, S.; Mattenklott, M.; Walter, D.: Untersuchungen zur praxisrelevanten Bestimmung des löslichen Anteils der A-Fraktion von Stäuben anhand eines standardisierten Staubgemenges, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 74, 119-124, 2014**

b) Stäube aus verschiedenen Arbeitsbereichen

Untersucht wurden bislang drei Filterstäube. Folgende Löslichkeiten wurden bestimmt:

Probe KS: **16 %** (Wasser), **20 %** (verd. Essigsäure) und **13 %** (EDTA)

Probe BT: **12 %** (Wasser), **48 %** (verd. Essigsäure) und **15 %** (EDTA)

Probe FC: **43 %** (Wasser), **51 %** (verd. Essigsäure) und **53 %** (EDTA)

Fazit

Standardisierte Löslichkeitsversuche zur Abschätzung des GBS-Anteils der A-Fraktion im Rahmen der Kontrolle zur Einhaltung des Allgemeinen Staubgrenzwertes sind hilfreich zur Beurteilung des gesundheitlichen Gefährdungspotentials durch Staubinhalation von Arbeitnehmern in den verschiedenen Arbeitsbereichen.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Dr. biol. hom. Dirk Walter

Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik

Institut für Arbeits- und Sozialmedizin

Justus-Liebig-Universität

Aulweg 129

35392 Gießen

dirk.walter@arbmed.med.uni-giessen.de