



Charakterisierung von ultrafeinen Partikeln für den Arbeitsschutz – Teil 2

K. Rödelsperger, B. Brückel, S. Podhorsky, J. Schneider

**Forschung
Projekt F 2075**

K. Rödelsperger
B. Brückel
S. Podhorsky
J. Schneider

**Charakterisierung von ultrafeinen Partikeln
für den Arbeitsschutz – Teil 2**

Diese Veröffentlichung ist der Abschlussbericht zum Projekt „Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz – Teil 2“ – Projekt F 2075 – im Auftrag der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin.

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

Autoren: Prof. Dr. Dr. Klaus Rödelsperger
Dipl.-Ing. Bernd Brückel
Stefan Podhorsky
Priv.-Doz. Dr. Joachim Schneider
Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin (IPAS)
Aulweg 129/III, 35392 Gießen

Titelfoto und
Umschlaggestaltung: Rainer Klemm
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

Herausgeber: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
Friedrich-Henkel-Weg 1 - 25, 44149 Dortmund
Telefon: 0231 9071-0
Telefax: 0231 9071-2454
E-Mail: poststelle@baua.bund.de
Internet: www.baua.de

Berlin:
Nöldnerstr. 40 - 42, 10317 Berlin
Telefon: 030 51548-0
Telefax: 030 51548-4170

Dresden:
Proschhübelstr. 8, 01099 Dresden
Telefon: 0351 5639-50
Telefax: 0351 5639-5210

Alle Rechte einschließlich der fotomechanischen Wiedergabe und des auszugsweisen Nachdrucks vorbehalten.
Aus Gründen des Umweltschutzes wurde diese Schrift auf chlorfrei gebleichtem Papier gedruckt.

ISBN 978-3-88261-104-5

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzreferat	7
Abstract	8
Vorwort	9
1	10
Einleitung	
1.1	10
Herstellung und Verwendung von Nanoteilchen	
1.2	11
Biologische Eigenschaften von „isometrischen“ Nanoteilchen	
1.2.1	11
Übersicht zu Wirkungshinweisen	
1.2.2	12
Epidemiologische Untersuchungen zur Außenluftverschmutzung durch Partikel	
1.2.3	13
EU-Grenzwert für die Feinstaubmassenkonzentration	
1.2.4	13
Ultrafeine Aerosole am Arbeitsplatz und in der Umwelt	
1.3	15
Projekt zur Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz, Teil 1	
1.3.1	15
Übersicht	
1.3.2	16
Die standardisierte Auswertung bei 40000facher Vergrößerung	
1.3.3	18
Die Zahl der PT je A+A	
1.3.4	19
Weitergehende Untersuchungen an Dieselruß und Carbon Black	
1.3.5	20
Schlussfolgerungen aus Teil 1	
1.4	21
Projekt zur Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz, Fragestellung von Teil 2	
1.4.1	21
Aerosole ultrafeiner Teilchen am Arbeitsplatz	
1.4.2	22
Suche nach dem wirkungsrelevanten Expositionsparameter	
2	23
Material und Methode	
2.1	23
Arbeitsplatzmessungen	
2.1.1	23
Zielsetzung	
2.1.2	23
Probenahme	
2.1.2.1	23
Halbstationäre Probenahme am Ort der registrierenden Messung	
2.1.2.2	24
Probenahme an dem Beschäftigten	
2.1.2.3	24
Durchführung der registrierenden Messungen	
2.1.3	24
Präparation der beaufschlagten Filter	
2.1.3.1	24
Direkte und indirekte Präparation	
2.1.3.2	25
Herstellung von Präparaten für die Elektronenmikroskopie	
2.1.4	26
Auswertung der Filterproben	
2.1.4.1	26
Gravimetrie	
2.1.4.2	26
Standardisierte Auswertung bei 40.000facher Vergrößerung	
2.1.4.3	28
Änderung der Erfassung der Primärteilchengröße	
2.1.5	29
Registrierende Messung am Arbeitsplatz und in der Umwelt	
2.1.5.1	29
Das Respicon TM der Firma Hund	
2.1.5.2	30
Der Kondensationskernzähler der Firma TSI	
2.2	32
Die Untersuchung von Materialproben	

2.2.1	Die 16 GBS aus dem 19-Stäubeversuch	32
2.2.2	Weitere Materialproben	33
2.2.3	Präparation	34
2.2.3.1	Optimierung der Präparationsmethoden zur Partikeldesagglomeration	34
2.2.3.2	Zusätzliche Ultraschallbehandlung mit der Sonotrode	35
2.2.3.3	Desagglomerationsversuche mit DPPC	35
2.2.4	Auswertung der Materialproben	36
2.2.5	Gezielt hergestellte Nanoteilchen	36
2.3	Statistische Auswertung auf der Basis des 19-Stäubeversuchs	38
3	Ergebnisse	39
3.1	Die Reanalyse des 19-Stäubeversuchs	39
3.1.1	Optimierung der Präparationsmethode	39
3.1.1.1	Vergleich der Ultraschalleinwirkung mit Bad und Stab	39
3.1.2	Standardisierte Untersuchung an den 6 ultrafeinen Proben des 19-Stäubeversuchs	41
3.1.3	Zahl und Größe der A+A bei Einwirkung der Surfactantkomponente DPPC – Größe der A+A bei 40.000- und 10.000facher Vergrößerung	44
3.1.4	Untersuchungen der 16 GBS des 19-Stäubeversuchs	47
3.1.4.1	Vergleich der Ultraschallbehandlung mit Bad und Stab	47
3.1.4.2	Untersuchungen aller 16 GBS im Ultraschallbad	48
3.1.5	Suche der für die Tumorentstehung relevanten Expositionsparameter	51
3.1.5.1	Auswertung der makroskopischen Befunde	51
3.1.5.2	Auswertung der histologischen Befunde	53
3.1.6	Zusammensetzung von Tonerstaub aus Nanoteilchen	57
3.2	Schweißrauche	59
3.2.1	Übersicht zu den Probenahmen und den registrierenden Messungen	59
3.2.2	Elektronenmikroskopie und registrierende Messungen der Teilchenkonzentration	66
3.2.3	Beispiele von Schweißrauchmessungen	69
3.2.3.1	Plasmaschneiden am 13.10.05	69
3.2.3.2	MIG-Schweißen am 16.2.06	72
3.2.3.3	WIG-Schweißen am 23.2.06	74
3.2.3.4	MAG-Edelgasschweißen am 15.3.06	77
3.2.3.5	Elektrohandschweißen am 7.7.05	79
3.2.4	Elementzusammensetzung der Schweißrauche	80
3.3	Dieselfuß am Arbeitsplatz sowie Außenluft- und Innenraummessungen	88
3.3.1	Übersicht	88
3.3.2	Dieselfußmessungen bei einer Abgasuntersuchung	90
3.3.3	Eine Dieselfußmessung im Tunnelbau	93
3.3.4	Teilchenkonzentrationsmessungen und Feinstaub in der Außenluft	94

3.3.5	Vergleich zwischen Massen- und Teilchenkonzentration	97
3.3.6	Schwerpunkte der Exposition aus den Teilchenkonzentrationsmessungen	99
3.4	Lötrauche beim Weich- und Hartlöten von Kupfer	102
3.4.1	Übersicht	102
3.4.2	Weichlöten bei der Herstellung von Autozubehör	102
3.4.3	Emissionsmessung an einer Lötstation	102
3.4.4	Hartlöten von Kupferrohren	105
3.5	Kopierer	109
3.5.1	Übersicht	109
3.5.2	Registrierende Teilchenkonzentrationsmessung	110
3.5.3	Elektronenmikroskopische Auswertung	111
3.6	Innenraumbelastung durch Zigarettenrauch	115
3.6.1	Übersicht	115
3.6.2	Experiment in einer Expositions-kammer	116
3.6.2.1	Massenkonzentration und registrierende Messung	116
3.6.2.2	Elektronenmikroskopie des Zigarettenrauch-aerosols	118
3.6.3	Messungen in einer Gaststätte und in einer Diskothek	120
3.7	Untersuchungen an mit Dopamin stabilisierten TiO ₂ -Nanoteilchen	123
3.7.1	Übersicht	123
3.7.2	Simulationen von Niederschlägen aus einheitlichen Nanoteilchen	123
3.7.3	Ergebnisse der standardisierten Auswertung und der Schätzungen	126
3.7.4	Vergleich mit den Proben des 19-Stäubeversuchs	128
3.8	Carbon Nanotubes	129
3.8.1	Übersicht	129
3.8.2	Zählung der aus Carbon Nanotubes freigesetzten WHO-Fasern	129
3.8.3	Vergleich zwischen den WHO-Fasern der Nanotubes und von Chrysotil	131
4	Diskussion	132
4.1	Suche nach wirkungsrelevanten Expositionsparametern	132
4.1.1	Ausgangssituation	132
4.1.2	Das Beispiel der Suche nach den kritischen Abmessungen krebserzeugender Fasern	132
4.2	Modell zur Vorhersage des Tumorrisikos aufgrund der Ergebnisse mit 16 GBS	134
4.2.1	Auswahl des Auswerteverfahrens	134
4.2.2	Auswahl des Expositionsmodells	135
4.3	Dosis-Häufigkeitsbeziehungen	139

4.3.1	Substanzspezifische Unterschiede	139
4.3.2	Einfluss der Wahl des Expositionsparameters	140
4.3.3	Zur Frage eines Schwellenwertes	143
4.4	Anwendbarkeit der Modelle	145
4.4.1	Ermittlung von Oberfläche und Teilchengröße	145
4.4.2	Die A+A- und PT-Konzentration der vorliegenden Arbeitsplatzmessungen	146
4.4.3	Wirkungsunterschiede aufgrund des Anteils der A+A am Arbeitsplatz	147
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	150
5.1	Die Reanalyse des 19-Stäubeversuchs	150
5.1.1	Grundlagen	150
5.1.2	Experimentelle Basis der Suche nach dem richtigen Expositionsmaß	151
5.1.3	Ergebnisse der Elektronenmikroskopie an den 16 GBS	152
5.1.4	Die Suche nach dem wirkungsrelevanten Expositionsparameter	153
5.1.5	Die Dosis-Häufigkeitsbeziehung	154
5.2	Die Arbeitsplatzmessungen	155
5.2.1	Zielsetzung	155
5.2.2	Probenahme und registrierende Messung	155
5.2.3	Präparation und Auswertung	156
5.2.4	Schweißerarbeitsplätze	156
5.2.5	Rauche beim Weich- und Hartlöten von Kupfer	158
5.2.6	Dieselruß am Arbeitsplatz und in der Umwelt	159
5.2.7	Tonerstaubexposition beim Betrieb von Kopierern	162
5.2.8	Charakterisierung der Partikelfreisetzung aus dem Zigarettenrauch	162
5.2.9	Nanoteilchen mit verminderter Neigung zur Agglomeration	163
5.2.10	Carbon Nanotubes	163
5.3	Wirkungsbezogene Interpretation der Messergebnisse	164
5.3.1	Vergleich der 16 GBS und der Proben vom Arbeitsplatz	164
5.3.2	PT und A+A je mg E-Staub am Arbeitsplatz und im 19-Stäubeversuch	164
5.3.3	Wirkungsunterschiede aufgrund des Anteils der A+A am Arbeitsplatz	164
5.4	Ausblick	165
5.4.1	Möglichkeit weiterer Auswertungen der Daten	165
5.4.2	Weitere Absicherung der Expositionsparameter	165
5.4.3	Möglichkeiten der Umsetzung	165
6	Literatur	168
7	Verzeichnis von Abkürzungen und Definitionen	175
Anhang 1	Dokumentation der Messergebnisse	177
Anhang 2	Null- und Endmessungen der Referenzfilter	202
Anhang 3	Standardisierte Berichte an die kooperierenden Firmen	206

Charakterisierung von ultrafeinen Partikeln für den Arbeitsschutz – Teil 2

Kurzreferat

Staubvolumen, Teilchengröße und Oberfläche beeinflussen die Wirkung granulärer biobeständiger Stäube (GBS). Bei der Reanalyse der GBS eines intratrachealen Tumortestes mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) konnte dessen Tumorfrequenz durch eine Kombination aus Volumen und Oberfläche ($R^2 = 0,7$) oder Volumen und Zahl der Aggregate und Agglomerate (A+A) oder Primärteilchen (PT) je mg des applizierten Staubes beschrieben werden. Luftmessungen der Massenkonzentration und der Teilchenkonzentration mit dem Elektronenmikroskop wurden anhand dieser Dosismaße bewertet. Sie erfolgten beim Schweißen, Löten, Plasmaschneiden und der Freisetzung von Dieselruß an Arbeitsplätzen und in der Außenluft sowie beim Kopieren und für Zigarettenrauch. Außerdem wurden Materialproben von Nanotubes und von einer ultrafeinen TiO_2 -Probe untersucht, deren Agglomerationsvermögen durch Oberflächenbehandlung reduziert war. Die nebeneinander durchgeführte Bestimmung der Teilchenkonzentration mit dem Kondensationskernzähler (CPC) und der Massenkonzentration der einatembaren (E)-, der thoraxgängigen (T)- und der alveolengängigen (A)-Fraktion mit dem Respicon gab Aufschluss über die rasche Koagulation ultrafeiner Stäube am Arbeitsplatz. An dem auf Kernporenfiltern stationär und personenbezogen gesammelten E-Staub wurden direkt am beaufschlagten Filter oder nach indirekter Präparation aus wässriger Suspension – ebenso wie für die experimentell applizierten GBS – die Konzentrationen der A+A und PT mit dem TEM bestimmt. Beim Vergleich zwischen den A+A- und CPC-Teilchenkonzentrationen ergaben sich auch Hinweise auf den Anteil fester und flüssiger Aerosolteilchen. Unter den GBS waren grobe Stäube, bei denen das Volumen in einem Modell zusammen mit der Oberfläche die Wirkung zu 99 % und in einem Modell zusammen mit der Zahl der A+A zu 93 % erklärte. Umgekehrt wurde in diesen Modellen die Wirkung für ultrafeines Al_2O_3 zu 94 % durch die Zahl der A+A und für Carbon Black (Printex 90) zu 93 % durch die Oberfläche erklärt, also nur zu 6 % bzw. 7 % durch das Volumen. Für die E-Staubproben vom Arbeitsplatz war der Konzentrationsbereich mit einer Spanne von $3 \cdot 10^9$ A+A/mg für Schweißrauche bis 10^{11} A+A/mg für Dieselruß enger als für die GBS. Eine höhere Konzentration ergab sich dagegen mit $4 \cdot 10^{12}$ A+A/mg für die ultrafeine TiO_2 -Probe. Unter Vorgaben zur Dichte der Arbeitsplatzstäube resultiert bei Kombination mit der A+A-Konzentration ein Volumenanteil der Wirkung von bis zu 92 % für das Autogenschweißen von Baustahl, aber nur von 16 % für das Plasmaschneiden. Für das oberflächenbehandelte TiO_2 steht einem Volumenbeitrag von 0,7 % ein 145-mal größerer Beitrag der A+A-Konzentration gegenüber.

Schlagwörter:

Tumorrisiko bei intratrachealer Instillation, granuläre biobeständige Stäube (GBS), Ultraschall, ultrafein, Nanoteilchen, Aggregate und Agglomerate, Arbeitsplatz, Außenluft, Schweißrauch, Lötrauch, Dieselruß, Tonerstaub, Zigarettenrauch, Nanotubes, Massenkonzentration, Elektronenmikroskopie, CPC, Respicon

Characterisation of ultrafine particles for workers protection – part 2

Abstract

Dust volume, particle size and surface influence the response of granular biopersistent dust (GBS). From the reanalysis of the GBS administered in an intratracheal test using the transmission electron microscopy (TEM), tumour rates could be predicted sufficiently with a combination of volume and surface ($R^2 = 0,7$) or volume and number of aggregates and agglomerates (A+A) or of primary particles (PT) per mg of the dust. Air measurements of the mass concentration and of the number concentration of the particles which were analysed by TEM were evaluated using these doses metric. They were performed during welding, soldering, plasma cutting and for the release of diesel soot at work places and in the ambient air and further on for making copies and for smoking cigarettes. In addition material samples of nanotubes and of ultrafine TiO_2 were analysed, for which the binding forces were reduced by a treatment of the particle surface. Measurements of the number concentration of the particles and the mass concentration of the inspirable (E)-, the thoracic (T)- and the alveolar (A)-fraction with the Respicon demonstrated fast coagulation of ultrafine particles at the work place. The deposits of nucleopore filters which were obtained by static and personal sampling of the E-fraction either could be analysed directly by TEM. Alternatively a second filter was deposited by indirect preparation from an aqueous suspension of the original deposit. In the same way as for the GBS which were administered in the experiment, the concentrations of A+A and PT were determined by TEM-analysis. If concentrations of A+A were compared to the concentrations of particles counted by CPC the amount of liquid particles could be estimated. Among the GBS coarse dust samples were present, where the volume was responsible for 99 % of the response, if it was used in a model together with the surface while this responsibility decreased to 93 % if it was combined with the number of the A+A. On the other hand these models explained 94 % of the response of ultrafine Al_2O_3 by the number of A+A and 93 % for Carbon Black (Printex90) by the surface. Therefore, volume only caused 6 % respectively 7 % of the response. For the E-fraction from the work place samples between $3 \cdot 10^9$ A+A/mg for welding fumes and 10^{11} A+A/mg for Diesel soots were obtained, which are well within the range covered by the GBS. In contrast, up to $4 \cdot 10^{12}$ A+A/mg resulted for the sample of ultrafine TiO_2 . If volume was estimated by using assumptions on the average density of the dust particles from the work place and if this volume was combined with the concentration of A+A, it caused 92 % of the response for oxy-acetylene-welding of mild steel, while this percentage decreased to 16 % for Plasma cutting. For the ultrafine TiO_2 which was prepared by a surface treatment, only 0,7 % of the response was related to the volume. This amount, in comparison, 145 times was exceeded by the percentage resulting from the A+A.

Key words:

Tumour risk at intratracheal instillation, granular biopersistent dust (GBS), supersonics, ultrafine, nano particles, aggregates and agglomerates, work place, ambient air, welding fume, soldering fume, Diesel fume, toner dust, cigarette smoke, nanotubes, mass concentration, electron microscopy, CPC, Respicon

Vorwort

Der vorliegende Forschungsbericht „Charakterisierung ultrafeiner Stäube für den Arbeitsschutz – Teil 2“ befasst sich primär mit der Anwendung unterschiedlicher messtechnischer Methoden zur Bestimmung ultrafeiner Stäube in der Arbeitsplatzluft sowie der anschließenden Charakterisierung der gesammelten Staubproben mit Hilfe der Elektronenmikroskopie. Den Schwerpunkt der Untersuchungen bildete dabei die elektronenmikroskopische Analytik zur quantitativen Bestimmung der Anteile von Aggregaten, Agglomeraten und Primärteilchen pro Masseneinheit gesammelter Stäube.

Ferner wurden auch Stäube aus einer früheren tierexperimentellen Studie von POTT und ROLLER bezüglich ihrer Zusammensetzung aus Aggregaten, Agglomeraten und Primärteilchen charakterisiert.

Die Ergebnisse der Studie liefern durch Kenntnis der Anzahl von Aggregaten, Agglomeraten und Primärteilchen eine weiterführende Spezifikation der untersuchten ultrafeinen Stäube, die über den bislang zur Partikelcharakterisierung eingesetzten Parameter „spezifische Oberfläche“ hinaus geht. Die „spezifische Oberfläche“ wird überwiegend nach der Brunauer-, Emmett- und Teller-Methode (BET) durch Stickstoffadsorption ermittelt. Sie ist eine über alle Teilchen pro Masseinheit gemittelte Größe, die nur unter der Voraussetzung, dass alle Teilchen einer Probe gleiche Größe und Geometrie besitzen, eine quantitative Beschreibung der Staubproben erlaubt. Der unter dem Elektronenmikroskop sichtbare Aufbau der Agglomerate aus Primärteilchen ermöglicht weiterhin eine exakte Abschätzung der Anzahl entstehender Primärteilchen bei einem Zerfall der Agglomerate in der Lunge.

Unter Berücksichtigung der im Rahmen der Studie experimentell ermittelten quantitativen Parameter „Aggregate“, „Agglomerate“ und „Primärteilchen“ für die untersuchten Staubproben, liefert die von Klaus Rödelsperger vorgenommene Reanalyse zur Abschätzung der Wirkung des intratrachealen Tumortests der tierexperimentellen Studie von POTT und ROLLER ein zum BAuA-Forschungsbericht „Untersuchungen zur krebserzeugenden Wirkung von Nanopartikeln und anderen Stäuben“ (Autor: Dr. Markus Roller) abweichendes Ergebnis, was im Wesentlichen auf das zur Risikoabschätzung verwendete Modell, nicht aber auf die experimentell ermittelten Daten zururuckzufuhren ist. Aufgrund der komplexen physikalischen, chemischen und biologischen Zusammenhänge erscheint eine allgemeine Risikoabschätzung zur Tumorfähigkeit durch ultrafeine Stäube schwierig und impliziert weitere Diskussionsbeiträge.

Umso bedauerlicher ist es, dass mit Herrn Prof. Dr. Dr. Klaus Rödelsperger, dem Autor des vorliegenden Forschungsberichts, ein namhafter Wissenschaftler der Staubforschung verstorben ist.

Priv.-Doz. Dr. Dr. Dirk Walter
Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin
der Justus-Liebig-Universität
Aulweg 129
35392 Gießen

1 Einleitung

1.1 Herstellung und Verwendung von Nanoteilchen

Die Nanotechnik gilt als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Anwendungen werden nicht nur in vielen Bereichen der Industrie, sondern auch für neue Therapie- und Diagnoseverfahren in der Medizin gesehen (BORM und KREYLING, 2003; KRUG und DIABATÉ, 2003). Eine Übersicht zu technischen Anwendungen geben LUTHER et al. (2004). Demnach behandelt die Nanotechnik funktionale Strukturen, deren Abmessungen ganz oder teilweise unter 100 nm liegen, wobei diese nanoskaligen Dimensionen in der Regel neue Funktionalitäten und Eigenschaften bewirken. In Deutschland wird die Zahl der Nanotechnologieunternehmen auf etwa 450 geschätzt und 20.000 bis 140.000 Mitarbeiter dieser Unternehmen sollen direkt oder indirekt von der Nanotechnik abhängen. Der Start dieser Aktivitäten liegt im Allgemeinen nur wenige Jahre zurück, am häufigsten zwischen 1996 und 2000. Die Dynamik der Entwicklung wird durch eine Verdopplung der jährlichen Patentanmeldungen etwa alle 2 Jahre und die Schaffung vieler neuer Arbeitsplätze gekennzeichnet.

Arbeitsmedizinische Relevanz besitzen insbesondere Nanoteilchen, die mit 3 Dimensionen < 100 nm als isometrische Teilchen oder mit 2 Dimensionen < 100 nm als Fasern in die Atemluft gelangen können. Solche Nanoteilchen können im „Bottom up“-Verfahren aus Gas- und Flüssigphasenreaktionen oder im „Top down“-Verfahren durch Mahlen oder Verformen größerer Partikel hergestellt werden. Dabei ist es oft ein besonderes Anliegen, die Agglomeration und das Kornwachstum solcher Nanoteilchen durch geeignete Herstellungs- und Veredelungsprozesse während der Produktion und bei der Produktverwendung zu unterbinden. Die vorteilhaften technischen Effekte dieser Teilchen lassen sich z. B. für Verbundstoffe gezielt optimieren. Dies gilt auch für die katalytische Wirkung, die elektrische Leitfähigkeit sowie die mechanischen, optischen und biologischen Eigenschaften. Bereits die Erfahrungen mit Asbest zeigen jedoch, dass solche Eigenschaften auch zu gravierenden Gesundheitsschäden führen können. Insbesondere der aus Elementarfibrillen mit einem Durchmesser von ca. 20 nm zusammengesetzte Chrysotilasbest kann nämlich eindeutig als Nanomaterial angesprochen werden.

Unter den Nanoteilchen besitzen Metalloxide von Silizium, Titan, Aluminium und Cer gegenwärtig große wirtschaftliche Bedeutung. Hauptanwendungsgebiete liegen in der Elektronik und Optoelektronik z. B. als Komposite und Poliermittel, in dem Bereich der Pharmazie, Medizin und Kosmetik z. B. als Sonnenschutz (TiO_2 und ZnO), als Kontrastmittel oder für antimikrobielle Anwendungen sowie in der Chemie z. B. für Automobilkatalysatoren und Brennstoffzellen (Aluminiumoxid und Edelmetalle), für Photokatalysatoren (TiO_2) oder für Strukturchemikalien und kratzfeste Beschichtungen (Metallkarbide und Nitride). Kohlenstoffpartikel werden seit langem als Industrieruß z. B. in Füllstoffen in der Reifenindustrie, als Pigmente und für Toner eingesetzt. Eine Neuentwicklung dieser Stoffklasse stellen Fullerene und Fullerenderivate dar, darunter die ein- und mehrwandigen Nanoröhrchen. Für letztere wird aufgrund hervorragender Eigenschaften, z. B. extreme Zugfestigkeit, thermische und elektrische Leitfähigkeit, eine breite Anwendung in der Elektronik und bei der Herstellung von Komposit-Materialien vorhergesagt. Als weitere Stoffklassen sind Schichtsilikate,

z. B. als Füllstoff zur Verbesserung der Gasdichtigkeit von Polymeren und organische Nanoteilchen, zu nennen.

Als Produktanwendungen für Nanoteilchen sind *Nano-Kompositmaterialien* hervorzuheben. So ergeben sich durch Nanosilikate bei *polymerbasierten Nanokompositen* Verbesserungen für die Gasdichte und die Stabilität für den Brandschutz, für die Anwendbarkeit von Verguss- und Imprägnierharzen in der Autoelektrik, durch Carbon Black und durch Nanotubes für die elektrostatische Abschirmung elektronischer Geräte und z. B. durch Silber für antimikrobielle Eigenschaften in der Medizintechnik. Bei *keramischen Matrixmaterialien* werden durch oxidische (z. B. Al_2O_3 , SiO_2) und nichtoxidische Pulver (z. B. Si_3N_4 , SiC) thermomechanische Eigenschaften wie Bruchzähigkeit und Warmumformbarkeit verbessert und die Sinter-Temperatur verringert sich. Darüber hinaus lassen sich Gradientenwerkstoffe sowie Partikelfilter und Katalysatorträger mit präzise definierter Porosität herstellen. Auch *metallische Matrixmaterialien* werden für hohe Belastungen im Turbinenbau oder der Luft- und Raumfahrttechnik z. B. durch die Dotierung von Aluminiumlegierungen mit SiC-Partikeln verstärkt. Besondere Erwähnung verdienen *Aerogele* als Feststoffe aus einem hochporösen drei-dimensionalen Netzwerk mit einer inneren Oberfläche zwischen 600 und 1000 m^2/g und einer Dichte zwischen 0,003 und 0,35 g/cm^3 . Sie werden als Isoliermaterialien auch in Wärmedämmscheiben, als Dielektrikum in der Elektronik und für die kontrollierte Wirkstoffabgabe in Chemie und Pharmazie eingesetzt. Sie enthalten zwar keine freien Nanoteilchen, bei der Bearbeitung können jedoch leicht nanoskalige Bruchstücke freigesetzt werden. In *Nano-Schichtsystemen* erhöhen Nanoteilchen die Kratzfestigkeit, verändern das Benetzungsverhalten z. B. für Antigriffanwendungen und die Selbstreinigung. Sie verbessern den Korrosionsschutz, die Biokompatibilität, die antimikrobiellen Wirkungen und entspiegeln durch Nanoporosität optische Schichten.

1.2 Biologische Eigenschaften von „isometrischen“ Nanoteilchen

1.2.1 Übersicht zu Wirkungshinweisen

Angesichts dieser Entwicklung wird die frühzeitige Abklärung der Gesundheitsrisiken gefordert, die mit der gezielten Herstellung von ultrafeinen Nanoteilchen und Nanotubes verbunden sind (DONALDSON et al., 2004). So lassen experimentelle Untersuchungen nicht nur einzigartige physikalische und chemische, sondern auch biologische Eigenschaften von Nanoteilchen erkennen (BORM und KREYLING, 2003). Im Vergleich mit feinen Teilchen ergibt sich

- ein verstärktes Entzündungspotential,
- ein erhöhtes Lungenkrebsrisiko, z. B. im 19-Stäubeversuch (POTT und ROLLER, 2003),
- die Hemmung der Phagozytose, Mobilität und Tötungsaktivität von Makrophagen,
- das verstärkte Eindringen in das Interstitium und die systemische Verfügbarkeit,
- die Bindung an Proteine erhöht die Mobilität der NT, kann aber auch zu Funktionsstörungen der Proteine führen.

Weiterhin resultiert u. a. eine Beeinflussung

- der Immunreaktion auf allgemeine Allergene,
- der Herzfunktion und der Kreislaufregulation,
- der Blutkoagulation beim Menschen und im Tiermodell,
- des Ca-Ionentransports und der Funktion der Mitochondrien.

1.2.2 Epidemiologische Untersuchungen zur Außenluftverschmutzung durch Partikel

Hinweise auf eine besondere Wirksamkeit ultrafeiner Teilchen beim Menschen ergeben sich aus epidemiologischen Untersuchungen zur Verunreinigung der Außenluft durch Partikelaerosole (WICHMANN et al., 2002, 2003). Bekannt ist der kurzzeitige Anstieg der Mortalität und der Krankenhauseinweisungen aufgrund von Atemwegserkrankungen bei Smogperioden, nicht nur in London, sondern auch an Rhein und Ruhr, die insbesondere auf Partikelemissionen aus Kohleheizungen zurückgeführt wurden. Staubstürme in den USA lassen dagegen keinen solchen Einfluss erkennen (LADEN et al., 1999; POPE et al., 1999; SCHWARTZ et al., 1999; HARRISON et al., 2004). In Kohortenstudien wird die Mortalität insgesamt durch die Zunahme der Staubkonzentration in der Außenluft angehoben, und zwar im Allgemeinen stärker durch die feinere PM_{2,5}-Staubfraktion als durch die gröbere PM₁₀-Fraktion. In der berühmten 6-Städtestudie konnte anhand von Signalelementen (Si für mineralische Stäube, Pb für den Straßenverkehr und Se für die Kohleverbrennung) gezeigt werden, dass die Mortalität nicht mit mineralischen Stäuben, sondern mit Kohleverbrennung und Verkehr assoziiert ist (LADEN et al., 2000). Der Einfluss gasförmiger Luftverunreinigungen erscheint schwächer als der von Teilchen. Allerdings sind NO₂, CO und ultrafeine Teilchen gleichermaßen mit dem Verkehr assoziiert. Die dramatische Veränderung der Luftverunreinigung in Erfurt zwischen 1980 und 1998 führte zu einem Rückgang der Schwebstaubkonzentration um den Faktor 10. Obwohl sich gleichzeitig die SO₂-Konzentration sogar um den Faktor 43 verringerte, blieb hierbei die zusätzliche tägliche Sterblichkeit je 10 µg/m³ Schwebstaub konstant (WICHMANN et al., 2000). Ein Anstieg auch der Gesamtmortalität ergibt sich vor allem aus Atemwegs- und Herzkreislaferkrankungen, Abb. 1.1.

Gesamtmortalität aufgrund der Luftverschmutzung durch Partikel (vor allem durch Atemwegs- und Herzkreislaferkrankungen)	
	Anstieg
Wichmann et al. 2000: Erfurt	
Je 10µg/m³ PM_{2,5}	1,5%
Pope 2000 (Review von 60 Studien):	
Je 10µg/m³ PM₁₀	0,5 bis 1,5%
PM_{2,5}	1 bis 3%
Künzli et al. 2000, 2001: Schweiz, Österreich:	
verkehrsbedingte Luftverschmutzung *) :	3%

*) Die Hälfte des gesamten Anstiegs durch die Luftverschmutzung in der Größenordnung von 50µg/m³ PM-10

Abb. 1.1 Gesamtmortalität aufgrund der Luftverschmutzung durch Partikelaerosole nach einer Zusammenstellung von WICHMANN et al. (2002).

Je $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM₁₀ liegt dieser zusätzlich bei etwa 0,5 bis 1,5 % und je $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{2,5} sogar bei 1 bis 3 % (WICHMANN et al., 2000; POPE, 2000). Übereinstimmend mit diesen Angaben wird für Österreich und die Schweiz die zusätzliche Mortalität aufgrund der verkehrsbedingten Luftverschmutzung auf etwa 3 % abgeschätzt (KÜNZLI et al., 2000, 2001).

1.2.3 EU-Grenzwert für die Feinstaubmassenkonzentration

Um diesen Mortalitätsanstieg zu vermindern, hat die EU 1999 Immissionsgrenzwerte für Feinstaub (PM₁₀) eingeführt, die als Jahresmittelwert kontinuierlich von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 2005 auf $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 2010 abgesenkt werden sollen (RABL, 2001; UBA, 2005). Zur Überprüfung der Einhaltung dieses Grenzwertes wird dieser in Deutschland zur Zeit an etwa 400 meist innerstädtischen Messorten an 365 Tagen pro Jahr und 24 h pro Tag stationär erfasst, um den Jahresmittelwert und das Perzentil der Überschreitungen der Grenze von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durch die Tagesmittelwerte zu bestimmen. Bei der Bewertung dieser Daten ergeben sich folgende Schwierigkeiten:

- Der Feinstaub PM₁₀, der dem thoraxgängigen Staub nach DIN EN 481 entspricht (Abscheidkurve mit der Erfassung eines Teilchens mit einem aerodynamischen Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %), ist kaum geeignet, die nach dem internationalen Erkenntnisstand besonders relevanten Partikelemissionen aus Verbrennungsprozessen angemessen zu repräsentieren (EIKMANN und HERR, 2005; GSF, 2005; WICHMANN et al., 2002). Dies gilt insbesondere für den Dieselruß, der mit einem Teilchendurchmesser von im Median ca. $0,1 \mu\text{m}$ im Allgemeinen nur weniger als 10 % der Masse des Feinstaubes ausmacht (RABL, 2001; BRUCKMANN, 2004; GEHRIG, 2001).
- Bei rund 20 Messstellen je Bundesland (RABL, 2001; UBA, 2005; GSF, 2005) ist die Repräsentativität der Messungen für die mittlere Gefährdung der Bevölkerung schwer einzuschätzen. Das Ergebnis hängt ganz wesentlich von der Positionierung der wenigen Messstellen ab, die jedem Bundesland zugeordnet sind. Dies gilt insbesondere für die Karten der Feinstaubbelastung der Bundesrepublik Deutschland, welche für die Jahre 2000-2003 einen stetigen Anstieg der Gebiete mit Überschreitungen des für 2005 gültigen Jahresmittelwertes von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – und erst recht der maximal zulässigen Häufigkeit von 35 Tagesmittelwerten von mehr als $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – ausweisen, obwohl gleichzeitig ein ständiger, wenn auch in seiner Geschwindigkeit abnehmender, Rückgang der Feinstaubemission berichtet wird (UBA, 2005). In Sachsen-Anhalt ist dieser durch PM₁₀-Messungen dokumentierte Rückgang sogar mit einem eindrucksvollen Absinken der Prävalenz an chronischer Bronchitis bei Kindern verknüpft (GSF, 2005).

1.2.4 Ultrafeine Aerosole am Arbeitsplatz und in der Umwelt

Versucht man allerdings diese Relationen für die Umwelt auf die Exposition gegen ultrafeine Teilchen am Arbeitsplatz anzuwenden, entstehen unauflösbare Widersprüche. So wird die Dieselmotoremission am Arbeitsplatz heute durch technische Richtkonzentrationen für elementaren Kohlenstoff von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über Tage und $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Nicht-Kohlebergbau geregelt. Für Schweißbrauche, die großteils ultrafeine Primärpartikel enthalten, wird zurzeit hilfswise der Allgemeine Staubgrenzwert von $3 \text{mg}/\text{m}^3$ für alveolengängigen Staub herangezogen. Mit der vorgenannten Mor-

talitätsschätzung würde diesen Werten aber ein Anstieg der Mortalität um bis zu 10 %, 30 % und 300 % entsprechen. Zwar ist die Expositionsdauer am Arbeitsplatz gegenüber der Dauer einer Umweltextposition je Kalenderjahr um den Faktor 5 reduziert, am Arbeitsplatz werden aber selbst diese um den Faktor 5 reduzierten Mortalitätszuwächse nicht beobachtet.

Eine mögliche Ursache für den Widerspruch kann in dem mit steigender Konzentration zunehmenden Aggregations- und Agglomerationsgrad der Nanoteilchen gesehen werden (OBERDÖRSTER, 1996; RÖDELSPERGER et al., 2003a; BORM und KREYLING, 2003). Dieser hat möglicherweise entscheidenden Einfluss auf die biologische Wirksamkeit. Werden nämlich Nanoteilchen als Agglomerate oder Aggregate inhaliert, ergibt sich aus deren aerodynamischen Eigenschaften und Diffusionsverhalten (KOCH, 2003) ihre Depositionswahrscheinlichkeit. Fest zusammenhängende Aggregate werden nach Deposition im Alveolarraum von den Makrophagen gut erfasst, ultrafeine Primärteilchen aus zerfallenen Agglomeraten jedoch weit weniger. Sie gelangen stattdessen vermehrt in das Interstitium. Ultrafeine Partikeln sind daher je nach ihrer Zusammensetzung aus Aggregaten oder Agglomeraten unterschiedlich zu bewerten. Deren im Allgemeinen unbekannteste Beständigkeit kann somit entscheidende Bedeutung besitzen. Da es im Allgemeinen nicht möglich ist, zwischen lockeren Agglomeraten und festen Aggregaten oder Mischungen aus beiden zu unterscheiden, werden diese im Folgenden als (A+A) bezeichnet, vgl. Abb. 1.2.

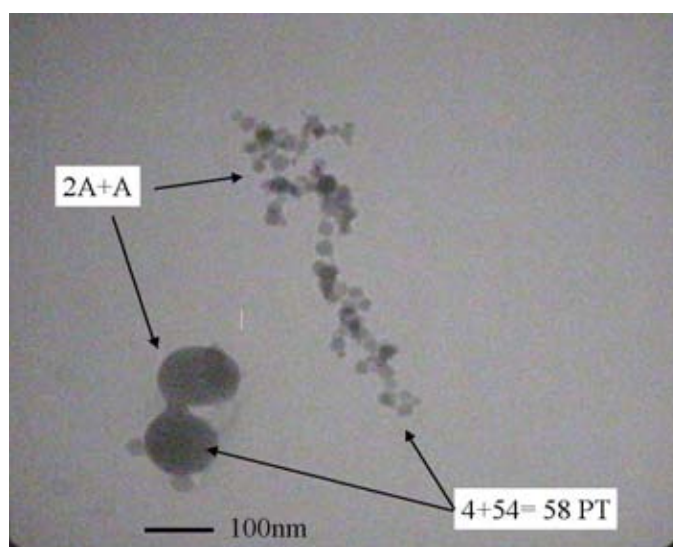


Abb. 1.2 Beispiel von zwei Aggregaten und Agglomeraten (A+A) im Schweißrauch. Die beiden luftgetragenen Teilchen sind aus insgesamt 58 Primärteilchen (PT) zusammengesetzt.

So zeigt die TEM-Aufnahme in Abbildung 1.2 zwei luftgetragene A+A eines Schweißrauches, die aus 4 bzw. 54, zusammen also 58 ultrafeinen Primärteilchen mit Durchmessern ≤ 100 nm bestehen.

Die Senatskommission der DFG hat versucht, diesem Umstand Rechnung zu tragen, in dem sie bei der Definition ultrafeiner Teilchen $D < 100$ nm die Einbeziehung auch ihrer A+A gefordert hat (DFG, 1998). Allerdings erfüllt die als Messgröße vorgeschlagene Anzahlkonzentration der Teilchen $D < 200$ nm diesen Anspruch nicht. So bleibt

bei der Umsetzung dieser Vorgabe der Anteil der Teilchen $D \geq 200$ nm unberücksichtigt, auch wenn diese vollständig aus ultrafeinen Primärteilchen zusammengesetzt sind. Dies führte dazu, dass kürzlich bei der Produktion von Carbon Black keine Freisetzung von Teilchen $D < 200$ nm beobachtet wurde, obwohl anzunehmen war, dass die stattdessen freigesetzten Teilchen $D > 200$ nm – abhängig von dem jeweils erzeugten Produkt – fast vollständig aus ultrafeinen Primärteilchen mit einem Durchmesser von z. B. 20 nm bestehen konnten (KUHNBUSCH und FISSAN, 2003).

1.3 Projekt zur Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz, Teil 1

1.3.1 Übersicht

In Teil 1 des Vorhabens wurde mit der Transmissionselektronenmikroskopie die Zusammensetzung der A+A ultrafeiner Stäube von Prüfstandversuchen und vom Arbeitsplatz charakterisiert (RÖDELSPERGER et al., 2002, 2003a-d, 2004a). Aufgabe dieses Vorhabens war es,

- die Konzentration nicht nur der A+A, sondern auch der PT zu bestimmen,
- diese mit den Ergebnissen von Teilchenzählungen mit dem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) und dem Kondensationskernzähler (CPC) zu vergleichen und
- die Stabilität der A+A, nicht nur an Aerosolen vom Arbeitsplatz, sondern auch in wässriger Suspension bei Ultraschallbehandlung zu bestimmen.

Hierzu wurden Prüfstandversuche durchgeführt und Schweißrauche im Kesselbau und in der Werftindustrie beim Lichtbogenhand- und Metall-Inert- und Aktivgas-schweißen von Bau- und Edelstahl sowie beim Wolfram-Inertgasschweißen von Aluminium analysiert. Des Weiteren wurde Dieselruß bei der Wartung von Bussen und Lastwagen sowie im Straßenverkehr erfasst. So zeigt Abbildung 1.3 einen Kessel mit angelehnter Leiter. Besteigt man diese, blickt man auf die Schweißarbeiten im Kessel.

Für die elektronenmikroskopischen Auswertungen standen zunächst schwach beaufschlagte Filter zur Verfügung, die nach Auflösen des Filtermaterials „**direkt**“ in ein Transmissionspräparat überführt werden konnten. Hierzu wurde die Probenahmedauer auf bis zu eine Minute und der Luftdurchsatz auf bis zu einen Liter abgesenkt.



Abb. 1.3 Stationäre Probenahme beim Lichtbogenhand-(LBH)-Schweißen im Inneren eines Kessels.

Dagegen waren Filter, die bei Schweißarbeiten über etwa 1 Stunde stark beaufschlagt wurden, nicht direkt auswertbar. Die Belegung dieser Filter wurde durch Abspülen unter Ultraschalleinwirkung in wässrige Suspension überführt. Teile dieser Suspensionen wurden verdünnt, einer weiteren Ultraschallbehandlung unterzogen und zur „indirekten“ **Präparation** eines weiteren Kernporenfilters mit optimaler Belegung für die standardisierte Auswertung im Transmissionselektronenmikroskop verwendet.

1.3.2 Die standardisierte Auswertung bei 40000facher Vergrößerung

Abbildung 1.4 zeigt als Beispiel das Metall-Inertgas-(MIG)-Schweißen von Baustahl. Die direkte Präparation erfolgte an einem Filter, das lediglich in 1 min mit 1 l Luft beaufschlagt wurde. Dennoch war es sehr stark belegt. In 10 Feldern wurden 21 A+A aus im Mittel jeweils 461 PT registriert. Dagegen wurde von einem über 42 min mit 143 l stark beaufschlagten Filter indirekt aus der Suspension das Aliquot eines Durchsatzes von 0,25 l Luft filtriert. In 11 Feldern wurden hier 245 wesentlich kleinere A+A aus im Mittel 27 PT gefunden.

Mit dem SMPS und nach direkter Auswertung ergeben sich mit 49 und $216 \times 10^9/\text{m}^3$ annähernd vergleichbare Teilchen- bzw. A+A-Konzentrationen. Diese liegen allerdings nur bei 1/95 bzw. bei 1/22 der Konzentration von $4670 \times 10^9/\text{m}^3$ nach indirekter Präparation. Die Konzentrationen der PT stimmen dagegen für beide Präparationsarten mit 99.000 und $128.000 \times 10^9/\text{m}^3$ annähernd überein. Die günstige Belegung bei der indirekten Probenahme zeigt sich auch in der Zählstatistik. So wurde eine gute Übereinstimmung zwischen der beobachteten Zahl der A+A je Gesichtsfeld und der Poissonverteilung sowie zwischen der Zahl der PT je (A+A) und der Lognormalverteilung beobachtet. Der Gesamtvariationskoeffizient lag mit 10,4 % weit niedriger als bei der direkten Präparation, Abb. 1.5.

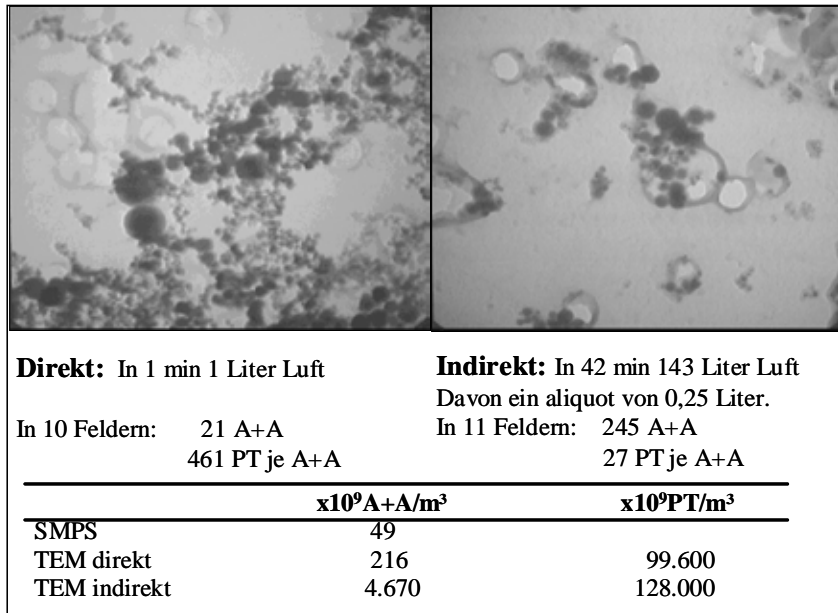


Abb. 1.4 Prüfstandversuch beim Schutzgasschweißen von Baustahl. Auswertung nach direkter (links) und indirekter Präparation (rechts) mit Ultraschallbehandlung der verdünnten Suspension. Die Beaufschlagung liegt bei 8,4 µg/cm² (links) und 4,1 µg/cm² (rechts). TEM-Aufnahmen bei 40.000facher Vergrößerung. Die Länge der Bildunterkante beträgt jeweils 2,1 µm.

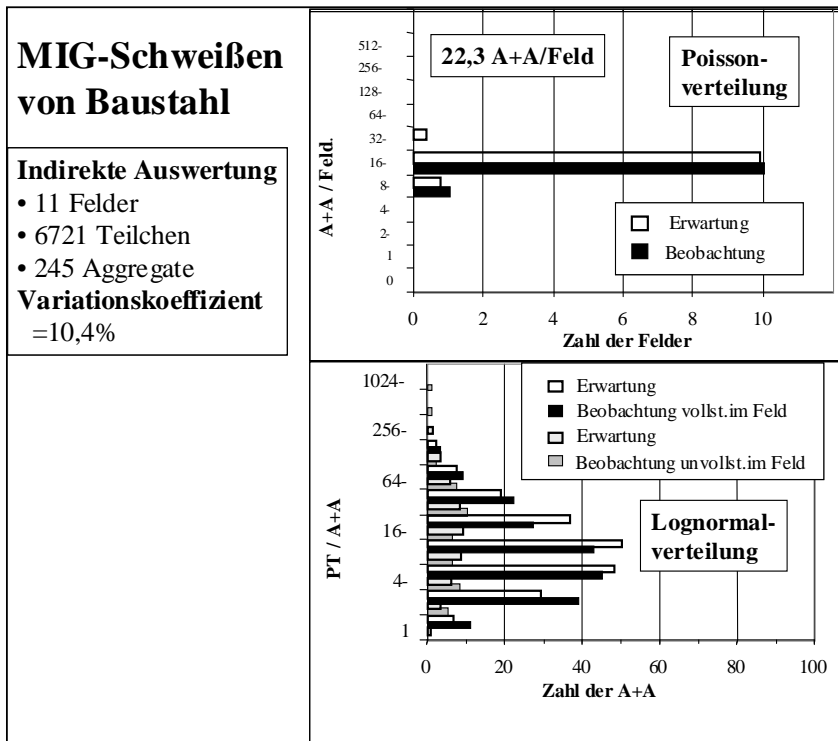


Abb. 1.5 Häufigkeitsverteilung der A+A/Feld und der PT/(A+A) auf dem nach indirekter Präparation gewonnenen Filter von Abbildung 1.4 (rechts).

1.3.3 Die Zahl der PT je A+A

Bereits die morphologische Charakterisierung der A+A der Aerosole lässt erhebliche Unterschiede erkennen. Während sich die meist kettenförmigen A+A von Schweißrauchen und von Dieselruß jeweils aus bis zu etwa 100 Primärteilchen zusammensetzen, wird für Carbon Black (Printex 90) die Zahl der Primärteilchen je A+A auf mehr als 10.000 abgeschätzt, da sich auf den beaufschlagten Filtern die Masse des Carbon Black offenbar auf wenige μm -große Teilchen konzentriert und selbst A+A mit einer Ausdehnung von mehr als 1 μm vollständig aus gleichartigen Primärteilchen eines Durchmessers von etwa 20 nm bestehen, Abb. 3.4 und 3.7 in RÖDELSPERGER et al. (2003).

Den Vergleich zwischen den Schweißrauch- und Dieselrußaerosolen von Arbeitsplatz- und Außenluftmessungen zeigt Abbildung 1.6.

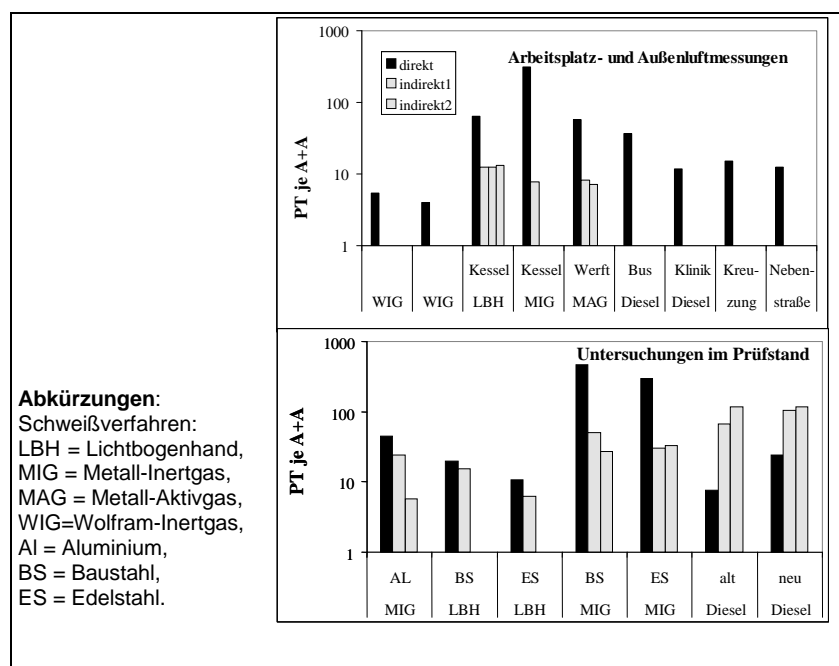


Abb. 1.6 PT je A+A von Filtern, die bei Arbeitsplatz- und Außenluftmessungen (oben) und bei Prüfstandversuchen (unten) beaufschlagt wurden nach direkter und indirekter Präparation. Dieselrußmessungen erfolgten im Prüfstand an Motoren ohne (=alt) und mit (=neu) Dieselrußfilter sowie in Wartungshallen und in der Außenluft.

So enthielt ein A+A beim Metall-Inertgas-, Aktivgas- (MIG-, MAG-) und Lichtbogenhand-(LBH)-Schweißen im Schiffs- und Kesselbau nach direkter Präparation im Mittel zwischen 57 und 310 PT, Abb. 1.6 (oben).

Nach indirekter Präparation wurden hier aber nur 7 bis 13 PT je A+A beobachtet. Für den bei der Fahrzeugwartung und im Straßenverkehr freigesetzten Dieselruß ergaben sich bereits nach direkter Präparation nur 12 bis 36 PT je A+A. Bei den luftgetragenen A+A von Dieselruß handelte es sich daher vielfach um Nanoteilchen mit ei-

nem Volumen-äquivalenten Durchmesser < 100 nm. Dies gilt auch für die beim WIG-Schweißen freigesetzten Aerosole.

Entsprechend wurden in den Prüfstandversuchen (Abb. 1.6 unten) die größten A+A mit im Mittel 460 bzw. 300 PT für das MIG-Schweißen von Bau- und Edelstahl angetroffen. Nach indirekter Präparation zerfielen auch diese bei einer Verdünnung von < 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ in zahlreiche kleinere A+A, mit 30 bis 50 PT. Umgekehrt wurden für die beiden mit Dieselruß direkt präparierten Filter im Mittel nur 8 und 24 PT je A+A angetroffen. In wässriger Suspension lagerten sich diese aber zu größeren Einheiten von 70 bis 120 PT zusammen. Neben diesem Anwachsen kleiner A+A bei 40.000facher Vergrößerung wurden bei niedrigerer Vergrößerung auch sehr viel größere A+A mit einem Durchmesser oberhalb von 1 μm beobachtet. Trotz ihrer geringen Zahl konnten diese aufgrund ihrer Größe einen erheblichen Teil der Rußmasse enthalten.

1.3.4 Weitergehende Untersuchungen an Dieselruß und Carbon Black

Des Weiteren wurde die Repräsentativität einer für den 19-Stäubeversuch von POTT und ROLLER (2003) aus den Auspuffrohren von Lastwagen gewonnenen Rußprobe durch den Vergleich mit den Dieselrußen überprüft, die bei der Wartung von Bussen und Lastwagen sowie im Straßenverkehr erfasst worden waren.

Hierzu vergleicht Abbildung 1.7 den Dieselruß aus dem 19-Stäube-Instillationsversuch (POTT und ROLLER, 2003) mit Dieselruß-Aerosolen aus den Außenluft-, Arbeitsplatz- und Prüfstanduntersuchungen, die nach direkter und indirekter Präparation ausgewertet wurden. Nach direkter Präparation werden im Prüfstand etwa 10^{12} A+A und 10 bis 20-mal mehr PT je mg beobachtet. Bei den Außenluft- und Arbeitsplatzmessungen ergeben sich niedrigere Werte, da neben dem Dieselruß auch größere Partikel anderer Herkunft vorhanden sind. An den Filtern von den Prüfstandversuchen wird beim Übergang von der direkten zur indirekten Präparation ein Rückgang jeweils etwa um den Faktor 30 für die A+A-Konzentrationen, aber nur um den Faktor 3,5 bzw. 5,8 für die PT-Konzentrationen beobachtet. Durch Ultraschallbehandlung nach Verdünnung auf $0,12$ $\mu\text{g}/\text{ml}$ reduziert sich dieser Faktor für PT auf 1,4. Dieselruß aus dem 19-Stäubeversuch weist in Suspension ähnliche A+A-Konzentrationen auf wie Dieselruß aus dem Prüfstandversuch, aber nochmals etwa um den Faktor 3 reduzierte PT-Konzentrationen. Auch hier steigen die Konzentrationen der A+A und der PT beim Absenken des Verdünnungsgrades etwas an. Die Variation der Porengröße der Kernporenfilter und die Vorbehandlung des Dieselrußes mit Toluol zeigen dagegen keinen Einfluss.

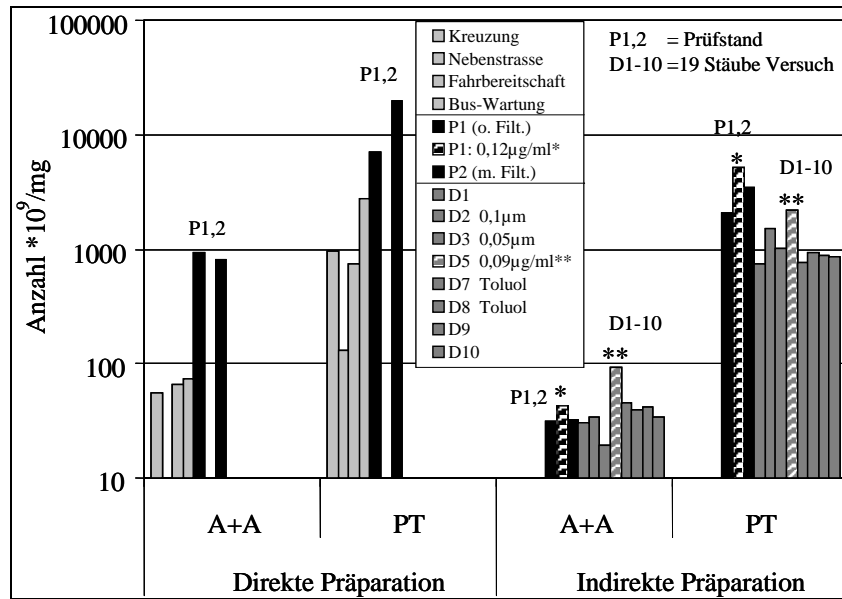


Abb. 1.7 Anzahlkonzentration der A+A und PT von Dieselruß von Prüfstand-, Außenluft- und Arbeitsplatzmessungen nach direkter Präparation im Vergleich mit A+A und PT nach indirekter Präparation für die Prüfstandmessungen und die im 19-Stäubeversuch eingesetzte Dieselrußprobe. Die Prüfstandmessungen erfolgten an Motoren ohne (P1) und mit (P2) Dieselrußfilter. Die Dieselrußprobe aus dem 19-Stäubeversuch (D1-D10) wurde sowohl originär als auch nach Extraktion organischer Bestandteile mit Toluol untersucht, außerdem wurden für die indirekte Beaufschlagung neben Kernporenfilter mit 0,2 μm Porenweite – soweit ausgewiesen – auch solche mit 0,1 μm und 0,05 μm eingesetzt sowie unterschiedliche Verdünnungsgrade bei der Ultraschallbehandlung.

1.3.5 Schlussfolgerungen aus Teil 1

- Als relevante Nanostäube am Arbeitsplatz unterscheiden sich Schweißrauche und Ruße kaum in der Größe der PT, wohl aber in deren Konzentration, der Größe der A+A, der Dichte und dem aerodynamischen Durchmesser. Carbon Black besitzt gleichzeitig die kleinsten PT und die größten A+A und lässt eine erhöhte Wirksamkeit im Tierexperiment erkennen.
- Für Rauche vom MIG- und MAG-Schweißen von Bau- und Edelstahl wird beim Übergang vom Aerosol in die wässrige Suspension eher ein Zerfall der A+A beobachtet.
- Dagegen zeigte der Prüfstandversuch für Dieselruß einen Anstieg der Größe der A+A beim Übergang in die wässrige Suspension.
- Bei der Suspension von Dieselruß können sich außerdem große A+A mit Durchmessern $> 1 \mu\text{m}$ bilden, die eine Vielzahl von PT enthalten, aber auf der kleinen abgesuchten Fläche nicht ausreichend erfasst werden.

- In Luftproben werden für Dieselruß anders als für Carbon Black derart große A+A aber nicht beobachtet. Sie bilden sich erst in der Suspension, und zwar trotz Ultraschall abhängig vom Verdünnungsgrad verstärkt bei mehr als 1 µg je ml.
- Zwischen dem Dieselruß aus dem 19-Stäubeversuch und von Luftprobenahmen in wässriger Suspension besteht kein wesentlicher Unterschied in der Größe der PT und der A+A.
- Bei intratrachealer Instillation werden allerdings Suspensionen ultrafeiner Teilchen mit Konzentrationen von > 1000 µg/ml verabreicht. Daher muss verstärkt mit der Bildung großer A+A und einer gegenüber dem Inhalationsexperiment veränderten Wirksamkeit gerechnet werden. Dies gilt zumindest für solche Proben, deren A+A wie bei Dieselruß im Aerosol eine weit geringere Größe besitzen als in der verabreichten wässrigen Suspension.
- Die relativ geringe Wirksamkeit von Dieselruß im 19-Stäubeversuch – entgegen den Erfahrungen der Umweltepidemiologie – könnte zumindest teilweise hierauf beruhen.

1.4 Projekt zur Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz, Fragestellung von Teil 2

1.4.1 Aerosole ultrafeiner Teilchen am Arbeitsplatz

Ziel war es, zunächst an konventionellen Aerosolen ultrafeiner Teilchen wie Löt- und Schweißrauchen oder Dieselruß und danach an produzierten Nanoteilchen – z. B. mit einer gezielt verminderten Neigung zur Agglomeration von Primärteilchen – vergleichende Analysen durchzuführen (RÖDELSPERGER et al., 2005b). Während des 2. Projektes mussten wir aber feststellen, dass die angestrebten Messungen im Bereich der Nanotechnik nicht zustande kamen. Außerdem fanden die von uns ermittelten Expositionsparameter der

- insgesamt in den Stäuben enthaltenen *Primärteilchen (PT)*“ und der
- *Agglomerate und Aggregate (A+A)*“ solcher Primärteilchen

weder bei den Messinstituten noch bei Wirkungsforschern und Behördenvertreter besonderes Interesse. Erstere hatten sich aufgrund vorläufiger Messempfehlungen bereits längst mit der einschlägigen Messtechnik eingedeckt und mit Partikelmessungen begonnen. Letztere kritisierten die von uns vorgeschlagene Ultraschallbehandlung der von den Filtern abgewaschenen Beaufschlagung der Luftmessungen als unphysiologisch. Die stattdessen vorgeschlagene Verwendung von Surfactant-Komponenten war daraufhin in Anlehnung an eine Veröffentlichung von MAYNARD (2002) erprobt worden, führte jedoch zu erheblichen präparativen Schwierigkeiten und war für eine quantitative Auswertung nicht geeignet. Bei dieser Sachlage bot die Reanalyse der im 19-Stäubeversuch zur krebserzeugenden Wirksamkeit von *granulären biobeständigen Stäuben (GBS)* eingesetzten Proben die Möglichkeit, die Relevanz der vorgeschlagenen Parameter zu testen.

Als Orientierungshilfe für diese Suche nach einem wirkungsrelevanten Expositionsparameter aus der Vielzahl der elektronenmikroskopisch ermittelten Parameter konnten die seit mehr als drei Jahrzehnte andauernden Anstrengungen, die kritischen Abmessungen für die krebserzeugende Wirksamkeit der biobeständigen Fasern zu finden, dienen.

1.4.2 Suche nach dem wirkungsrelevanten Expositionsparameter

Für Nanoteilchen wird nach den Empfehlungen der DFG und einiger Messinstitute die Anzahlkonzentration mit einem Diffusionsäquivalentdurchmesser < 200 nm in der Luft bestimmt. Ähnlich wie die Beschreibung der Kanzerogenität von Fasern nach der WHO-Definition ist auch diese Empfehlung anhand von Wirkungsuntersuchungen zu prüfen. Hierzu sollte die elektronenmikroskopische Reanalyse 16 feiner und ultrafeiner *"granuläre biobeständige Stäube ohne wesentliche spezifische Toxizität"* (GBS) erfolgen, die an der Ratte auf ihre Kanzerogenität getestet worden waren (POTT und ROLLER, 2003; Roller und Pott, 2005). Ziel war es, einen wirkungsrelevanten Expositionsparameter zu finden. Als Wirkungsdaten dienen die für 16 GBS in 37 Dosisgruppen aufgrund der makroskopischen und der histologischen Tumordiagnose veröffentlichten Tumorhäufigkeiten bei Ratten nach intratrachealer Instillation.

2 Material und Methode

2.1 Arbeitsplatzmessungen

2.1.1 Zielsetzung

Ziel der Arbeitsplatzmessungen ist es, die Massenkonzentrationen des E-Staubes (bzw. des A-, T- und E-Staubes mit dem Respicon) und mit dem CPC die Teilchenkonzentrationen so zu gewinnen, dass sie für die Exposition des Beschäftigten als möglichst repräsentativ gelten kann und diese mit den Ergebnissen elektronenmikroskopischer Auswertungen an gleichzeitig beaufschlagten Filtern verglichen werden können. Bei dieser TEM-Auswertung ist die Vergleichbarkeit mit der für die Reanalyse des 19-Stäubeversuchs verwendeten Methode erwünscht.

2.1.2 Probenahme

2.1.2.1 Halbstationäre Probenahme am Ort der registrierenden Messung

Aufgabe der Messungen ist es, arbeitsplatztypische Expositionen sowohl mit dem CPC als auch mit dem Respicon und durch Probenahmen auf Kernporenfiltern nebeneinander gleichzeitig so zu erfassen, dass diese Ergebnisse miteinander verglichen werden können. Bereits wegen der Größe des CPC und der im Allgemeinen bestehenden Notwendigkeit einen Verdünner vorzuschalten, kann dieses nicht an der Person verwendet werden. Hinzu kommt, dass es sich zwischenzeitlich als nützlich erwiesen hat, auch die registrierende Messung der Konzentrationen der einatembaren, der thoraxgängigen und der alveolengängigen E-, T- und A-Fraktion mit dem Respicon in den Vergleich mit einzubeziehen. So ist es mit dem Respicon prinzipiell möglich, aus dem Vergleich der simultan gemessenen A-, T-, und E-Staubkonzentration zeitlich begrenzte Beimischungen gröberer Partikel aus anderen Quellen zu erkennen und Hinweise auf das Agglomerationsverhalten ultrafeiner Aerosole zu gewinnen.

Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit mit der persönlichen Exposition wurden zwei E-Staubprobenahmen auf Kernporenfiltern nebeneinander durchgeführt, und zwar zum einen stationär am Ort der CPC- und der Respiconmessung und zum anderen personenbezogen am Beschäftigten. Diese E-Staubprobenahmen auf Kernporenfiltern über ca. eine Stunde dienen zunächst der Bestimmung der Massenkonzentration. Die elektronenmikroskopische Auswertung dieser Filter kann wegen der starken Filterbelegung im Allgemeinen allerdings nur nach indirekter Präparation erfolgen. Daher werden auch kurzzeitige Probenahmen über 1 bis 2 Minuten mit offenem Filterhalter personenbezogen oder ebenfalls am Ort der stationären Probenahme durchgeführt, die auch nach direkter Präparation elektronenmikroskopisch ausgewertet werden können. Sie dienen dazu, die mit dem CPC gemessene Teilchenkonzentration anhand von Kurzzeitwerten zu verifizieren und darüber hinaus auch die Größenverteilung der luftgetragenen A+A am Arbeitsplatz abzuschätzen.

Zur Begleitung ortsveränderlicher Arbeiten wurden Verdünner und CPC, Respicon und E-Staubsammler zusammen mit Stromzufuhr und Schlauchmaterial auf einen

kleinen Messwagen platziert, wobei alle Probenahmeköpfe unmittelbar beieinander an ein bewegliches Gestänge montiert waren, Abb. 2.1.

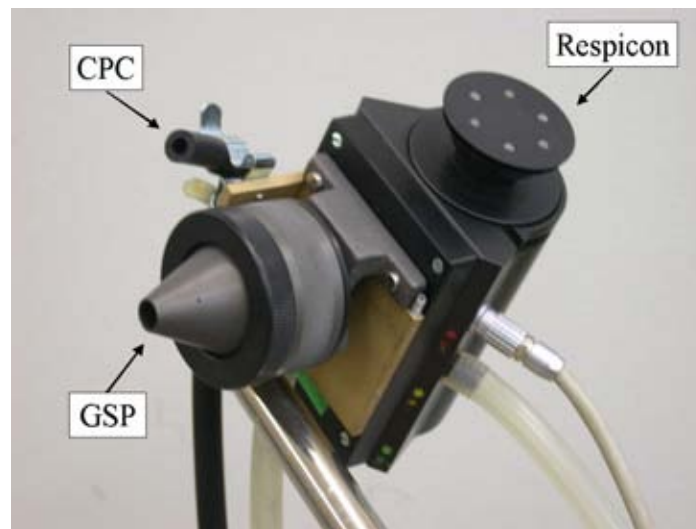


Abb. 2.1 Montage der Probenahmeköpfe für die halbstationäre Probenahme.

2.1.2.2 Probenahme an dem Beschäftigten

Um die Exposition des Beschäftigten selbst zu erfassen, ohne diesen übermäßig beim Arbeiten zu behindern, wurde an ihm lediglich eine personenbezogene E-Staubmessung durchgeführt. Diese erlaubt es, die personenbezogene E-Staubkonzentration mit den Ergebnissen der stationären E-Staubmessungen zu vergleichen, die zusammen mit der CPC-Messung durchgeführt werden.

2.1.2.3 Durchführung der registrierenden Messungen

Zur Synchronisation der beiden registrierenden Messgeräte und zur Zuordnung ihrer Ergebnisse zu dem Arbeitsablauf dient ein MP3-Player, mit dem ein Audio-Protokoll der Probenahme aufgenommen wurde. Hierbei konnte die Zeitabhängigkeit des Schallpegels in einer Graphik im Vergleich mit den Konzentrationsverläufen der registrierenden Messungen dargestellt werden. Charakteristische Schallereignisse, wie das Anlassen eines Fahrzeuges oder ein Schweißvorgang, waren dabei zu erkennen. Außerdem konnte an diesen Schallpegelkurven gezielt auch die gesprochene Information abgehört werden.

2.1.3 **Präparation der beaufschlagten Filter**

2.1.3.1 Direkte und indirekte Präparation

Für die elektronenmikroskopischen Auswertungen standen zunächst schwach beaufschlagte Filter zur Verfügung. Hierzu wurde speziell bei den Schweißarbeiten die Probenahmedauer auf bis zu eine Minute und der Luftdurchsatz auf bis zu einen Liter abgesenkt. Nach Fixierung der Belegung durch Kohlebedampfung und Auflösen des Filtermaterials entstand hieraus „direkt“ ein Transmissionspräparat. Dagegen waren Filter, die bei Schweißarbeiten über etwa 1 Stunde stark beaufschlagt wurden, nicht

direkt auswertbar. Deren Belegung mit einatembarem Staub wurde durch Abspülen unter Ultraschalleinwirkung in wässrige Suspension überführt, Abb. 2.2.

Teile dieser Suspensionen wurden auf Konzentrationen zwischen etwa 0,1 und 6 µg/ml verdünnt und einer weiteren Ultraschallbehandlung über 60 Minuten unterzogen. Aus dieser Suspension wurde dann unmittelbar ein Kernporenfilter einer Porenweite von 0,1 µm „indirekt“ z. B. mit 1/600 der ursprünglichen Belegung optimal beaufschlagt.

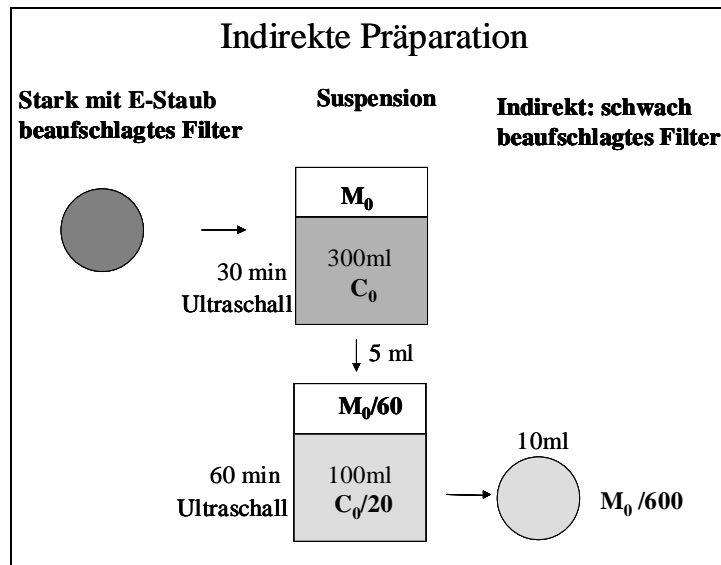


Abb. 2.2 Prinzip der direkten und indirekten Präparation und Auswertung. Berechnung der Teilchenkonzentration. Die abgewaschene Masse M_0 von dem direkt beaufschlagten Filter kommt anteilig entsprechend dem Aliquot der Waschflüssigkeit bei der Verdünnung und der indirekten Beaufschlagung zur Geltung. Abkürzung: E-Staub = einatembarer Staub.

2.1.3.2 Herstellung von Präparaten für die Elektronenmikroskopie

Für die REM-Analyse waren die Filter für Luftprobenahmen in der Regel zur Hälfte in einer Sputteranlage mit Gold beschichtet. Zur direkten Auswertung konnte dann dieser Teil des Filters unmittelbar im REM untersucht werden. Für die TEM-Auswertung wurde die nicht mit Gold beschichtete Hälfte bzw. nach indirekter Präparation das aus der Suspension beaufschlagte Kernporenfilter mit Kohle bedampft und ein Stanzling aus dem Filter auf ein TEM-Netz montiert. In einem Jaffe washer wurde das Filtermaterial mit Chloroformdampf aufgelöst, so dass ein Transmissionspräparat mit der in die Kohlenstoffschicht eingebetteten Beaufschlagung entstand. Die standardisierte Auswertung erfolgte bei 40.000facher Vergrößerung im TEM für jeweils bis zu 25 Gesichtsfelder.

2.1.4 Auswertung der Filterproben

2.1.4.1 Gravimetrie

Die Wägungen beaufschlagter und unbeaufschlagter Filter erfolgte zusammen mit Referenzfiltern mit einer Mettlerwaage ME30. Hierbei wurde die elektrische Aufladung der Filter seit 2001 durch einen kurzen Aufenthalt oberhalb der Funkenstrecke eines Teslatrafos neutralisiert. Seit 2002 wurde dann ein Entionierer Typ EN SLLC der Firma Haug zur Beseitigung der elektrischen Aufladung der Filter im Eingabebereich der Waage eingesetzt. Als Nachweisgrenze für die Ermittlung der Beaufschlagung sowohl der Kernporenfilter als auch der im Respicon eingesetzten Teflonfilter wird pauschal ein Wert von 20 µg angenommen, vgl. Abschnitt Null- und Endmessungen der Referenzfilter sowie RÖDELSPERGER et al. (2003), Abschnitt 2.5.

2.1.4.2 Standardisierte Auswertung bei 40.000facher Vergrößerung

Die im ersten Teil des Projektes vorgestellte standardisierte Auswertung bei 40.000-facher Vergrößerung ist in Abschnitt 1.3 sowie bei RÖDELSPERGER et al. (2003) in Abschnitt 2.4.2 beschrieben.

Die Teilchenzählung erfolgte demnach bei 40.000facher Vergrößerung an jeweils 10 bis 25 Gesichtsfeldern der Größe von 2,1 µm x 3,7 µm. Hierbei wird in einer Urliste für jedes A+A unter der Angabe der Feldnummer eine Zeile angelegt. Die in einem A+A enthaltenen PT werden in dieser Zeile in eine von zunächst 4 – inzwischen 7 – Größenklassen eingeordnet. Außerdem wird angegeben, ob das A+A sich vollständig oder unvollständig innerhalb des Feldes befindet. Ein einzelnes PT wird hierbei als „Ein-Teilchen-A+A“ dokumentiert. Bei stark belegten Filtern erfolgt die eigentliche Auszählung nicht im Online-Betrieb, sondern auf einer digitalen Aufnahme. Mit den Angaben dieser Urliste sowie den Informationen zur Probenahme und zur direkten oder indirekten Präparation wird in einem *Excel-Formular* bei gegebener Massenkonzentration die A+A- und PT-Konzentration je m³ Luft und je mg E-Staub bestimmt, sowie der mittlere PT-Durchmesser gewichtet nach Anzahl, Oberfläche und Volumen der als kugelförmig angenommenen PT. Hieraus ergibt sich auch die Oberflächen- und Massenkonzentration und die Größe der A+A.

Das Formular wurde inzwischen durch Angaben zum Prozentanteil der PT ergänzt, die in A+A mit einem Äquivalentdurchmesser < 100 nm angetroffen wurden, Abb. 2.3.

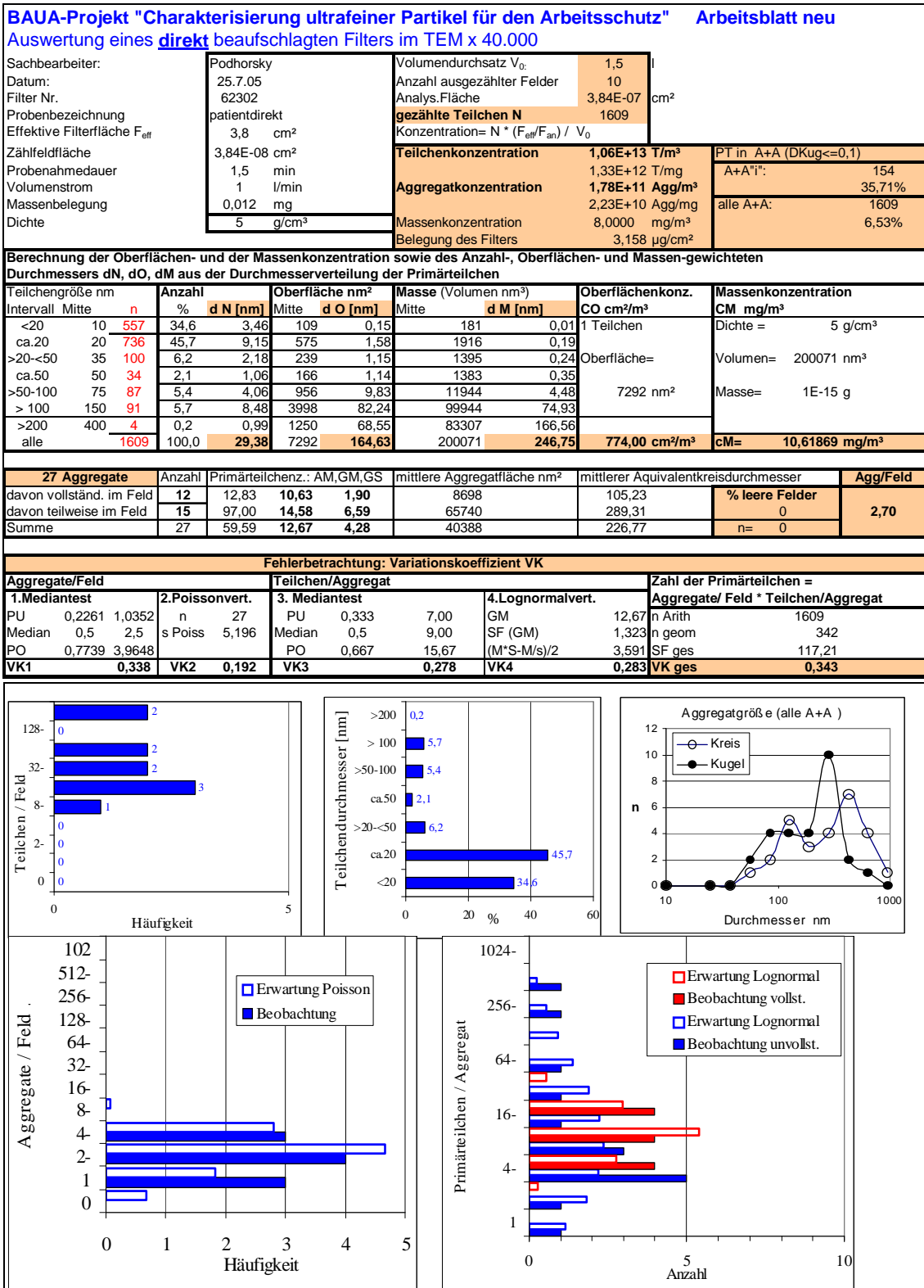


Abb. 2.3 Standardisierte Auswertung bei 40.000facher Vergrößerung. Weitere Erläuterungen finden sich bei RÖDELSPERGER et al. (2003) in Abschnitt 2.4.2. Zur nachfolgenden Änderung bei der Klassierung der Primärteilchendurchmesser sei außerdem auf Abschnitt 3.6.1 verwiesen. Für die Erfassung des PT-Durchmessers ist die Zahl der Durchmesserklassen gegenüber den früheren Auswertungen von 4 auf 7 erhöht.

Diese A+A können noch als ultrafeine Teilchen angesehen werden. Der Äquivalentdurchmesser eines A+A wurde aus dem Gesamtvolumen aller in ihm enthaltenen PT unter der Annahme einer Kugelform für dieses Volumen ermittelt. Auch die Größenverteilung der A+A wurde angegeben und zwar für diesen äquivalenten Kugeldurchmesser und zusätzlich für den größeren äquivalenten Kreisdurchmesser, der entsprechend für die Gesamtfläche aller PT definiert wurde. A+A fanden allerdings nur mit dem Anteil Berücksichtigung, mit dem sie in dem Gesichtsfeld der Größe von $2,1 \mu\text{m} \times 3,7 \mu\text{m}$ bei 40.000facher Vergrößerung enthalten waren. Hierdurch ist eine Unterschätzung ihrer Größe zu erwarten. A+A, die vollständig innerhalb des Gesichtsfeldes lagen und damit in ihrer vollen Größe erfasst werden konnten, sind daher zum Vergleich gesondert ausgewiesen. Auch für diese muss jedoch davon ausgegangen werden, dass sie mit zunehmender Größe nur mit abnehmender Wahrscheinlichkeit als vollständig innerhalb des Gesichtsfeldes liegend erfasst werden konnten. Dieser Fehler kann jedoch näherungsweise abgeschätzt werden: Ein A+A mit einem Durchmesser $D = 500 \text{ nm}$ wird noch vollständig erfasst, wenn sich sein Schwerpunkt in einem Abstand von mindestens $D/2 = 250 \text{ nm}$ vom Rand des Gesichtsfeldes entfernt befindet. Es werden demnach alle A+A mit diesem Durchmesser erfasst, die sich mit ihrem Schwerpunkt in diesem inneren Rechteck einer Kantenlänge von 500 nm befinden. Eine Übersicht zu der hierdurch in Abhängigkeit von der A+A-Größe entstehenden Erfassungswahrscheinlichkeit gibt Tabelle 2.1.

Tab. 2.1 Erfassungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Größe der A+A, wenn diese nur bei vollständiger Lage im Feld Berücksichtigung finden.

A+A-Größe	Zählung x 40000 Zählfeldgröße a x b = F			Erfassungswahrscheinlichkeit
	2,1	1,8	3,78	
1	1,6	1,3	2,08	55%
0,9	1,65	1,35	2,23	59%
0,8	1,7	1,4	2,38	63%
0,7	1,75	1,45	2,54	67%
0,6	1,8	1,5	2,70	71%
0,5	1,85	1,55	2,87	76%
0,4	1,9	1,6	3,04	80%
0,3	1,95	1,65	3,22	85%
0,2	2	1,7	3,40	90%
0,1	2,05	1,75	3,59	95%
0,05	2,075	1,775	3,68	97%
0,02	2,09	1,79	3,74	99%

Angaben zur Zählfeldgröße in μm

2.1.4.3 Änderung der Erfassung der Primärteilchengröße

Um bei der Erfassung der Größe der Primärteilchen und der A+A die vorhandene Information besser auszunutzen, wurde außerdem die Zahl der Stufen bei der Klassierung der Primärteilchengröße in dem Excel-Auswerteprogramm von 4 auf 7 erhöht, Abb. 2.3 und 2.4.

Um die Vergleichbarkeit mit den bisherigen Auswertungen mit nur 4 Klassen für den PT-Durchmesser in der Urliste zu gewährleisten, wurden Prozeduren zur Umwandlung sowohl der neuen Urliste in die alte als auch der alten in die neue entwickelt. Die Umwandlung alt-neu-alt und umgekehrt erlaubt es außerdem, die Auswirkungen dieser Änderungen und die Funktion der Auswertprogramme auf einfache Weise zu überprüfen. Sie wirken sich nicht auf die Konzentrationsangaben aus, sondern nur auf die Größe der PT und der A+A.

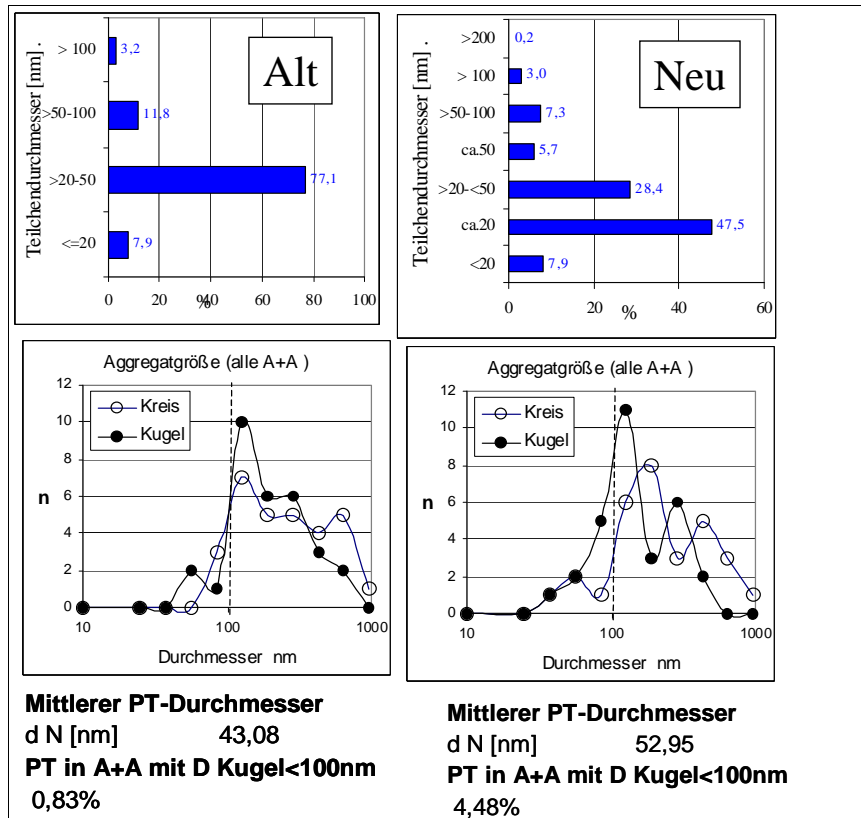


Abb. 2.4 Vergleich der alten 4-stufigen und der neuen 7-stufigen Klassierung der PT-Größe. Alle PT wurden beim Laserschweißen sowohl in die 4 alten als auch in die 7 neuen Klassen eingeordnet. Oben: Durchmesser der PT. Mitte: Äquivalentdurchmesser der Kreisfläche bzw. des Kugelvolumens eines A+A, das sich rechnerisch aus der Fläche bzw. dem Volumen der in dem A+A enthaltenen PT ergibt. Unten: Mittlerer PT-Durchmesser und %-Anteil der PT, die in A+A mit einem Kugeläquivalentdurchmesser < 100 nm enthalten sind.

2.1.5 Registrierende Messung am Arbeitsplatz und in der Umwelt

2.1.5.1 Das Respicon TM der Firma Hund

Das Respicon TM der Firma Helmut Hund GmbH Wetzlar erlaubt es, die Massenkonzentration des E-, des T- und des A-Staubes aus der Beaufschlagung dreier zugeordneter Teflonfilter zu bestimmen und während dieser Probenahme durch Streulichtmessungen auch die Konzentrationsverläufe dieser 3 Fraktionen zu registrieren. Die 3 optischen Messkammern zur Streulichtmessung werden mit Infrarot-Lasern

einer Wellenlänge von 780 nm bei 5 mW betrieben. Die Nachweisgrenze für DEHS-Partikel 1 μm (Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat) ergibt sich bei 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die beiden virtuellen Impaktoren führen zu einer Anreicherung der T- und der E-Fraktion und gleichen so die Unterschiede im Streulichtverhalten der 3 Staubfraktionen annähernd aus. Die Kalibrierung der Streulichtmessungen ist zunächst mit Standardwerten von

20 mV/mg/m³ für den A-Staub
 18 mV/mg/m³ für den T-Staub
 13 mV/mg/m³ für den E-Staub

vorgegeben. Diese Werte können jedoch durch eine Kalibrierung anhand der Massenkonzentrationsbestimmung aus der Beaufschlagung der zugehörigen drei Filter ersetzt werden. Beispiele von Kalibrierkonstanten einiger wichtiger Aerosole finden sich bei KOCH et al. (1997). Bei einer für die Beaufschlagung des Filters angenommenen Nachweisgrenze von ca. 20 μg wird die Nachweisgrenze der Streulichtmessung von 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erst bei einer für den A-, T- und E-Staub unterschiedlichen Probenahmedauer von 2,5, 20 und 60 Stunden erreicht. Windkanalexperimente von THORPE (2006) mit 6 Prüfaerosolen zeigen für das Respicon bei der Streulichtmessung des E-Staubes ein Absinken der Kalibrierkonstanten mit dem massenmedianen aerodynamischen Durchmesser (MMAD) von 11,3 mV/mg/m³ bei 7 μm auf 1,42 mV/mg/m³ bei 63 μm . Hierbei unterschätzt die gravimetrische Massenbestimmung mit dem Respicon das mit dem IOM-Sammler gewonnene Ergebnis zunehmend mit dem MMAD um bis zu 30 %.

2.1.5.2 Der Kondensationskernzähler der Firma TSI

Der Kondensationskernzähler (Condensation Particle Counter: CPC) Modell 3007 der Firma TSI erlaubt es 1 bis 100.000 bzw. im Modus „Absolutdruck“ bis 500.000 Teilchen/cm³ – sowohl fest als auch flüssig – in einem Größenbereich von 0,01 bis > 1 μm zu registrieren. Da am Arbeitsplatz weit höhere Konzentrationen von mehr als 10.000.000 Teilchen/cm³ auftreten können, ist in der Regel der Betrieb zusammen mit einem Verdünnner erforderlich. Von uns verwendet wurde das dynamische Verdünnungssystem DDS 560 der Topas GmbH, Dresden, das für den Probenstrom von 700 cm³/min die Einstellung von Verdünnungsfaktoren zwischen 1:8 und 1:305 ermöglicht. Zwar erfasst der Kondensationskernzähler auch Teilchen $D \geq 100$ nm, bei nebeneinander bestimmten Massen- und Teilchenkonzentrationen kann jedoch nach Tabelle 2.2 bei bekannter Dichte der massengewichtete mittlere Teilchendurchmesser (MGM) und bestimmt damit auch der numerische Anteil ultrafeiner Teilchen $D < 100$ nm abgeschätzt werden, vgl. Abb. 2.5.

So würde nach Tabelle 2.2 eine Konzentration von 5.000 Teilchen/cm³ bei einer Massenkonzentration von 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Rußteilchen einem MGM-Durchmesser von 288 nm entsprechen. Hierzu zeigt Abbildung 2.5 (oben) eine logarithmisch normale Häufigkeitsverteilung mit $GM = 80$ nm und $GS = 1,8$, für die sich der $MGM = 198$ nm ergibt. Die Verteilung, die einen Anteil von 65 % ultrafeinen Teilchen enthält, stimmt weitgehend mit derjenigen überein, die von RÖDELSPERGER et al. (2005b, Abb. 3.5) für Dieselruß im Prüfstandversuch gemessen wurde. Entsprechend zeigt Abbildung 2.5 (unten) eine Häufigkeitsverteilung mit $GM = 27,5$ nm und $GS = 1,8$, für die sich bei einem MGM von 99,5 nm ein Anteil von 98,6 % ultrafeinen Teilchen mit $D < 100$ nm ergibt. Eine Lognormalverteilung mit einem solchen Maximum der An-

zahldichte bei etwa 20 nm wird z. B. von WICHMANN (2003) für die Außenluft beschrieben. Dabei wird der %-Anteil der ultrafeinen Teilchen unter der Annahme einer Lognormalverteilung weitgehend durch die Vorgabe des MGM bestimmt. So würde eine Häufigkeitsverteilung mit $GM = 13,5$ nm und $GS = 2,5$, ebenfalls $MGM = 100$ nm bei einem unveränderten Anteil von 98,6 % ultrafeinen Teilchen mit $D < 100$ nm ergeben. Für die in der Tabelle markierten Bereiche des MGM-Durchmessers ≤ 288 nm bzw. ≤ 98 nm und die zugehörigen Kombinationen von Massen- und Anzahlkonzentrationen kann somit einerseits mit einem überwiegenden bzw. andererseits sogar fast ausschließlichen Anteil ultrafeiner Teilchen an dem Zählergebnis gerechnet werden.

Tab. 2.2 Mittlerer massengewichteter Teilchendurchmesser in Abhängigkeit von der E-Staubmassen- und der CPC-Teilchenkonzentration bei einer Dichte 2 g/cm^3 , die etwa der Dichte von Rußteilchen entspricht.

CPC-Konzentration Teilchen/cm ³	E-Staubmassenkonzentration $\mu\text{g/m}^3$									
	10	20	50	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
	Mittlerer massengewichteter MGM-Teilchendurchmesser (nm)									
1.000	212	267	363	457	576	782	985	1241	1684	2122
2.000	168	212	288	363	457	620	782	985	1337	1684
5.000	124	156	212	267	337	457	576	726	985	1241
10.000	98	124	168	212	267	363	457	576	782	985
20.000	78	98	134	168	212	288	363	457	620	782
50.000	58	73	98	124	156	212	267	337	457	576
100.000	46	58	78	98	124	168	212	267	363	457
200.000	36	46	62	78	98	134	168	212	288	363
500.000	27	34	46	58	73	98	124	156	212	267
1.000.000	21	27	36	46	58	78	98	124	168	212
2.000.000	17	21	29	36	46	62	78	98	134	168
5.000.000	12	16	21	27	34	46	58	73	98	124
10.000.000	10	12	17	21	27	36	46	58	78	98
20.000.000	8	10	13	17	21	29	36	46	62	78
50.000.000	6	7	10	12	16	21	27	34	46	58

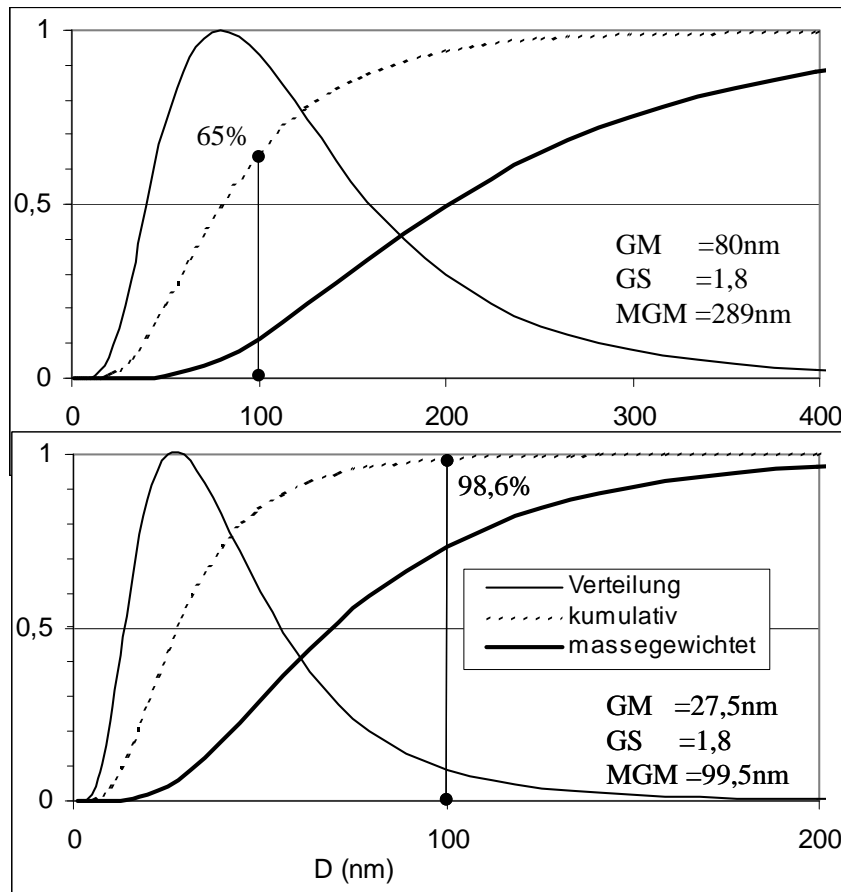


Abb. 2.5 Beispiel logarithmisch normaler Häufigkeitsverteilungen für Geometrische Mittelwerte und Standardabweichungen von $GM = 80 \text{ nm}$ und $GS = 1,8$ (oben) und $GM = 27,5 \text{ nm}$ und $GS = 1,8$ (unten). Neben der Verteilungskurve ist auch die kumulative Häufigkeit sowohl anzahl- als auch massengewichtet angegeben. Der massengewichtete Mittelwert D_{MMg} liegt bei 298 nm (oben) und $99,5 \text{ nm}$ (unten), vgl. Tab. 2.2.

2.2 Die Untersuchung von Materialproben

2.2.1 Die 16 GBS aus dem 19-Stäubeversuch

Ziel war es zu prüfen, inwieweit die elektronenmikroskopisch bei Arbeitsplatzmessungen bestimmbar Parameter als wirkungsrelevante Expositionsparameter eingesetzt werden können. Hierzu wurden die Originalproben des 19-Stäubeversuchs von POTT und ROLLER verwendet, Tab. 2.3.

Als Wirkungsdaten dienten die in 37 Dosisgruppen aufgeteilten 16 Proben, deren Zuordnung aufgrund der veröffentlichten Tumorzahlfrequenz, die bei Ratten nach intratrachealer Instillation beobachtet wurden, erfolgte (POTT und ROLLER, 2003). Bei diesen 16 Proben handelte es sich um granuläre biobeständige Stäube ohne bekannte wesentliche spezifische Toxizität (GBS), die zum Teil als „ultrafeine“ und zum Teil als große und kleine „feine“ Partikel eingestuft wurden. Bei den 3 durch die GBS-Definition nicht erfassten Proben handelte es sich um eine Quarzprobe (DQ12), um

eine hydrophobierte ultrafeine TiO_2 -Probe, bei der überraschend eine starke akute Toxizität beobachtet wurde, sowie um ultrafeines amorphes pyrogenes SiO_2 , das einerseits akute Toxizität und andererseits nur eine geringe Biobeständigkeit aufweist. Proben von den 19 Stäuben waren uns von Herrn Dr. Wardenbach, BAuA Dortmund, übersandt worden. Weitere Untersuchungen waren an einer aus dem 19-Stäubeversuch von Herrn Pott vorab übersandten Dieselrußprobe und an einer bereits im ersten Teil des Projektes verwendeten Probe von Carbon Black (Printex 90 von Degussa) erfolgt. Printex 90 war auch im 19-Stäubeversuch als Furnaceruß eingesetzt worden.

Tab. 2.3 Die Proben des 19-Stäubeversuchs. Zusammenstellung aus Tabelle 1 bei POTT und ROLLER (2003). Zunächst aufgelistet sind die 16 GBS. Diese sind nach der von POTT und ROLLER gewählten Klassierung in ultrafeine (UF) sowie kleine und große feine Stäube (F klein, F groß) geordnet.

Probe	Größen- klasse	Dichte g/ml	spez. Oberfläche BET m ² /g	Mittlerer Durch- messer *) µm
1. Al ₂ O ₃	UF	2,9	124	0,013
2. Al-silikat	UF	2,1	63	0,015
3. TiO ₂	UF	3,8	52	0,025
4. Furnaceruß P90	UF	1,85	337	0,014
5. Dieselruß-nativ	F (klein)	1,85	13	0,2
6. Flammruß 101	F (klein)	1,85	18	0,095
7. TiO ₂	F (klein)	3,9	10	0,2
8. Lungenstaub	F (klein)	2	12	0,2
9. ZrO ₂	F (groß)	5,85	4,4	4
10. Toner (org.)	F (groß)	1,2	3,6	3,5
11. Magerkohle	F (groß)	1,4	4,1	4
12. Fettkohle	F (groß)	1,8	6,4	3,4
13. Gasfl.Kohle	F (groß)	2,2	10,9	2,4
14. Gestein	F (groß)	2,4	17,6	2,3
15. Kaolin	F (groß)	2,5	19	2
16. unt.Fettkohle	F (groß)	1,4	9,9	1,8
17. TiO ₂ Hydrophob	UF	3,8	33	0,02
18. Amorphe SiO ₂	UF	2,2	210	0,014
19. Quarz DQ12	F (groß)	2,6	8,8	1,1

*) unterschiedliche Bestimmungsmethoden

2.2.2 Weitere Materialproben

Als weitere Materialproben wurden untersucht

- Ablagerungen aus einem Vakuumtank zur Erprobung von Ionentriebwerken für die Raumfahrt,
- Tonerstaub aus der Kartusche eines Kopierers,
- ein handelsüblicher Lackverbesserer und
- TiO_2 -Proben mit einer speziellen Oberflächenbehandlung zur Reduktion der Aggregation des Max-Planck-Instituts, Potsdam,
- Carbon Nanotubes der Fraunhofer TEG Stuttgart.

2.2.3 Präparation

2.2.3.1 Optimierung der Präparationsmethoden zur Partikeldesagglomeration

Alle 16 GBS wurden ebenso wie die anderen Materialproben bei Ultraschalleinwirkung (im Bad, 0,2 W/ml über 1 h) bei einer Konzentration $\leq 1 \mu\text{g/ml}$ in eine wässrige Suspension überführt. Als Hilfsmittel für die Dispersion wurde ebenso wie bei der Verabreichung im Tierexperiment Tween 80 verwendet. Aus dieser Suspension wurden dann Kernporenfilter (0,2 μm Porenweite) beaufschlagt und Transmissionspräparate für die Analyse hergestellt, vgl. Abschnitt 2.1.3. Zum Vergleich wurden die 4 *ultrafeinen GBS-UF* sowie Dieselruß in einer weiteren Präparation zusätzlich mit einem Ultraschallstab (20 min, $> 1 \text{ Watt/ml}$) behandelt. Weiterhin wurden bei speziellen ultrafeinen Partikeln auch Tropfen der Suspension ($\leq 20 \mu\text{l}$) auf ein mit einem Kohlefilm versehenen TEM-Netzchen aufgebracht, das nach Verdunsten der Flüssigkeit unmittelbar untersucht werden konnte, ohne dass eine Filtration mit Filtern erforderlich war, deren Poren für PT als durchlässig anzunehmen waren.

In Teil 1 des Projektes war eine eingewogene Substanzmenge oder die abgespülte Belegung eines am Arbeitsplatz oder im Prüfstand beaufschlagten Filters für die indirekte Präparation ausschließlich mit Hilfe eines Ultraschallbades in Suspension gebracht worden. Bei einem zulässigen Füllstand zwischen 500 und 2000 ml wurde hierbei auf den Inhalt eines in dieses Bad eingebrachten Gefäßes eine Leistung von etwa 0,1 bis maximal 0,3 Watt pro ml (bei minimalem Füllstand) übertragen, die nur überschlägig durch Temperaturmessungen bestimmt werden konnte.

Untersuchungen zur Desagglomeration von Nanopartikeln mit Ultraschall von POHL et al. (2004) lassen einen stufenförmigen Prozessverlauf erkennen, der an speziell vorbehandelten Proben von ultrafeinem pyrogenen SiO_2 (Aerosil) bis zu einer Korngröße von etwa 10 μm zu einer relativ langsamen Abnahme der Korngröße führt. Unterhalb dieser Grenze kommt es dagegen zu einer relativ raschen Abnahme, die sich allerdings unterhalb von etwa 0,2 μm wieder deutlich verlangsamt. Erforderlich ist zunächst eine Mindestleistungsdichte, aus der sich zusammen mit der Einwirkungsdauer die Energiedichte ergibt. Typischerweise werden Leistungsdichten zwischen 1,5 und 3 Watt pro ml bei einer Einwirkungsdauer von bis zu 30 Minuten verwendet. Derartige Leistungsdichten werden nur mit einem Ultraschallstab, d. h. einer Sonotrode erreicht, die mit ihrer den Ultraschall abstrahlenden Spitze in eine Vorlage von wenigen Millilitern Flüssigkeit eingetaucht wird.

Zur Überprüfung der Auswirkungen einer Ultraschallbehandlung mit der Sonotrode wurden Teile der zunächst mit den 4 ultrafeinen GBS-Proben, mit Dieselruß und amorphem SiO_2 im Ultraschallbad erzeugten Suspensionen zusätzlich mit einer Sonotrode bestrahlt. Als Hilfsmittel zur Dispergierung in destilliertem Wasser diente das auch im 19-Stäubeversuch verwendete Tween 80.

Andererseits lässt eine Untersuchung von MAYNARD (2002) mit ultrafeinem TiO_2 erwarten, dass destilliertes Wasser, das mit der Surfactantkomponente DPPC versetzt ist, bereits ohne weitere Ultraschallbehandlung zur Desagglomeration führt. Da dieses Modell eine realistischere Simulation der Desagglomeration in der Lunge erlauben sollte als die Ultraschallbehandlung, wurde auch eine entsprechende Ver-

suchsreihe zur Erprobung der Wirksamkeit des DPPC für die Desagglomeration zunächst von TiO_2 und Aerosil begonnen.

2.2.3.2 Zusätzliche Ultraschallbehandlung mit der Sonotrode

Eine zuverlässige Bestimmung der von der Sonotrode in die Flüssigkeitsvorlage abgegebenen Leistungsdichte mit Kontrolle der Wärmeverluste ist nur mit Durchflusszellen möglich, die eine kalorimetrische Messung im stationären Zustand erlauben. Stattdessen wurde unter den bei Vorversuchen gewählten Ultraschallbedingungen (50 % des Maximalwertes der Sonotrodenleistung) durch eine einfache Temperaturmessung an der Vorlage abgeschätzt, dass mindestens eine Leistungsdichte von etwa 1,2 Watt/ml in einem Vorlagevolumen von 5 ml deponiert werden kann. Offenbar wird dieser Wert durch die fehlende Kontrolle der Wärmeverluste zu niedrig geschätzt. Wegen der unter diesen Bedingungen beobachteten starken Bildung von Kavitationsbläschen, die eine Dämpfung des Ultraschalls in der Kavitationszone bewirken, kann vom Erreichen des erforderlichen Mindestleistungseintrags im Bereich von 1,5 Watt/ml ausgegangen werden.

Zur Überprüfung der Wirksamkeit dieser zusätzlichen Behandlung mit der Sonotrode wurden an den 6 Proben aus dem 19-Stäubeversuch jeweils 4 Präparationen miteinander verglichen. Hierzu wurden aus der im Bad erzeugten Suspension die Kernporfilter zum einen ohne weitere Ultraschallbehandlung beaufschlagt und zum anderen bei einer zusätzlichen Behandlung eines Aliquots von jeweils 5 ml mit der Sonotrode über 1,5, 10 und 20 Minuten.

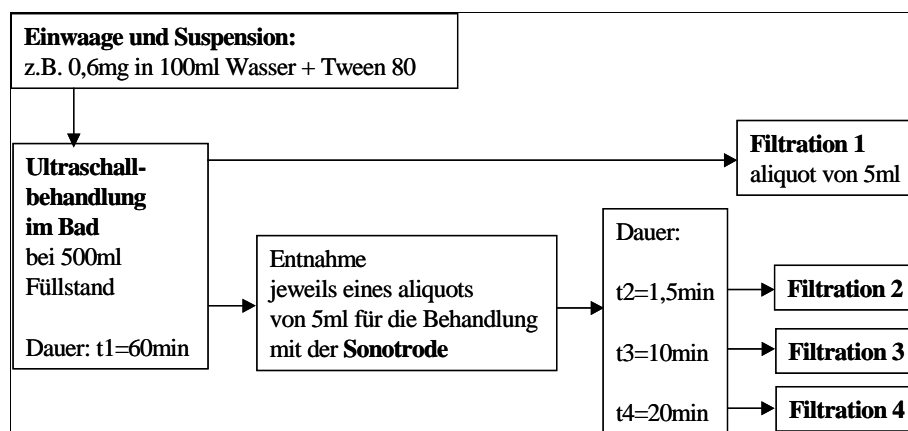


Abb. 2.6 Präparationen zur Optimierung der Intensität der Ultraschallbehandlung und des Verdünnungsgrades. Der Masseverlust durch 20 min Ultraschallstabbehandlung wurde an der Suspension mit Aerosil zu 0,5 % bestimmt.

2.2.3.3 Desagglomerationsversuche mit DPPC

Entsprechend einer Vorgabe von MAYNARD (2002) wurde die Surfactantkomponente DPPC unter Ultraschalleinwirkung in Wasser aufgelöst und dann unter Schütteln über ca. 1 h mit einer wässrigen Suspension von TiO_2 versetzt. Die DPPC-Konzentration war so eingestellt, dass sie eine Umhüllung der TiO_2 -Teilchen mit einer wenigen Nanometer dicken DPPC-Schicht ermöglichen sollte. 20 μl dieser Suspension

wurden auf ein mit einem Kohlefilm versehenes TEM-Netzchen aufgebracht, das nach Verdunsten der Flüssigkeit im TEM untersucht werden konnte (*DPCC Tropfen*). Daneben wurde auch versucht, Kernporenfilter aus dieser Suspension zu beaufschlagen, vgl. Abschnitt 2.1.3. Bei dieser Präparation ergaben sich jedoch folgende Schwierigkeiten:

- Das Filtrieren von nur 5 ml einer solchen Suspension auf Nucleporefilter mit 0,1 μm Porenweite kann bis zu 30 Minuten dauern.
- Die Verteilung auf der Filteroberfläche erscheint unter der Stereolupe ungleichmäßig. Zum Teil werden mm^2 -große Bereiche ohne erkennbare Beaufschlagung beobachtet.
- Für das Transmissionselektronenmikroskop lassen sich nur sehr schwer gute Präparate herstellen, da besonders beim Aufklaren im Chloroformdampf die kohlebedampften Filterstanzlinge schnell einreißen und nur wenige komplette TEM-Felder zur Verfügung stehen.
- Insgesamt erscheinen die Präparate im Elektronenmikroskop vergleichsweise flau und kontrastschwach.

Ein aus der Suspension beaufschlagtes Filter wurde nach einer Standzeit von einigen Tagen verascht und erneut suspendiert. Erst dieses zweite mit der Asche beaufschlagte Filter ergab ein gut auswertbares Transmissionspräparat (*DPCC-Filter Asche*).

2.2.4 Auswertung der Materialproben

Die standardisierte Auswertung der mit Materialproben beaufschlagten Filter erfolgte ebenso wie für die am Arbeitsplatz beaufschlagten Filter im TEM bei 40.000facher Vergrößerung, vgl. Abschnitt 2.1.4.2. Die Bestimmung der A+A- und der PT-Konzentration konnte allerdings an Tropfen der Suspension, die auf TEM-Netzchen eingedampft wurden, wegen der ungleichmäßigen Belegung und der unzureichenden Definition der aufgetragenen Flüssigkeitsmenge nur überschlägig erfolgen. Speziell bei den Versuchen mit DPCC wurde daher neben der Standardauswertung bei 40.000facher Vergrößerung, die nur eine Vermessung von wenigen A+A erlaubte, auch eine vereinfachte Auswertung bei 10.000facher Vergrößerung durchgeführt, bei der nur die Zahl und die Größe der A+A ermittelt wurde. Andererseits war es an solchen Präparaten – ebenso wie an unmittelbar durch Diffusionsabscheidung aus der Luft beaufschlagten TEM-Netzchen – bei 40.000- bis 80.000facher Vergrößerung auch möglich, ausschließlich die Größe der PT zu vermessen.

2.2.5 Gezielt hergestellte Nanoteilchen

Nanoteilchen können relativ kostengünstig durch die Sol-Gel-Technik hergestellt und dabei durch abstoßende elektrische Ladungen oder durch geeignete Detergentien als Primärteilchen stabilisiert werden. Herr Dr. Garnweitner, Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächen, hatte uns eine solche Probe stabilisierter Nanoteilchen im Dezember 2005 für eine Analyse im Vergleich mit den Proben des 19-Stäuberversuchs zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um eine konzentrierte Suspension (1 mg/ml) und eine Pulverprobe von mit Dopamin stabilisierten TiO_2 -Teilchen mit einem Durchmesser von nur ca. 5,5 nm.

Abbildung 2.7 zeigt das Flussdiagramm für die Präparation der Suspension im Vergleich mit Bildern der dabei gewonnenen Filter- und Tropfenpräparate bei 40.000-facher Vergrößerung. Für die Präparation des Pulvers musste zunächst aus einer Einwaage eine Ausgangssuspension hergestellt werden. Sowohl für die Suspension des Pulvers als auch für die Homogenisierung der übersandten Suspensionen – vor der Entnahme einer Teilmenge für einen Verdünnungsschritt – erfolgte eine Behandlung im Ultraschallbad über 1 h bei ca. 0,2 Watt/ml.

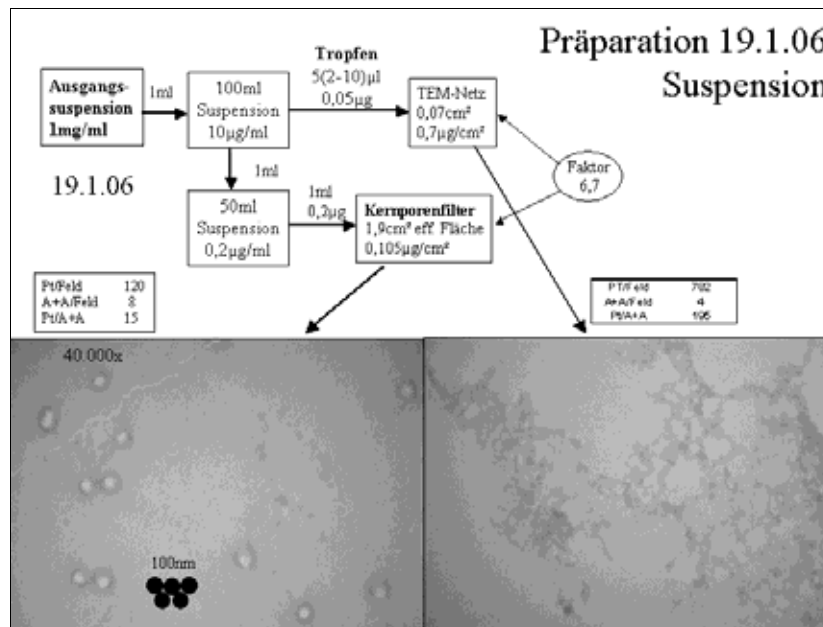


Abb. 2.7 Flussdiagramm der Präparation der Suspension und Vergleich der dabei gewonnenen Filter- und Tropfenpräparate bei 40.000facher Vergrößerung. Angegeben sind auch die aus der standardisierten Auswertung resultierenden Zahlen der PT und A+A je Feld. Die Bildunterkante hat eine Länge von 2,1 μm .

Eine weitere Ultraschallbehandlung mit dem Ziel, A+A möglichst weit zu zerkleinern, erfolgte schließlich auch an den verdünnten Suspensionen unmittelbar vor der Probenentnahme. Aus den Suspensionen wurden sowohl Kernporenfilter mit einer Porenweite von 0,1 μm als auch mit einem Kohlefilm bezogene Kupfernetzchen beaufschlagt. In Abbildung 2.7 zeigen sich auf dem Filter aus einer stark verdünnten Suspension ($0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) A+A, die aus feinsten Primärteilchen zusammengesetzt sind (links). Währenddessen zeigen sich bei höherer Konzentration im Tropfen aus der Suspension ($0,7 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) große kettenförmige A+A, die sich zu Netzstrukturen zusammenlagern (rechts).

Bei den Filterproben ist ein unzureichender Kontrast gegen den Untergrund und ein Verlust von Nanoteilchen durch die Präparation zu befürchten. Trotz des schlechten Kontrastes und der für die Unterscheidung von Teilchen mit einem Durchmesser von nur 5,5 nm unzureichenden 40.000fachen Vergrößerung wurde zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit an diesen Proben eine Auswertung unter den Standardbedingungen nach Abschnitt 2.1.4 vorgenommen. Bei der Tropfenmethode wurde ein Tropfen der Suspension mit einer Mikropipette auf ein TEM-Netz verbracht (ca. 5 μl

des Volumens der Pipette von 20 µl), so dass sich eine relativ dichte aber unregelmäßige Belegung ergab, an der nur Schätzungen der Konzentration vorgenommen werden konnten.

Die Methode, die zur Zählung der aus den Nanotubes der Fraunhofer TEG freigesetzten WHO-Fasern (Länge $L > 5 \mu\text{m}$, Durchmesser $D < 3 \mu\text{m}$, $L/D > 3/1$) verwendet wurde, ist in Abschnitt 3.2 beschrieben.

2.3 Statistische Auswertung auf der Basis des 19-Stäubeversuchs

ZB 6/2: Das Konzept der Suche nach wirkungsrelevanten Expositionsparametern und der statistischen Auswertung orientierte sich zunächst an dem Beispiel der elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur mesotheliomerzeugenden Wirksamkeit biobeständiger Fasern in Abhängigkeit von Länge und Durchmesser (STANTON et al., 1981) sowie an neueren elektronenmikroskopischen Auswertungen von Inhalationsexperimenten mit Asbest (BERMANN et al., 1995).

Als Parameter der GBS-Exposition konnten aus POTT und ROLLER (2003) die applizierte Masse, die Dichte, die spezifische Oberfläche (BET) und der mittlere Durchmesser entnommen werden und nach dem Vorschlag dieser Autoren hieraus das in der Lunge retinierte Volumen (V), die retinierte Oberfläche (O) und die drei Größenklassen der GBS "UF, F-Klein, F-Groß" abgeleitet werden. Die elektronenmikroskopische Reanalyse ergab zusätzlich die Anzahl der A+A und der PT je mg und aus diesen die *insgesamt in der Lunge retinierte Anzahl der A+A und der PT*.

Die Regressionsanalyse erfolgte mit SPSS. Als Wirkungsparameter diente die Tumorfrequenz TuH und deren „Logit“ $Y = \ln(TuH/(1-TuH))$. Gesucht wurde nach einer für die Beschreibung von Y optimalen Kombination X der Expositionsparameter V , O , $A+A$ und PT im Vergleich zu dem Modell von POTT und ROLLER, in dem V mit den 3 Größenklassen verknüpft ist.

$$\begin{aligned} \text{Nichtlinear } Y &= a+b*\ln(X), X = K_0*V+K_1*O+K_2*PT+K_3*(A+A) \\ \text{Logistisch } Y &= a+b*X, X = K+K_0*\ln V+K_1*\ln O+K_2*\ln PT+K_3*\ln(A+A) \end{aligned}$$

POTT und ROLLER (2003):

$$Y = a+b*X, X = K+K_0*\ln V+K_1(>0, \text{für F-Klein})+K_2(>0, \text{für UF})$$

Dabei gilt für die Darstellung der Tumorfrequenz in Abhängigkeit von Y :

$$TuH = \exp(Y)/(1+\exp(Y))$$

Die Auswertungen erfolgten mit den Prozeduren „Nichtlineare Regression“ und „Nominale logistische Regression“ in SPSS.

3 Ergebnisse

3.1 Die Reanalyse des 19-Stäubeversuchs

3.1.1 Optimierung der Präparationsmethode

3.1.1.1 Vergleich der Ultraschalleinwirkung mit Bad und Stab

Eine Übersicht zu den Präparationen durch eine Ultraschallbehandlung nur mit dem Bad oder aber zusätzlich auch mit dem Stab, mit Angaben zur Bewertung der Homogenität der Filterbelegung und der Auswertbarkeit im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bei 40.000facher Vergrößerung gibt Tabelle 3.1.

Tab. 3.1 Übersicht zu den Präparationen mit Ultraschalleinwirkung an 6 ultrafeinen Proben des 19-Stäubeversuchs.

	Carbon Black	Al-Oxid	Al-Oxid Verd.	Al-Silikat	Dieseleruß nativ	TiO ₂	Aerosil	Aerosil verd.
OFU Nr.	8	9	9	10	12a	13	19	19
Einwaage [µg]	194	126		46	100	134	170	
in 100ml: [µg/ml]	1,94	1,26	0,0815	0,46	1	1,34	1,7	0,198
1. Ultraschallbad	60	60	60	60	60	60	60	60
2. US-Bad+US-Stab	60+1,5	60+1,5		60+1,5	60+1,5	60+1,5	60+1,5	
3. US-Bad+US-Stab	60+10*) *)	60+10		60+10	60+10	60+10	60+10	
4. US-Bad+US-Stab	60+20*) *)	60+20	60+20	60+20	60+20	60+20	60+20	60+20
Energie W/ml								
Volumen (aliquot) ml	5	5	5	5	5	5	5	5
Belegung µg/cm ²	5,11	3,32	0,21	1,21	2,63	3,53	4,47	0,52
25mm-Filter (1,9cm ³)	2,04 *)							
x2000 Homogen.		4>3>2>1		1=2=3=4	3,4>1,2	3,4>1,2	3,4>2>1	
x10000 Homogen.		4>1,2,3		1=2=3=4	1=2=3=4	3,4>1,2	3,4>2>1	
Belegung für Zählung	gut *)	zu dicht	gut	gut	gut	gut	zu dicht	gut

*) Ausnahme NR. 8 60+10 und 60+20 2ml der Stammsuspension wurden hier mit 3ml Tween+H₂O aufgefüllt

Die Bewertung der Homogenität kann dabei als Maß für die Desagglomeration in PT und fest zusammenhängende A+A angesehen werden, die durch Ultraschall nicht weiter zerlegt werden können. Sie kann im Vergleich der 4 in Tabelle 3.1 beschriebenen Stufen der Ultraschallbehandlung erfolgen. Beispielfhaft zeigen die Abbildungen 3.1 und 3.2 den Vergleich für diese 4 Stufen (**a**, **b**, **c**, **d**) bei der TiO₂- und der Dieselerußprobe aus dem 19-Stäubeversuch.

Dabei sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 für TiO₂ sowohl bei 2.000- als auch bei 10.000facher Vergrößerung für die Präparation nach **a + b** (ohne Behandlung mit der Sonotrode oder nur über 1,5 Minuten) tendenziell jeweils mehr grobkörnige Teilchen zu sehen als nach **c + d** (10 bzw. 20 Minuten Bestrahlung mit der Sonotrode). Dasselbe gilt auch für die Dieselerußprobe bei 2.000facher Vergrößerung, während bei 10.000facher Vergrößerung in den kleinen Bildfeldern ein deutlicher Unterschied zwischen den 4 Präparationen kaum festzustellen ist.

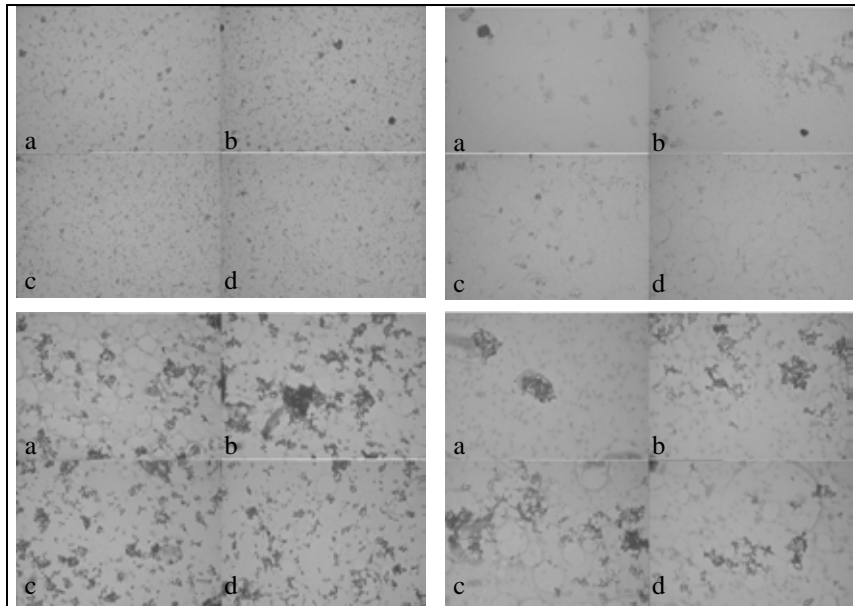


Abb. 3.1 TEM-Aufnahmen von mit TiO_2 UF (Ofu 13) beaufschlagten Kernporenfiltern (Abb. links).

Abb. 3.2 TEM-Aufnahmen von mit *Dieselruß* (Ofu 12) beaufschlagten Kernporenfiltern. Präparation bei 60 min im Ultrachallbad ohne (a) und mit zusätzlicher Behandlung mit der Sonotrode über 1,5 (b), 10 (c), und 20 min (d), vgl. Tab. 2.1. Die Belegung des Filters liegt bei $3,92 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Vergrößerung $\times 2000$ (oben) und $\times 10.000$ (unten). Entsprechend besitzt die Bildunterkante eine Breite von 42 bzw. $8,4 \mu\text{m}$ (Abb. rechts).

Während die Beurteilung der Desagglomeration anhand einzelner Aufnahmen offenbar nur für stark belegte Filter gelingt, sollten die Filter für eine quantitative Auswertung im TEM eine möglichst geringe Belegung besitzen, damit die Überlagerung einzelner A+A, die nacheinander auf dem Filter abgeschieden werden, möglichst gering gehalten wird. Bei der Al-Oxid- und Aerosil-Probe war diese Bedingung nach der ersten Präparation nicht erfüllt. Daher wurde hier eine zweite Präparation mit reduzierter Substanzmenge durchgeführt. Hierbei wurde nur noch bei 10.000facher Vergrößerung die nicht mit der Sonotrode behandelte Probe mit der Probe nach 20-minütiger zusätzlicher Ultraschalleinwirkung verglichen, Abb. 3.3.

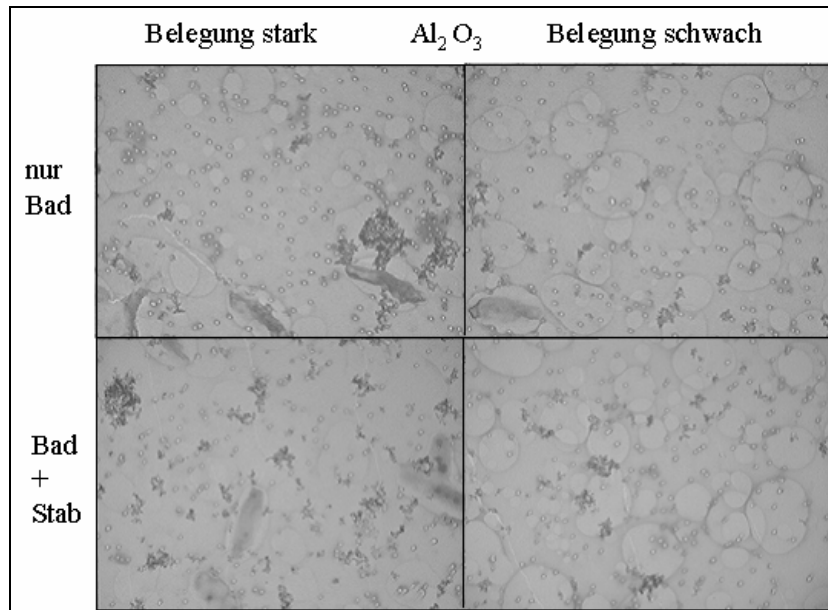


Abb. 3.3 TEM-Aufnahmen von mit *Al-Oxid* (Ofu 5) beaufschlagten Kernporenfiltern. Vergrößerung $\times 10.000$, ohne (oben) und mit zusätzlicher Behandlung mit einer Sonotrode (unten). Es wird jeweils aus einer Reihe von Gesichtsfeldern eines mit einer besonders starken (links) und ein anderes mit einer besonders schwachen Belegung (rechts) gesucht. Vergrößerung $\times 10.000$. Die Bildunterkante besitzt jeweils eine Breite von $8,4 \mu m$.

Die Auswahl dieser Bilder erfolgte unter der Vorgabe, dass mindestens eines der ausgewählten Gesichtsfelder besonders schwach und ein anderes besonders stark belegt sein sollte. Während für die nicht mit der Sonotrode vorbehandelte Präparation entsprechend dieser Vorgabe deutlich unterschiedlich belegte Gesichtsfelder gefunden werden, sind nach 20 Minuten Sonotroden-Behandlung keine gravierenden Unterschiede erkennbar.

3.1.2 Standardisierte Untersuchung an den 6 ultrafeinen Proben des 19-Stäubeversuchs

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht zu den Ergebnissen der an 6 ultrafeinen Proben aus dem 19-Stäubeversuch durchgeführten standardisierten Auswertungen.

Tab. 3.2 Ergebnis der standardisierten Auswertungen für 6 ultrafeine Proben aus dem 19-Stäubeversuch.

Filter Nr.	ofu8-4 Furnance Ruß 90	ofu9-6 Al-oxid	ofu10-4 Al-Silikat P820	ofu12-4 Dieselruß nativ	ofu13-4 TiO2 ultrafein	ofu19-6 Aerosil
Präparation						
Einwaage mg	0,194	0,198	0,046	0,1	0,134	0,163
Konzentration bei Ultraschall µg/ml	1,94	0,198	0,46	1	1,34	0,0815
Filtrierte Masse µg	3,9	1,0	2,3	5,0	6,7	0,4
Belegung des Filters µg/cm ²	2,04	0,52	1,21	2,63	3,53	0,21
TEM-Auswertung						
Anzahl ausgezählter Felder	5	10	10	10	10	10
gezählte Teilchen N	2536	4217	1323	1401	7377	2148
gezählte Aggregate	138	94	27	55	114	78
davon vollständ. im Feld	105	57	20	28	60	58
davon teilweise im Feld	33	37	7	27	54	20
A+A/Feld	27,6	9,4	2,7	5,5	11,4	7,8
VK Median	11%	20%	43%	5%	10%	62%
VK Poisson	9%	10%	19%	13%	9%	11%
Teilchen/Aggregat	18,38	44,86	49,00	25,47	64,71	27,54
VK Median	7%	11%	28%	17%	16%	12%
VK Lognormal	7%	11%	28%	18%	11%	11%
VK Gesamt	11%	15%	34%	22%	15%	16%
Konzentrationen und Durchmesser der PT und der A+A						
PT-Konzentration T/mg	6,71E+12	2,19E+13	2,95E+12	1,44E+12	5,65E+12	2,71E+13
A+A-Konzentration A/mg	3,65E+11	4,88E+11	6,03E+10	5,65E+10	8,74E+10	9,83E+11
PT-Durchmesser DN nm	20	15	13	29	15	23
PT-Durchmesser DOb nm	32	29	26	84	32	34
PT-Durchmesser DM nm	34	34	33	127	41	36
Mittlerer Aggregatdurchmesser nm	84	99	88	146	117	118
% PT in A+A (DKug<=0,1) nur "i"	64%	46%	65%	50%	49%	47%
% PT in A+A (DKug<=0,1) alle	57%	39%	77%	39%	30%	44%

Die Präparation sämtlicher Proben war gemäß Tabelle 3.1 nach Ultraschallbehandlung sowohl im Bad als auch über 20 Minuten mit der Sontrode erfolgt und zwar für die 6 Präparationen, deren Belegung in Tabelle 3.1 mit „gut“ bewertet wurde. Es ergeben sich Primärteilchenkonzentrationen zwischen $1,44 \times 10^{12}$ PT/mg für Dieselruß und $2,7 \times 10^{13}$ PT/mg für Aerosil. Die A+A-Konzentrationen reichen von $6,03 \times 10^{10}$ A+A/mg für Aluminiumsilikat bis $9,8 \times 10^{11}$ A+A/mg für Aerosil. Diese Konzentrationen werden in Abbildung 3.4 mit den Konzentrationen der PT/mg verglichen, die sich rechnerisch für den nominellen Partikeldurchmesser sowie für den der BET-Oberfläche zugeordneten Durchmesser DBET und die Dichte aus Tabelle 1 bei POTT und ROLLER (2003) ergeben, vgl. Tab. 2.2 in Abschnitt 2.2.1.

Im Vergleich zu diesen rechnerischen Konzentrationen und Durchmessern werden nach Tabelle 3.2 und Abbildung 3.4 mit der Ausnahme von nativem Dieselruß stets deutlich niedrigere PT-Konzentrationen gemessen. Für Dieselruß ist die gemessene Konzentration der PT demgegenüber deutlich größer als die rechnerische Vorhersage. Gleichzeitig weicht der nach Tabelle 1 von POTT und ROLLER (2003) ermittelte Durchmesser ($D_{nom} = 200$ nm und ebenso $DBET = 250$ nm) deutlich von dem im Elektronenmikroskop nach Tabelle 3.2 beobachteten Durchmesser $D_{nom} = 29$ nm ab. DBET wird hierbei als derjenige Durchmesser bestimmt, der bei gegebener Dichte mit gleichförmigen kugelförmigen Teilchen zu der angegebenen spezifischen Oberfläche (BET) führt.

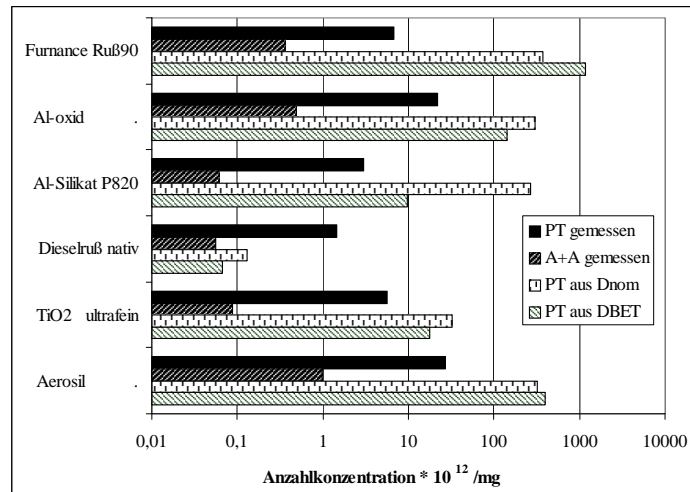


Abb. 3.4 Gemessene Konzentrationen der PT und A+A nach Tabelle 3.3 im Vergleich mit den PT-Konzentrationen, die sich rechnerisch aus den Angaben zum mittleren Partikeldurchmesser und zur spezifischen Oberfläche (Dnom und DBET) und zur Dichte bei POTT und ROLLER (2003) ergeben, Tab. 2.2.

Abbildung 3.5 zeigt schließlich Aufnahmen der 6 Proben bei 10.000facher Vergrößerung. Die am stärksten aggregierten und mit der Umgebung kontrastierenden A+A mit einer Ausdehnung von bis zu etwa 1 μm werden demnach für Probe 10 „Aluminiumsilikat“ beobachtet. Dort überragt der Schätzwert der PT-Konzentration, der sich für den nominalen Durchmesser ergibt, das Ergebnis der PT-Zählung nach Abbildung 3.4 am stärksten, nämlich um den Faktor 91.

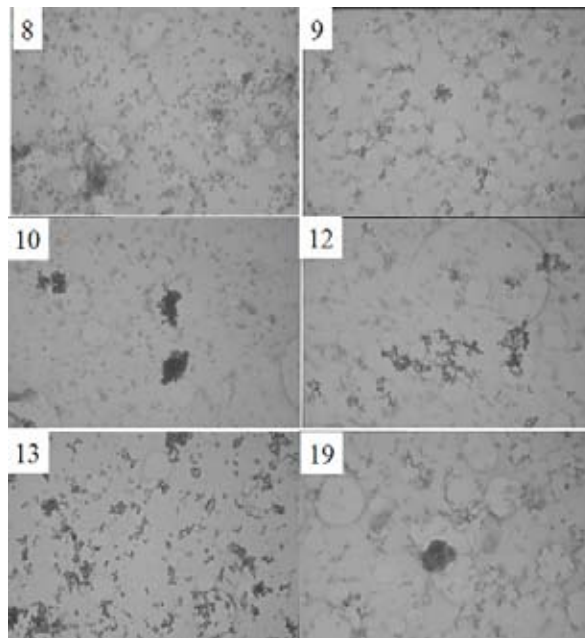


Abb. 3.5 TEM-Aufnahmen der 6 Proben bei 10.000facher Vergrößerung. Bei den Proben handelt es sich um Furnaceruß 90 (8), Aluminiumoxid (9), Aluminiumsilikat (10), Dieselruß nativ (12), ultrafeines Titandioxid (13) und Aerosil (19). Die Bildunterkante besitzt jeweils eine Länge von 8,4 μm .

3.1.3 Zahl und Größe der A+A bei Einwirkung der Surfactantkomponente DPPC – Größe der A+A bei 40.000- und 10.000facher Vergrößerung

Abbildung 3.6 gibt eine Übersicht zu den Ergebnissen für die mit DPPC behandelten ultrafeinen TiO₂-Proben. Die Präparation erfolgte gemäß Abschnitt 2.2.3. Neben der Standardauswertung bei 40.000facher Vergrößerung nach Abschnitt 2.2.4, die nur eine Vermessung von wenigen A+A erlaubte, Abb. 3.6 (links) erfolgte auch eine Auswertung bei 10.000facher Vergrößerung, bei der nur die Zahl und die Größe der A+A, aber nicht der PT ermittelt wurde, Abb. 3.6 (rechts).

Entsprechend der Zielvorgabe für eine quantitative Auswertung wurde ein A+A hierbei nur dann berücksichtigt, wenn es mit seinem Schwerpunkt noch in dem Zählfeld lag. Die Größe der A+A wurde im Vergleich mit einer Serie von definierten Kreisflächen abgeschätzt. Mit Hilfe dieser äquivalenten Kreisdurchmesser wurde die Zahl der in den A+A enthaltenen PT und der auch von MAYNARD angegebene projizierte Kugeldurchmesser wie folgt ermittelt:

1. Die Zahl der PT wird unter der Annahme abgeschätzt, dass sie alle einen *einheitlichen Durchmesser* besitzen, und zwar nicht den bei der Standardzählung nach Tabelle 3.2 ermittelten anzahlgewichteten Durchmesser von 19 nm, sondern den Durchmesser von 25 nm nach der Angabe von POTT und ROLLER in Tabelle 2.2.
2. Die *Zahl der PT* in dem A+A ergibt sich dann als Quotient aus der Fläche des A+A und der projizierten Kreisfläche eines in ihm enthaltenen PT. Alternativ wird die Fläche des A+A als projizierte Kugeloberfläche interpretiert, deren Volumen dem Volumen aller darin enthaltenen PT gleichzusetzen ist.
3. Das Gesamtvolumen der aus dieser Entsprechung ermittelten Anzahl der PT je A+A wird als Summe der Kugelvolumina aller PT bestimmt und als Volumen eines zur einer Kugel zusammengeballten A+A interpretiert. Der Durchmesser dieser Kugel wird dann als *äquivalenter Kugeldurchmesser* bezeichnet.

Die Verteilung der A+A-Durchmesser in Abbildung 3.6 wurde sowohl nach DPPC-Einwirkung ohne Ultraschallbehandlung als auch für die unter Ultraschalleinwirkung ohne DPPC erstellte Suspension ermittelt. Sie wird mit den von MAYNARD (2002) angegebenen Verteilungen der Teilchendurchmesser in Suspension mit DPPC und H₂O verglichen.

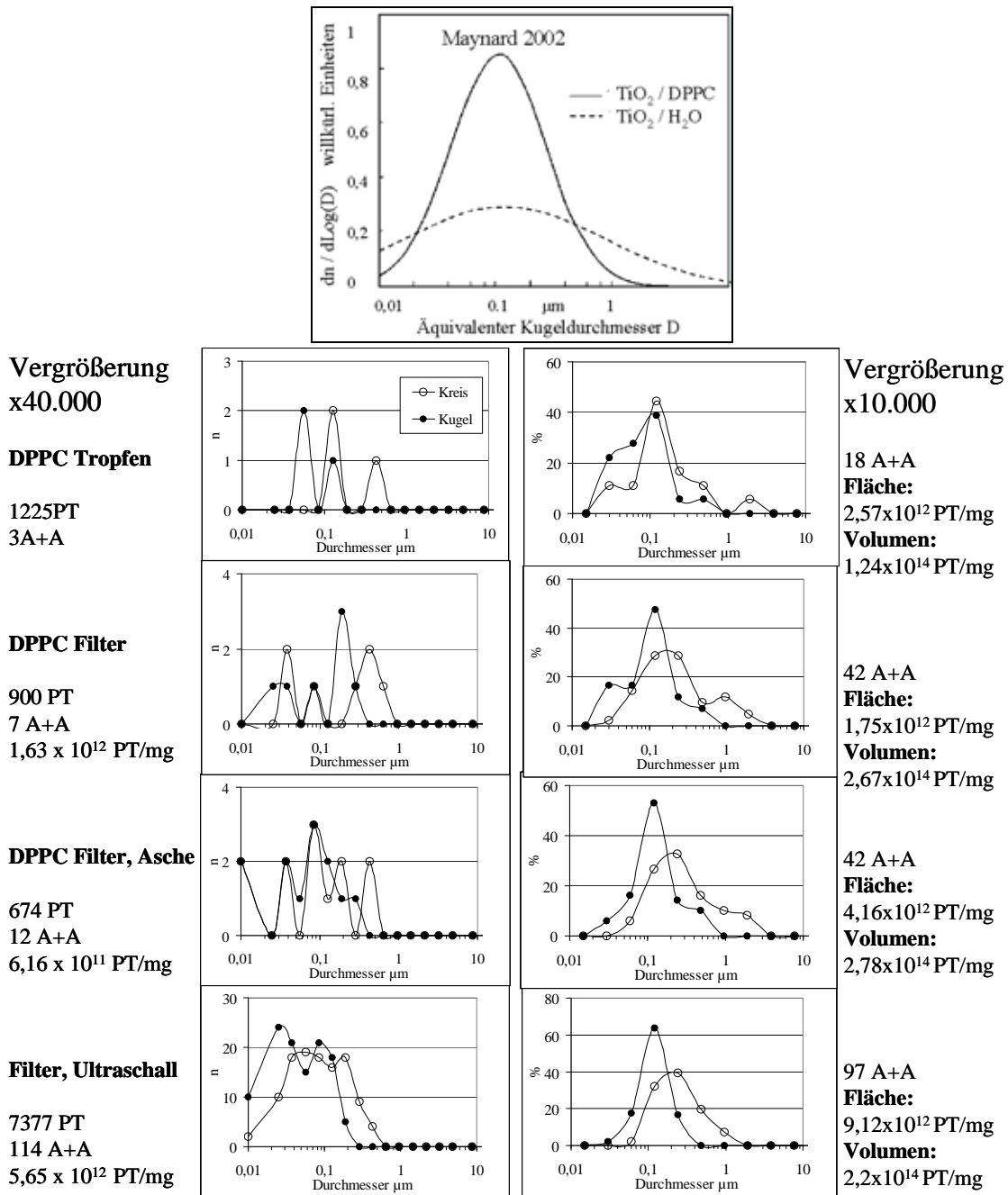


Abb. 3.6 Standardauswertung bei 40.000facher (links) und modifizierte Auswertung bei 10.000facher Vergrößerung (rechts) für ultrafeines TiO_2 . Vergleich der von MAYNARD (2002) angegebenen Größenverteilung für den äquivalenten Kugeldurchmesser (Mitte oben) mit 3 mit DPPC präparierten Proben (oben) und der Präparation mit Ultraschall nach Tabelle 3.1 (unten). Neben dem äquivalenten Kreisdurchmesser (leere Kreise) ist auch der mit den Ergebnissen von MAYNARD vergleichbare äquivalente Kugeldurchmesser (volle Kreise) angegeben sowie die resultierenden PT-Konzentrationen. Bei der modifizierten Auswertung wird die PT-Konzentration unter der Annahme eines PT-Durchmessers von 25 nm für flächige und für kugelförmige A+A desselben Durchmessers geschätzt. Die bei 40.000facher Vergrößerung gemessenen Verteilungen beruhen jeweils nur auf wenigen A+A.

Die bei der standardisierten Auswertung bei 40.000facher Vergrößerung nach Abbildung 3.6 (links) gewonnenen Größenverteilungen beruhen für alle drei Auswertungen mit DPPC zusammen allerdings nur auf 22 A+A. Neben den Verteilungen der äquivalenten Kugeldurchmesser sind in diesen Diagrammen auch die der größeren äquivalenten Kreisflächendurchmesser angegeben, die das A+A aus den projizierten Flächen der erfassten PT zusammensetzen. Bei 10.000facher Vergrößerung werden diese unmittelbar abgeschätzt und dienen dann umgekehrt als Grundlage für die Bestimmung des kleineren äquivalenten Kugeldurchmessers (Abb. 3.6, rechts).

Bei den Untersuchungen mit DPPC zeigt sich nach Abbildung 3.6 (rechts) ein bi- bzw. trimodaler Kurvenverlauf mit den Maximalwerten bei 100 nm. Bei Präparation mit Ultraschall wird dagegen nur ein einziges Maximum ebenfalls etwa bei 100 nm beobachtet. Auch MAYNARD findet nur eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei etwa 100 nm. Allerdings ist diese Verteilung deutlich breiter, enthält also einen größeren Anteil von A+A mit größeren und kleineren Durchmessern. Bei diesem Vergleich kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass methodische Unterschiede

- bei den Präparationsverfahren mit DPPC (die Dauer der Einwirkung ist bei Maynard nicht angegeben),
- bei der Definition des äquivalenten Kugeldurchmessers und
- bei der elektronenmikroskopischen Auswertung (die gewählte Vergrößerung ist bei Maynard nicht angegeben)

ausschlaggebend sind. So lassen die eigenen Auswertungen bei 40.000facher Vergrößerung ebenfalls eine Linksverschiebung zu kleineren Durchmessern hin erwarten und die Annahme eines kleineren oder größeren PT-Durchmessers würde zu einer Links- oder Rechtsverschiebung der Verteilungen der äquivalenten Kugeldurchmesser führen.

Der Vergleich der nach Abbildung 3.6 (links) gezählten und der nach Abbildung 3.6 (rechts) geschätzten PT-Konzentrationen lässt selbst für die realistischere Annahme von flächigen A+A die Tendenz einer Überschätzung erkennen. Dieser Unterschied könnte auf der unzureichenden Sichtbarkeit der PT bei der Zählung oder aber der Wahl eines zu niedrigen PT-Durchmessers bei der Schätzung beruhen. So sinkt die Zahl der PT etwa um den Faktor 2 ab, wenn der PT-Durchmesser von 25 auf 35 nm angehoben wird und müsste umgekehrt beim Übergang auf 19 nm nach Tabelle 3.2 sogar weiter zunehmen.

Bei den Messungen an DPPC ergaben sich folgende methodische Schwierigkeiten:

- Bei 0,1 µm Porenweite ergibt sich stets eine extrem lange Filtrationsdauer. Es kommt zur Vereisung des Filterhalters und einer heterogenen Belegung der Filter.
- Auch die Filtration eines größeren Volumens bei größerer Verdünnung und das Erwärmen des Filterhalters während der Filtration ergaben keine Abhilfe.
- Ruß und Carbon Black lassen sich nicht in DPPC suspendieren, sondern bilden einzelne makroskopisch sichtbare Agglomerate.

Ausnahmsweise problemlose Präparationen von Filtern mit annähernd homogener Belegung ließen sich nicht ausreichend reproduzieren. Auch die Verweildauer im DPPC ließ im Bereich > 1 Tag keinen Einfluss erkennen. Die beste Präparation hatte sich erst durch die Veraschung eines aus der Suspension mit DPPC präparierten Filters ergeben: Die Asche wurde erneut suspendiert und der hieraus präparierte Fil-

ter war gut auswertbar, Abb. 3.6. Es muss allerdings unterstellt werden, dass diese Präparation nicht auf der Wirkung des DPPC, sondern auf der nachfolgenden Veraschung und Resuspension beruht. Bei dieser Sachlage wurde auf weitere Auswertungen von mit DPPC präparierten Proben verzichtet.

3.1.4 Untersuchungen der 16 GBS des 19-Stäubeversuchs

3.1.4.1 Vergleich der Ultraschallbehandlung mit Bad und Stab

Von den Proben des 19-Stäubeversuchs waren zunächst nur die 4 von POTT und ROLLER als „ultrafein“ klassierten granulären biobeständigen Stäube (GBS) sowie zusätzlich Dieselruß untersucht worden. Ergänzend wurde auch das relativ gut lösliche Aerosil analysiert, da hierfür Experimente zur Desagglomeration mit Ultraschall vorliegen (POHL et al., 2004). Die nach Abschnitt 3.2.1 optimierte Präparation erfolgte dabei durch Behandlung mit einem Ultraschallstab mit hoher Leistung (ca. 1 Watt/ml) bei hoher Verdünnung.

Einer Übernahme dieser Methode stand allerdings entgegen, dass die Ultraschallbehandlung bei allen bisherigen Arbeitsplatz- und Prüfstandmessungen sowohl des ersten als auch des zweiten Teils des Projektes nicht mit einem Stab (> 1 W/ml), sondern nur in einem Bad (ca. 0,2 W/ml) erfolgt war. Um methodische Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden daher die Untersuchungen, die zunächst an den 5 ultrafeinen Stäuben (einschließlich Dieselruß), bei denen die Präparation mit dem Stab erfolgt war, in Übereinstimmung mit der bisher üblichen Präparation lediglich mit dem Bad wiederholt. Im Vergleich zwischen den Ultraschallbehandlungen bei 0,2 und > 1 W/ml zeigte sich sowohl für die PT als auch für die A+A dieser 5 GBS-UF eine sehr enge Korrelation, Abb. 3.7.

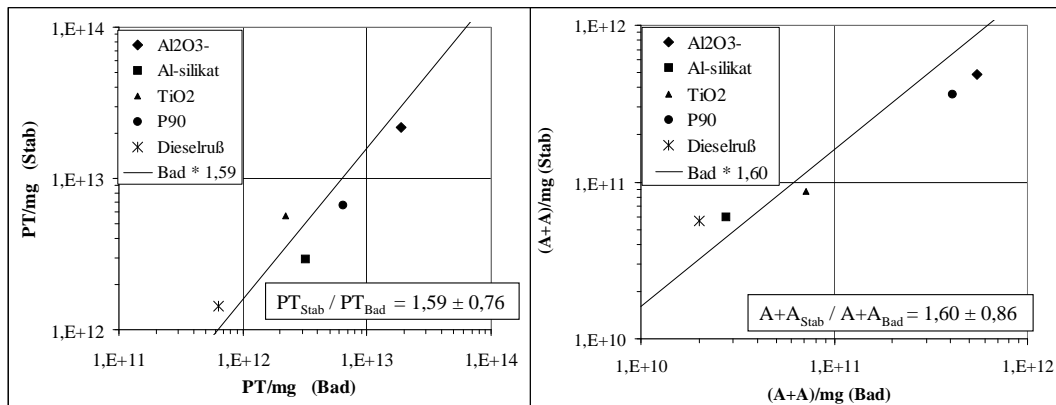


Abb. 3.7 Konzentrationsvergleich für die PT/mg ($R^2 = 97\%$) und die A+A/mg ($R^2 = 99\%$) bei Präparation der 5 ultrafeinen Proben nur mit dem Bad und zusätzlich mit dem Stab.

Die Größe der A+A nahm ab und entsprechend ihre Anzahl um den Faktor $1,6 \pm 0,86$ zu. Eine Zunahme um den Faktor $1,59 \pm 0,76$ wurde auch für die Konzentration der PT beobachtet. Außerdem wurde für das Logit der Tumorfrequenz aus dem 19-Stäubeversuch bei den 5 ultrafeinen Proben im Vergleich zwischen den Präparationstechniken (Ultraschallbad, Stab) lediglich ein leichter Rückgang des Korrelations-

koeffizienten von $R = 0,81$ auf $R = 0,76$ bzw. der Varianz von $R^2 = 0,66$ auf $R^2 = 0,58$ beobachtet, Abb. 3.8, vgl. Abschnitt 2.2.5.

Demnach kann davon ausgegangen werden, dass diese Korrelation nicht entscheidend durch die reduzierte Intensität der Ultraschallbehandlung beeinflusst wird. Aus der Angabe von R^2 kann abgelesen werden, dass die Beziehung zwischen der Tumorrates und der Anzahl der applizierten A+A 66 % bzw. 58 % der insgesamt vorhandenen Varianz erklärt.

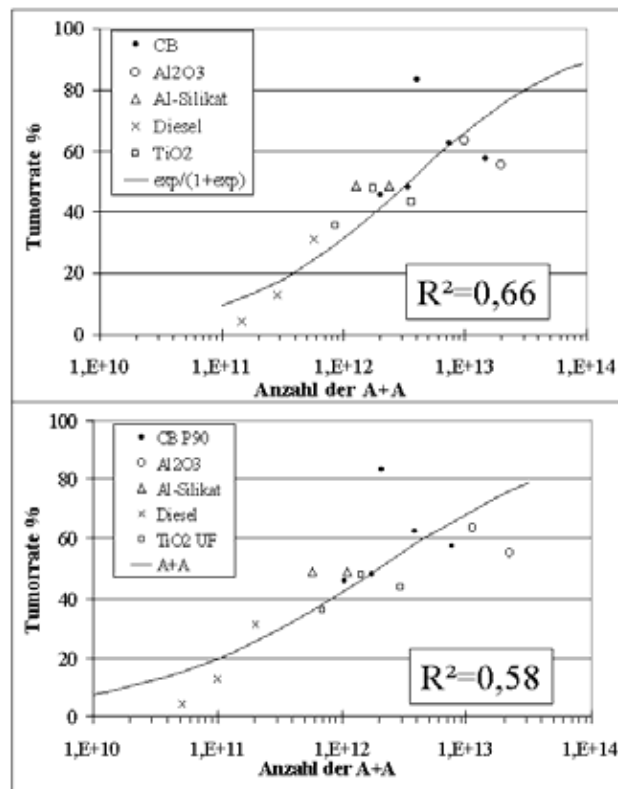


Abb. 3.8 Tumorfähigkeit in Abhängigkeit von der A+A-Konzentration. Vergleich zwischen der TEM-Auswertung nach Präparation mit dem Ultraschallstab (oben) bei etwa 1 W/ml und ohne Stab, d. h. nur mit dem Ultraschallbad (unten) bei etwa 0,2 Watt/ml für vier als UF-GBS bezeichnete Proben und Dieselruß aus dem 19-Stäubeversuch. Da die Anzahlkonzentration über mehrere Größenordnungen variiert, ist eine logarithmische Darstellung zweckmäßig. Für die Regressionsanalyse wird die Anzahl der A+A allerdings nicht mit der Tumorrates selbst, sondern mit deren Logit verglichen, siehe Abschnitt 2.2.5. Um die Vergleichbarkeit mit den Darstellungen von POTT und ROLLER (2003 und 2006) zu erleichtern, wird im Folgenden, ebenso wie bei RÖDELSPERGER et al. (2006), eine lineare Darstellung des Expositionsparameters gewählt.

3.1.4.2 Untersuchungen aller 16 GBS im Ultraschallbad

Für eine vollständige Überprüfung der für die Untersuchungen von POTT und ROLLER verwendeten Proben wurden schließlich auch alle feinen GBS-Proben aus dem 19-Stäubeversuch ausgewertet, Tab. 3.3 und Abb. 3.9.

Alle 16 GBS wurden bei Ultraschalleinwirkung (im Bad, 0,2 W/ml über 1 h) in eine wässrige Suspension überführt. Aus dieser wurden dann Kernporenfilter (0,2 µm Porenweite) beaufschlagt und Transmissionspräparate für die Analyse hergestellt. Für die Behandlung mit Ultraschall sollte ein Konzentrationsbereich ≤ 1 µg/ml für die ultrafeinen Stäube und für die Ruße angestrebt werden. Diese Vorgabe war allerdings für TiO₂ mit 1,34 mg/ml und für Furnaceruß mit 2,65 µg/ml überschritten. Für die übrigen feinen Stäube wurden höhere Konzentrationen von bis zu 6 µ/ml eingesetzt. Für 16 GBS wurden Konzentrationen der PT je mg zwischen 5×10^9 bei Magerkohle und $1,9 \times 10^{13}$ bei Al₂O₃ beobachtet. Die Zahl der PT je A+A reichte von 2,1 für Gasflammkohle bis 120 für Toner. Ebenfalls angegeben ist der anzahlgewichtete mittlere Primärteilchendurchmesser D(PT) mit Werten zwischen 15,4 nm für Al-Silikat und 279 nm für ZrO₂ sowie der mittlere kugeläquivalente Durchmesser D(A+A) mit einem Minimalwert von 52 nm für Toner und dem höchsten Wert von 570 nm für ZrO₂.

Bemerkenswert ist insbesondere die Beobachtung, dass die PT von Tonerstaub im Median Durchmesser < 20 nm besitzen und dass je mg fast ebenso viele A+A (mit einem mittleren kugeläquivalenten Durchmesser von 52 nm) und eine deutlich größere Zahl von PT angetroffen werden als bei Dieselruß. Für Tonerstaub war nach den in Tabelle 2.2 dargestellten Daten von POTT und ROLLER (2003) bei einem 70-mal größeren „mittleren Teilchendurchmesser“ von 3,5 µm die BET-Oberfläche mit nur 3,5 m²/g im Vergleich aller 19 Stäube am niedrigsten. Auch alle REM-Aufnahmen wiesen Tonerstäube als µm-große Partikel aus. Eine Einordnung als *große GBS-F* erschien damit als unstrittig. Eine Untersuchung des Widerspruchs, der sich im Vergleich mit unseren Beobachtungen ergibt, findet sich in Abschnitt 3.2.6. Sie zeigt, dass die Nanoteilchen zunächst in kompakten Hüllen verborgen sind und somit als µm-große Teilchen wahrgenommen werden. Bei Ultraschallbehandlung oder elektrischer Aufladung im Elektronenstrahl werden sie aus den Umhüllungen freigesetzt und als dominierende Komponente beobachtet.

Auch die Angabe eines „mittleren Teilchendurchmessers“ von 200 nm für Dieselruß in Tabelle 2.2 wirft Fragen auf, da aufgrund der Beobachtung von Tabelle 3.3 der PT-Durchmesser bei 31 nm und der A+A-Durchmesser bei 120 µm liegt. Annähernde Übereinstimmung besteht daher allenfalls mit dem *A+A-Durchmesser*. POTT und ROLLER (2003) bestätigen auf Seite 3 ihres Berichtes, dass Dieselruß – in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen – PT-Durchmesser zwischen 0,01 und 0,05 µm besitzt. Zur Begründung der Klassierung als *kleine GBS-F* verweisen sie aber auf unsere ersten Untersuchungen der (A+A)-Durchmesser von Dieselruß. Demgegenüber wird z. B. für Carbon Black (Furnaceruß) nach Herstellerangabe und in annähernder Übereinstimmung mit unserer Beobachtung an den PT ein „mittlerer Durchmesser“ von 14 nm und damit eine Zuordnung zu *GBS-UF* angenommen. Da Furnaceruß in Übereinstimmung mit unseren Untersuchungen am Fallrohr in Teil 1 dieses Projektes (RÖDELSPERGER et al., 2003 a, b) auch bei Luftmessungen am Arbeitsplatz µm-große luftgetragene A+A ohne einen erkennbaren Anteil ultrafeiner Teilchen bildet (KUHNBUSCH und FISSAN, 2003) und da Carbon Black auch in wässriger Suspension fast stets aus A+A ohne wesentliche Anteile freier PT besteht (RÖDELSPERGER et al., 2005), kann es sich hierbei – wie auch bei den anderen GBS-UF – nur um eine Angabe des PT- und nicht des A+A-Durchmessers handeln.

Tab 3.3

Zusammenstellung der Ergebnisse der standardisierten elektronenmikroskopischen Auswertung an den 16 GBS des 19-Stäuberversuchs sowie an vier weiteren nach dieser Methode ausgewerteten Proben. Die Präparation erfolgt einheitlich durch eine Behandlung im Ultraschallbad über 1 Stunde.

Probe	Größenklasse *)	Konzentration µg/ml**)	Filterbelegung µg/cm ²	Felder	gezählte PT	gezählte A+A	Konzentration		D(PT) nm	D(A+A) ***)	PT/A+A n	PT in A+A mit D<=100nm %aller PT
							PT/mg	A+A/mg				
1. Al ₂ O ₃	UF	0,0815	0,21	25	3760	109	1,90E+13	5,49E+11	17,8	76	34,5	42
2. Al-Silikat	UF	0,46	1,21	25	3547	31	3,17E+12	2,77E+10	15,4	84	114,4	22
3. TiO ₂	UF	1,34	3,53	10	2896	93	2,22E+12	7,13E+10	21,2	86	31,1	30
4. Furnaceruß P90	UF	2,65	0,70	10	1649	105	6,39E+12	4,07E+11	18,2	65	15,7	67
5. Dieselmotoren	KF	1,00	2,63	25	1537	49	6,31E+11	2,01E+10	31,1	114	31,4	11
6. Flammruß 101	KF	1,06	2,79	25	249	17	9,65E+10	6,59E+09	154,6	478	14,6	2,4
7. TiO ₂	KF	5,70	3,00	25	158	27	5,69E+10	9,73E+09	202,3	510	5,9	1,9
8. Lungenstaub	KF	2,10	2,76	50	640	18	1,25E+11	3,52E+09	33,3	332	35,6	1,1
9. ZrO ₂	GF	1,74	4,58	25	56	14	1,32E+10	3,31E+09	278,6	573	4,0	1,8
10. Toner (org.)	GF	2,20	5,79	25	8905	74	1,66E+12	1,38E+10	11,8	52	120,3	25
11. Magerkohle	GF	2,27	5,97	50	55	11	4,98E+09	9,95E+08	146,5	461	5,0	38
12. Fettkohle	GF	2,75	7,24	50	314	19	2,35E+10	1,42E+09	70,0	506	16,5	6,1
13. Gasfl.Kohle	GF	3,28	8,63	50	86	41	5,39E+09	2,57E+09	243,8	419	2,1	21
14. Gestein	GF	5,79	7,62	25	288	44	4,09E+10	6,24E+09	112,7	385	6,5	3,1
15. Kaolin	GF	6,00	3,16	50	200	30	3,42E+10	5,14E+09	214,0	515	6,7	7,5
16. unt.Fettkohle	GF	2,81	7,39	25	521	40	7,62E+10	5,85E+09	30,8	234	13,0	57
17. Quarz DQ12	GF	1,1	2,89	25	1261	29	4,71E+11	1,08E+10	22,0	231	43,5	34
18. Aerosil ****)	UF	0,082	0,21	10	2148	78	2,71E+13	9,83E+11	22,6	67	27,5	44
19. Toner Minolta	unbestimmt	2,2	5,79	15	2747	84	8,55E+11	2,61E+10	21,6	74	32,7	26
20. TiO ₂ 5,5nm	UF	0,1	0,05	10	1214	80	6,23E+13	4,11E+12	18,1	70	15,2	82

*) nach Pott und Roller 2003, Abkürzungen: UF = ultrafein, KF = kleine feine, GF = große feine

**) Konzentration in der Suspension bei der Ultraschallbehandlung

***)) mittlerer kugeläquivalenter Durchmesser aller A+A, einschließlich derjenigen, die durch die Begrenzung des Zählfeldes abgeschnitten werden

****)) Zusätzliche Ultraschallbehandlung mit Stab

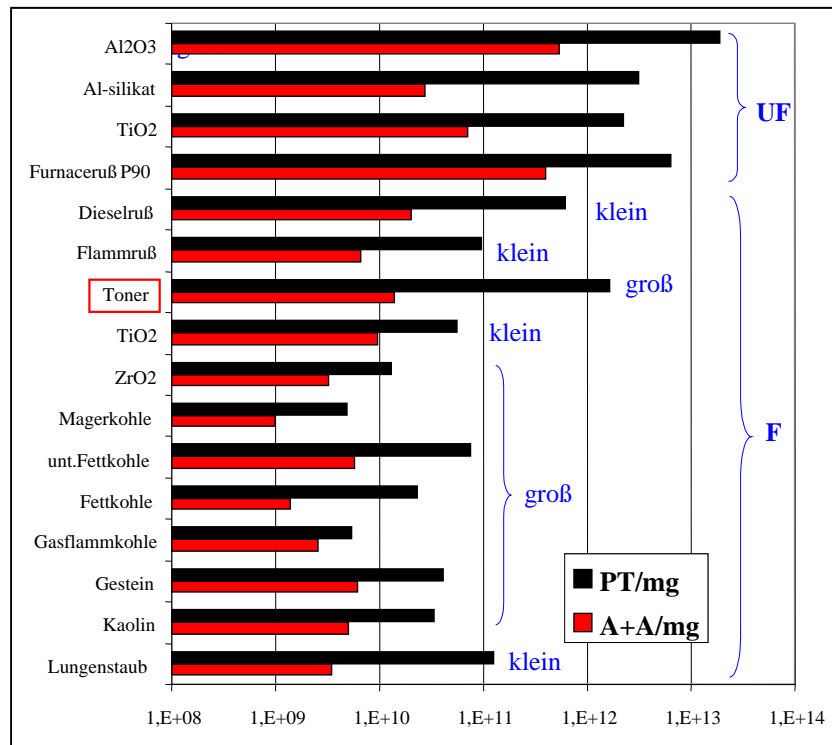


Abb. 3.9 PT- und A+A-Konzentrationen der 16 nach Tabelle 3.3 untersuchten GBS. Ebenfalls angegeben sind die drei Größenklassen GBS-UF, kleine GBS-F und große GBS-F nach POTT und ROLLER (2003).

Entsprechend wird auch für Furnaceruß durch die elektronenmikroskopischen Abschätzungen der PT-Durchmesser bei 18 nm und der A+A-Durchmesser bei 65 nm abgeschätzt, Tab. 3.3.

Aufgrund der unerwarteten Beobachtung an den Tonerstäuben und der widersprüchlichen Klasseneinteilung, einerseits anhand des A+A-Durchmessers für Dieselruß und andererseits des PT-Durchmessers für Furnaceruß und die anderen GBS-UF, wird bei unserer im Folgenden beschriebenen Suche nach den für die Charakterisierung des Tumorrisikos am besten geeigneten Expositionsparametern die Einteilung von POTT und ROLLER zwar nicht in den Vordergrund gestellt, aber zum Zweck des Vergleiches stets mitbetrachtet.

3.1.5 Suche der für die Tumorentstehung relevanten Expositionsparameter

3.1.5.1 Auswertung der makroskopischen Befunde

Zunächst zeigte es sich, dass innerhalb der von POTT und ROLLER (2003) als ultrafein bezeichneten Gruppe von Stäuben zuzüglich Dieselruß eine enge Korrelation zwischen der experimentell verabreichten Anzahl der A+A und der Häufigkeit der auf makroskopischen Befunden beruhenden Tumordiagnosen nachgewiesen werden konnte und dass diese Korrelation nicht entscheidend durch die Intensität der Ultraschallbehandlung beeinflusst wurde, Abb. 3.8.

Anhand der in Tabelle 3.3 und Abbildung 3.9 dargestellten Ergebnisse für alle 16 GBS konnte nunmehr mit der in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Methode systematisch die Suche nach dem geeigneten Expositionsparameter bzw. besser nach der geeigneten Kombination von Expositionsparametern begonnen werden. Erste Auswertungen der makroskopischen Befunde ließen hierbei erkennen, dass die bessere Korrelation zwischen Exposition und Tumorfrequenz nicht mit der logistischen, sondern mit der nichtlinearen Regression resultierte. Daher gibt Tabelle 3.4 eine Übersicht zur Auswertung für die 37 Dosisgruppen der 16 GBS bei Anwendung des nichtlinearen Modells nach Abschnitt 2.2.5.

Tab. 3.4 Auswertung der makroskopischen Befunde bei 37 Dosisgruppen von 16 GBS für die nichtlineare Regression (RÖDELSPERGER et al., 2006). Abhängig von der Zahl der in das Modell einbezogenen Dosisparameter werden durch die Daten 1 bis 4 Koeffizienten festgelegt. Das so gewonnene Modell beschreibt den Zusammenhang zwischen Dosis und Wirkung umso besser, je größer das Quadrat des Korrelationskoeffizienten R^2 und je niedriger der Abweichungsparameter χ^2 zwischen den Messpunkten und der Regressionskurve ist. Bei diesem Vergleich zwischen den Modellen ist allerdings auch die Reduktion der Freiheitsgrade durch die Zahl der festgelegten Koeffizienten K_0 bis K_3 zu beachten.

Modell	Koeffizienten des Expositionsparameters X				Regression $\ln(X)$ gegen Y			
	Volumen K0	Oberfläche K1	PT K2	A+A K3	R^2	a	b	χ^2
1	1,12				0,15	-1,30	0,33	242,66
2		15,00			0,46	-1,54	0,48	174,16
3			3,18E-13		0,24	-0,56	0,19	178,72
4				3,18E-13	0,29	0,13	0,28	175,46
5	1,01	29,16			0,65	-3,18	0,74	92,33
6	1,00		5,65E-13		0,56	-2,58	0,63	111,55
7	1,01			1,38E-11	0,59	-2,70	0,67	105,72
8			1,94E-14	2,84E-12	0,29	-0,53	0,28	174,16
9	1,00	24,04	1,37E-13		0,66	-3,15	0,73	89,00
10	1,03	24,92		2,63E-12	0,65	-3,16	0,73	91,43
11	1,00		1,52E-13	1,06E-11	0,60	-2,72	0,67	101,11
12	1,00	24,05	1,37E-13	1,00E-17	0,66	-3,15	0,73	89,00

Die Varianz R^2 beschreibt den Anteil der insgesamt vorhandenen Varianz, der durch das angewendete Modell erklärt werden kann. Wird R^2 als Prüfkriterium für das Modell verwendet, so ergibt sich bei Einbeziehung aller 16 feinen und ultrafeinen GBS eine einheitliche Beschreibung mit einer relativ guten Korrelation zwischen dem Tumorrisiko und dem Expositionsparameter insbesondere dann, wenn dieser durch eine *Kombination aus dem Volumen und der Anzahl A+A oder der PT* aus der Elektronenmikroskopie gebildet wurde (Modell 7, 8 und 11 mit $R^2 = 0,56, 0,59$ und $0,60$). Allerdings entsteht eine noch bessere Korrelation durch die *Kombination des Volumens nur mit der Oberfläche* (Modell 6 mit $R^2 = 0,65$). Hierbei wird durch die Kombination zusätzlich mit den Parametern PT und A+A der elektronenmikroskopischen Auswertung nur eine marginale Steigerung erzielt ($R^2 = 0,66$ für Modell 10 und 12).

Allerdings ist zu bedenken, dass die elektronenmikroskopischen Ergebnisse aus einer standardisierten Methode resultieren, die einheitlich sowohl bei feinen als auch bei ultrafeinen GBS nicht nur an Materialproben, sondern auch bei Arbeitsplatz aerosolen angewendet werden kann. Aus unserem Projekt zur Charakterisierung ultrafeiner Stäube liegen hierzu bereits exemplarische Ergebnisse vor. Demgegenüber bestehen sowohl bei der von POTT und ROLLER vorgeschlagenen Bildung von drei Größenklassen als auch bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche zumindest im Hinblick auf Aerosole am Arbeitsplatz erhebliche methodische Schwierigkeiten bei der Anwendung.

3.1.5.2 Auswertung der histologischen Befunde

Die Auswertung anhand *histologischer Befunde* erfolgt aus den Daten von ROLLER und POTT (2005) für 34 der insgesamt 37 Dosisgruppen, bei denen jeweils ein solcher Befund vorhanden war. Für Carbon Black wurden nach dem Vorschlag von ROLLER und POTT (2005) außerdem zwei Dosisgruppen zusammengelegt, sodass insgesamt 33 Dosisgruppen verblieben.

Im Unterschied zu dieser Vorgehensweise führen ROLLER und POTT (2005) in **Schritt 1** zunächst Einzelauswertungen der meist nur aus 2 Messpunkten bestehenden Dosis-Hufigkeitsbeziehungen für jeden einzelnen Vertreter der 19 Stäube mit histologischer Tumordiagnose durch. In **Schritt 2** wurden dann 18 der 19 Stäube – ohne hydrophobes TiO₂, jedoch einschließlich Quarz und amorphes SiO₂ – ausgewertet. Damit standen zunächst zusammen 41 Dosisgruppen mit histologischer oder makroskopischer Tumordiagnose zur Verfügung. Aus diesen Dosisgruppen wurde dann im **3. Schritt** für 4 Stäube „Quarz, Furnaceruß, Al₂O₃ und TiO₂-UF“ jeweils 1 Dosisgruppe aufgrund der nach Schritt 1 gewonnenen Verlaufsformen der DHB'n ausgeschlossen sowie ebenfalls 3 Dosisgruppen ohne eine histologische Diagnose. Zusammen mit der gepoolten Kontrollgruppe verbleiben dann insgesamt 35 Dosisgruppen für die Auswertung. Wegen der Verwendung des Logarithmus der Konzentration müssen außerdem für diese kombinierte Kontrollgruppe mit der Tumorfrequenz Null willkürliche Werte > 0 für die Expositionsparameter angenommen werden, z. B. 0,1 mg im Vergleich zu 0,001 mg, die das Ergebnis „zu einem gewissen Grad“ beeinflussen.

Quarz und amorphes SiO₂ werden bei der nachfolgenden Auswertung durch spezielle Parameter gesondert berücksichtigt. Das Verfahren für den Ausschluss der 4 Dosisgruppen erscheint allerdings als diskussionswürdig, da es nicht lediglich eine maximale Tumorfrequenz benennt, oberhalb derer die Messpunkte aufgrund von Sättigungseffekten verworfen werden müssen. Stattdessen wird aufgrund des speziellen Verlaufs der Dosis-Hufigkeitsbeziehungen z. B. für Furnaceruß (CB-UF) ein Messpunkt bei einer Tumorfrequenz < 70 % verworfen, obwohl für andere Stäube Dosisgruppen mit Tumorfrequenzen von bis zu 88 % in die Auswertung einbezogen werden.

Unsere Vorgehensweise bei der Auswertung auf der Grundlage der histologischen Befunde weicht demnach von der Vorgehensweise von ROLLER und POTT (2005) etwas ab. Allerdings sind die Unterschiede, die sich hieraus ergeben, eher als gering einzuschätzen. Die Ergebnisse unserer Auswertung sind in Tabelle 3.5 für das nicht-lineare und in Tabelle 3.6 für das logistische Regressionsmodell dargestellt. Ergänzend zeigt Abbildung 3.10 beispielhaft die Verteilung der Messpunkte und die Regressionskurve für drei der Modelle von Tabelle 3.5.

Tab. 3.5 Auswertung der histologischen Befunde bei 33 Dosisgruppen von 16 GBS für die nichtlineare Regression. Anders als in den Tabellen 3.4 und 3.6 sind die aus der Regression gewonnenen Koeffizienten der Expositionsparameter normiert, d. h. z. B. dass für ein Modell, welches das Volumen enthält, alle Koeffizienten durch dessen Koeffizienten dividiert werden, sodass der Koeffizient des Volumens stets den Wert Eins besitzt. Die Lage der Daten und die Werte R^2 und χ^2 werden hierdurch nicht betroffen, wohl aber der Absolutwert von X. Es wird nämlich erreicht, dass in allen Modellen, die das Volumen enthalten, grobe Stäube ohne merkliche Beiträge von Oberfläche und Teilchenzahl die gleiche Wirkung besitzen, vgl. Überschrift von Tab. 3.4 zu weiteren Erläuterungen.

Modell	Koeffizienten von X normiert auf V				Regression ln(X) gegen Y			
	Volumen K0	Oberfläche K1	PT K2	A+A K3	R^2	a	b	χ^2
1	1				0,27	-1,17	0,59	222,79
2		10			0,40	-0,79	0,64	178,71
3			1,00E-03		0,12	-3,54	0,17	234,46
4				1,00E-10	0,17	-0,75	0,30	225,73
5			1,00E-14	2,20E-12	0,18	0,37	0,30	226,41
6	1	20,99			0,70	-3,47	1,10	94,10
7	1		3,41E-13		0,58	-2,46	0,88	109,99
8	1			9,01E-12	0,61	-2,68	0,95	105,43
9	1	19,57		7,08E-13	0,70	-3,44	1,09	93,92
10	1	10,75	5,48E-14		0,68	-3,16	1,07	102,54
11	1		6,88E-14	7,54E-12	0,62	-2,70	0,95	101,61
12	1	20,18	1,57E-14	1,00E-16	0,70	-3,45	1,09	93,84

Tab. 3.6 Auswertung der histologischen Befunde bei 33 Dosisgruppen von 16 GBS für die logistische Regression. Vergleich der 12 Modelle für den Expositionsparameter mit dem Modell von POTT und ROLLER, aufgrund dessen neben dem retinierten Volumen die aus Durchmesserangaben gebildeten Durchmesserklassen „GBS-UF, GBS-F klein und GBS-F groß“ als Modell 13 Verwendung finden, vgl. Überschrift von Tab. 3.4 zu weiteren Erläuterungen.

Modell	Koeffizienten des Expositionsparameters X					Regression ln(X) gegen Y			
	Konstante	Volumen K0	Oberfläche K1	PT K2	A+A K3	R^2	a	b	χ^2
1	-0,80	0,46	0,00			0,27	-0,13	1,29	222,79
2	0,65		0,58			0,40	-0,03	1,09	178,71
3	-3,89			0,14		0,12	-0,08	1,20	234,46
4	-6,53				0,26	0,17	-0,07	1,17	225,73
5	-6,89			-0,07	0,35	0,18	-0,06	1,16	223,90
6	-0,51	0,44	0,57			0,63	-0,05	1,14	104,58
7	-8,83	0,67		0,25		0,52	-0,09	1,07	144,06
8	-11,31	0,64			0,37	0,57	-0,09	1,13	129,03
9	-2,65	0,47	0,48		0,07	0,64	-0,06	1,15	103,23
10	-3,41	0,51	0,45	0,09		0,66	-0,07	1,15	99,70
11	-11,07	0,65	0,00	0,07	0,28	0,57	-0,09	1,11	129,00
12	-0,26	0,48	0,58	0,17	-0,20	0,67	-0,07	1,15	95,24
13		K0	UF	KF		0,69	-0,14	1,16	83,39
	-2,66	0,94	1,73	0,52					

Dabei wird anders als in Abbildung 3.9 eine lineare Skalierung des Expositionsparameters X gewählt. Während die logarithmische Skalierung eher eine Bewertung der Güte der Korrelation erlaubt, lässt die lineare Skalierung eindeutig das Fehlen oder Vorhandensein eines Schwellenwertes erkennen, Abschnitt 4.2.3.

Beim nichtlinearen Regressionsmodell von Tabelle 3.5 zeigt sich im Vergleich mit den aus den makroskopischen Befunden gewonnenen Modellen von Tabelle 3.4 bei einer weitgehenden Übereinstimmung in der Rangordnung der Modelle für die univariate Auswertung der einzelnen Expositionsparameter tendenziell ein niedrigerer Wert von R^2 . In den kombinierten Modellen ist R^2 dagegen stets erhöht und erreicht für Modell 6, 9 und 12 jeweils einen Wert von 0,7. Auch bei diesem Vergleich ist jedoch die Reduktion der Freiheitsgrade bei Erhöhung der Zahl der Modellparameter zu beachten.

Für die logistische Regressionsanalyse nach Tabelle 3.6 ergibt sich dagegen trotz der Verwendung eines zusätzlichen Koeffizienten (konstantes Glied) im Vergleich mit der nichtlinearen Analyse von Tabelle 3.5 eine etwas schlechtere Korrelation für die Kombinationsmodelle. Dagegen stimmen die Ergebnisse bei univariater Auswertung überein. Auch hier bleiben jedoch die relativen Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen im Wesentlichen erhalten. So ergibt sich für die Kombination des Volumens mit einem der drei anderen Parameter in allen 3 Tabellen stets für die Oberfläche die beste Korrelation. Die Hinzunahme der A+A oder der PT oder beider gemeinsam als weitere Parameter liefert darüber hinaus allenfalls einen kleinen Anstieg von R^2 .

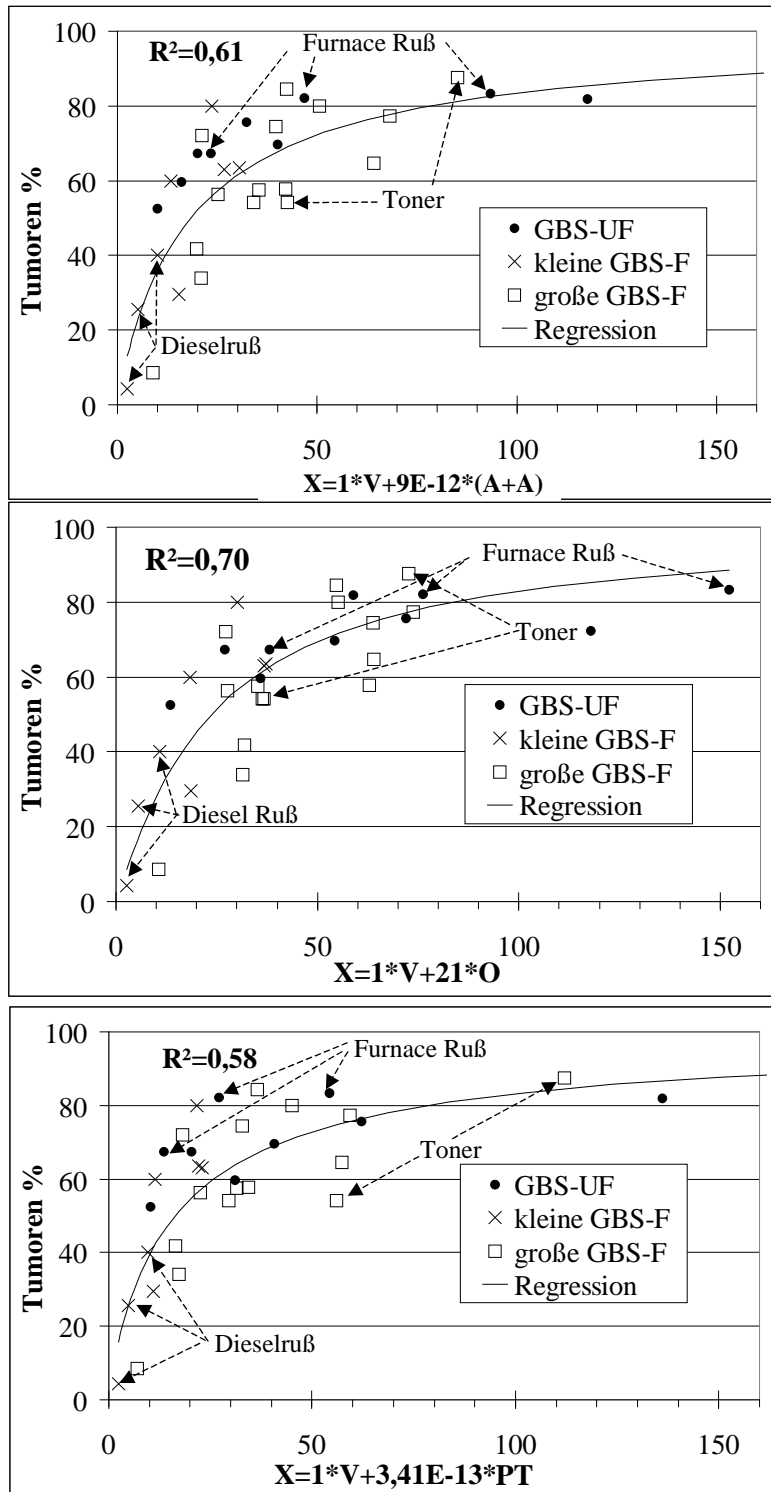


Abb. 3.10 Verteilung der Messpunkte und Regressionskurven für Modell 6 (Mitte) und Modell 8 (oben) aus Tabelle 3.5 für die histologischen Befunde bei nichtlinearer Regression. Durch den kombinierten Expositionsparameter X werden die Messpunkte so angeordnet, dass ein funktionaler Zusammenhang erkennbar wird. Der Verlauf der Regressionskurve ist in der Lage 61 % (oben) bzw. 70 % (Mitte) der gesamten Varianz zu erklären. Die Modelle sind auf den Wert 1 für den Koeffizienten des Volumens normiert. Modell 7 (unten).

Schließlich enthält Auswertung Nr. 13 in Tabelle 3.6 auch die von POTT und ROLLER (2006) vorgeschlagene Kombination zwischen dem Volumen und den drei Größenklassen. Wie von diesen Autoren erwartet, besitzt R^2 bei diesem Modell im Vergleich mit den anderen bei logistischer Regression gewonnenen Ergebnissen mit $R^2 = 0,69$ den höchsten Wert. Bei der Bewertung dieser Beobachtung muss jedoch die in Abschnitt 3.2.4 angesprochene Problematik der Einteilung in drei Größenklassen ebenso beachtet werden, wie die komplexe Aufteilung der Daten in 3 Gruppen mit reduzierter Fallzahl und damit mit einer reduzierten Zahl von Freiheitsgraden. Dabei wird die in dem Modell von ROLLER und POTT erzielte Varianz $R^2 = 0,69$ sogar durch die bei nichtlinearer Regression beobachtete Varianz von 0,7 übertroffen, vgl. Tab. 3.6 und Abb. 3.10.

In Abbildung 3.10 sind die von POTT und ROLLER definierten Durchmesserklassen, hauptsächlich die besonders interessierenden Proben von Diesel- und Furnaceruß sowie von Toner, gekennzeichnet. Für alle 3 Modelle lassen sich die Messpunkte durch einen funktionalen Zusammenhang beschreiben. Dabei wird für die Kombination aus Volumen und Oberfläche nicht nur der höchste Wert von R^2 , sondern auch die am besten ausgewogene Verteilung der 3 Durchmesserklassen unterhalb und oberhalb der Regressionskurve beobachtet. Für Dieselruß sind keine gravierenden Unterschiede zwischen den drei Modellen zu erkennen, vermutlich weil hier relativ niedrige Dosierungen verwendet wurden, die mit einer Tumorrates $\leq 40\%$ zu Messpunkten in der Nähe des Ursprungs führen. Für Furnaceruß sind für die Kombinationen sowohl mit den A+A als auch mit den PT anders als mit O gegenüber der Regressionskurve nach links verschoben, was auf einen etwas zu niedrigen Schätzwert für die Exposition in diesen beiden Modellen hindeutet. Für Tonerstäube ergibt die Kombination sowohl mit den A+A als auch mit O eine gute Anpassung an die Regressionskurve. Dagegen ist für PT zumindest einer der beiden Messpunkte nach rechts verschoben, sodass ein tendenziell überhöhter Wert des Expositionsparameters erwartet werden kann.

3.1.6 Zusammensetzung von Tonerstaub aus Nanoteilchen

Nach dem Messbericht der OFU von 2001 waren Suspensionen der eingesetzten Proben hinsichtlich der Partikelgrößenverteilungen, bei allerdings unzureichend definierten Bedingungen der Präparation, durch eine Laser-Rückstreuung untersucht worden (WARDENBACH, 2003). Hierbei ließ Tonerstaub einen Medianwert von $3,4\ \mu\text{m}$ für den Teilchendurchmesser erkennen. Außerdem lag die BET-Oberfläche mit nur $3,5\ \text{m}^2/\text{g}$ für Toner im Vergleich aller 19 Stäube am niedrigsten, vgl. Tab. 2.2. Auch die REM-Aufnahmen dieses Berichtes wiesen Tonerstäube als große Partikel mit Abmessungen von mehreren μm aus. Eine Einordnung als *große GBS-F* erschien damit als unstrittig.

Umso überraschender war daher unsere Reanalyse, wonach die PT von Tonerstaub im Median Durchmesser $< 20\ \text{nm}$ besaßen und je mg fast ebenso viele A+A und eine deutlich größere Zahl von PT angetroffen wurde als bei Dieselruß. Die nach diesem Ergebnis verabreichte A+A-Dosis führte tendenziell zur besten Annäherung des für Toner vorhergesagten Tumorrisikos an die Regressionskurve der 16 GBS, Abb. 3.10. Elektronenmikroskopische Aufnahmen des für die Auszählung verwendeten Filterpräparates und von Streupräparaten der Tonerprobe bestätigten sowohl das kom-

pakte Erscheinungsbild der μ m-großen Tonerpartikel im REM, Abb. 3.11 (links) als auch das Auftreten von A+A aus feinsten PT bei der TEM-Auswertung, Abb. 3.12.

Auch an der Streuprobe auf einem TEM-Netzchen mit Kohlefilm zeigten sich zunächst μ m-große Tonerteilchen, Abb. 3.11 (rechts).

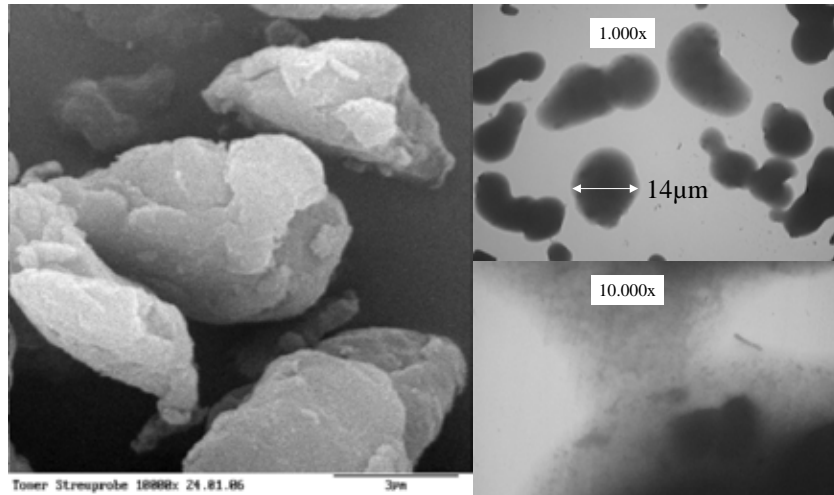


Abb. 3.11 Streuprobe von Toner (Ofu15) links im REM bei 10.000facher und rechts auf einem TEM-Netz bei 1.000- und 10.000facher Vergrößerung. Während der Beobachtung der μ m-großen Partikel im Elektronenstrahl wandeln sich die zunächst scharfen Konturen der Teilchen in flockige Säume und auch im Zentrum einiger Partikeln kommt es zur Aufhellung. Die flockigen Strukturen der Randbereiche lassen bei hoher Vergrößerung feinste Teilchen erkennen. Die Bildunterkanten der TEM-Aufnahmen besitzen eine Länge von 85 μ m (x1.000) und 8,5 μ m (x10.000).

Diese Teilchen besaßen zunächst eine einheitliche dunkle Erscheinung mit scharfen Konturen, ließen jedoch bereits bei 100facher Vergrößerung bei fortgesetzter Bestrahlung nach und nach aufgehellte Randzonen erkennen. Bei höherer Vergrößerung zeigte sich, dass der im Randbereich entstandene flockige Saum aus feinsten PT zusammengesetzt war. Für einige der Teilchen zeigten sich während der Beobachtung im Elektronenstrahl auch in der Mitte plötzliche Aufhellungen.

Schließlich konnte auch an Tonerproben aus einem Kopierer bestätigt werden, dass dessen μ m-große Körner sich aus feinsten PT zusammensetzten, Abschnitt 3.5.

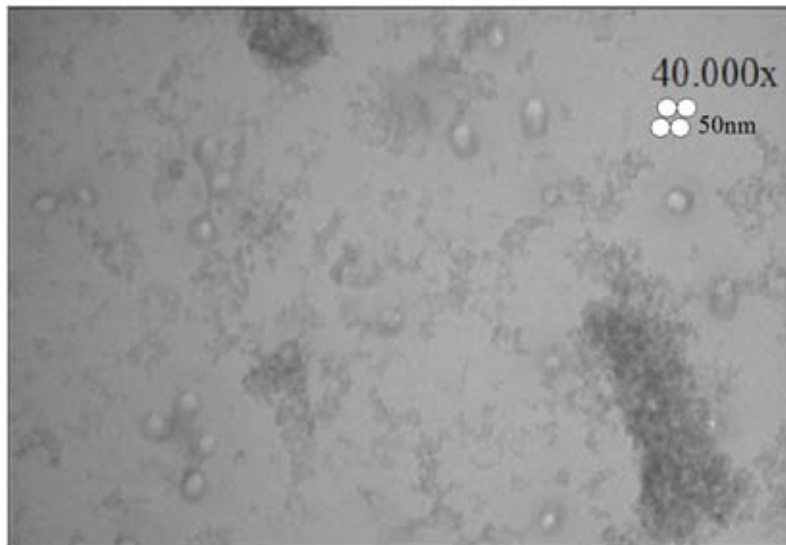


Abb. 3.12 Filterpräparat aus wässriger Suspension nach Ultraschalleinwirkung zur standardisierten Analyse von Tonerstaub bei 40.000facher Vergrößerung im TEM-Betrieb. Die Bildunterkante besitzt eine Länge von 2,1 μm .

3.2 Schweißrauche

3.2.1 Übersicht zu den Probenahmen und den registrierenden Messungen

Eine Zusammenstellung der beim Schweißen von Stählen und Aluminium sowie beim Plasmaschneiden und MIG-Löten in insgesamt 20 unterschiedlichen Arbeitsbereichen beobachteten Massenkonzentrationen zeigt Tabelle 1 im Anhang 1. Ergänzend zu den Messungen mit dem Respicon werden dort in Abbildung 1 (oben) für die A-, T- und E-Fraktion die aus der Filterbeaufschlagung bestimmten Konzentrationen mit den bei Standardkalibrierung jeweils für den mittleren Tyndallometerausschlag resultierenden Konzentrationen verglichen. Anders als z. B. für das Zigarettenrauchen wird hierbei entweder eine annähernd mit dem Tyndallometerausschlag übereinstimmende oder aber eine etwa bis zum Faktor 10 über diesen hinausgehende Massenkonzentration beobachtet. Als mögliche Ursachen kommen eine gegenüber der Vorgabe erhöhte Dichte der Schweiß- und Lötrauche sowie die reduzierte Effizienz der Lichtstreuung einerseits durch außergewöhnlich grobe Teilchen und andererseits durch freie Nanoteilchen in Frage. Insbesondere beim Löten können außerdem auch Flussmitteldämpfe auftreten, die im Luftraum nicht als Teilchen existieren, die aber in den Poren der Filter einen Niederschlag bilden können. Anders als bei Dieselrußen sollten diese Ergebnisse nicht mit einer außergewöhnlichen Messunsicherheit behaftet sein, da sie im Allgemeinen auf Massebelegungen oberhalb der Nachweisgrenze beruhen, die nach Anhang 2 auch für die Belegung der Respiconfilter etwa bei 20 μg angenommen werden kann.

Eine Übersicht sowohl zu den Massenkonzentrationsmessungen von Tabelle 1 im Anhang 1 als auch zu den in Tabelle 2 im Anhang 1 zusammengestellten registrierenden CPC-Messungen der Teilchenkonzentrationen an diesen Arbeitsplätzen gibt Abbildung 3.13.

Insgesamt wurden in 20 Arbeitsbereichen beim Schweißen, Plasmaschneiden und MIG-Löten registrierende Messungen durchgeführt. Dabei wurden 90 Filter bei „langer“ Probenahmedauer zwischen 26 und 77 Minuten mit E-Staub beaufschlagt (stationär mit Probenahmekopf „GSP“ oder personenbezogen mit Kopf „GSA-S“). Entsprechend wurde mit dem Respicon nebeneinander die E-, T- und A-Staubfraktion erfasst. Weiterhin erfolgten speziell für die elektronenmikroskopische Auswertung bei direkter Präparation $n = 29$ Kurzzeitprobenahmen mit einer Dauer zwischen 1 und 10 Minuten mit dem offenen GSA-Kopf. Untersucht wurden die Verfahren Elektrohandschweißen (**EH**), Wolfram- und Metall-Inertgas- sowie Metall-Aktivgasschweißen (**WIG, MIG und MAG**), Autogenschweißen, MIG-Löten sowie Laserschweißen und Plasmaschneiden. Als Materialien wurden Bau- und Edelstahl (**BS, ES**) sowie Aluminium verwendet. Im Fahrzeugbau wurden verzinkte Bleche verarbeitet und in der Schweißtechnischen Lehr- und Versuchsanstalt Hannover (SLV) konnten gezielte Variationen der Stromstärke und der Hilfsmittel – Massivdraht und Fülldraht mit Rutil und basischer Füllung – verglichen werden. Eine Übersicht über die 20 Arbeitsbereiche gibt Tabelle 3.7.

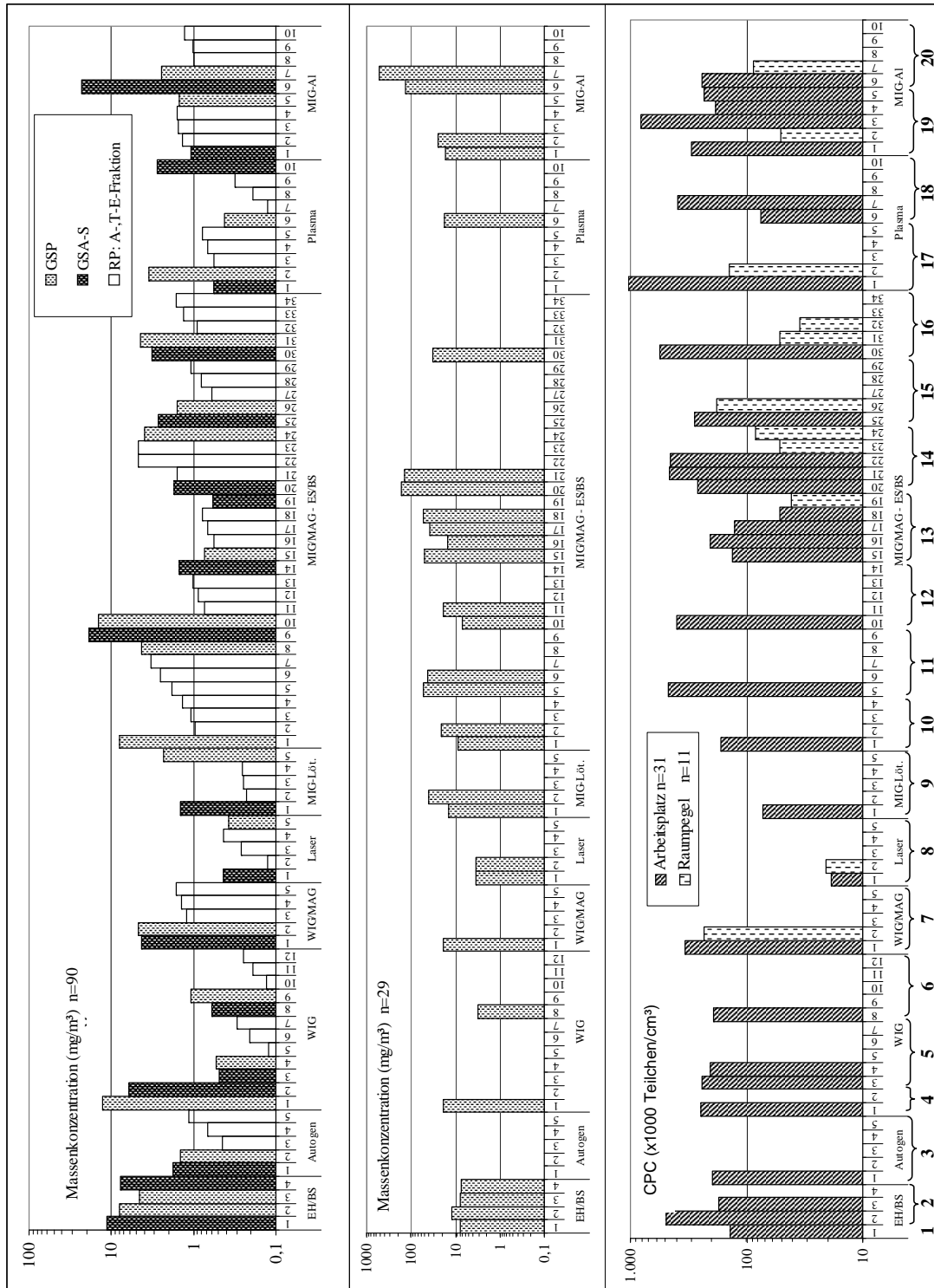


Abb. 3.13 Messungen in 20 Arbeitsbereichen beim Schweißen, Plasmaschneiden und MIG-Löten. Massenkonzentrationsbestimmungen erfolgen n = 90-mal bei „langer“ Probenahmedauer über 26 bis 72 Minuten (oben) und n = 29-mal bei „kurzer“ Probenahmedauer über 1 bis 10 Minuten (Mitte). Teilchenkonzentrationen werden mit dem Kondensationskernzähler 42-mal bestimmt (unten). Den insgesamt 9 Arbeitsbereichstypen sind die 20 Arbeitsbereiche und die 90 Langzeitprobenahmen zugeordnet (längs der Achse des CPC-Diagramms).

Tab. 3.7 Übersicht über die 20 Arbeitsbereiche und die dort gemessenen Mittelwerte der E-Staubkonzentration (ohne Respicon) und der CPC-Teilchenkonzentration.

Nr.	Datum	Verfahren	Werkstoff	Firma-Arbeitsplatz	E-Staub (GSP, GSA-S CPC MW (Teilchen/cm ³))			
					n	MW(mg/m ³)	Arbeitsplatz Hintergrund	
1.	6.10.04	EH	BS	Patient	1	11,49	139.403	
2.	4.11.04	EH	BS	Handwerker	3	6,82	489.453	
3.	17.2.05	Autogen	ES/BS	Tresorbau	2	1,61	196.906	
4.	18.11.04	WIG	BS	Autozubehör	2	9,55	245.370	
5.	6.10.05	WIG	ES/BS	Schweißerwerkstatt	2	0,51	240.720	204.892
6.	22.11.05	WIG	ES/BS	Verpackungsmasch.	2	0,84	192.856	
7.	23.2.06	WIG/MAG	ES	Gitterrosterherstellung	2	4,52	335.155	234.016
8.	21.6.05	Laser	ES/BS	SLV Hannover	2	0,40	18.604	20.713
9.	16.3.05	MIG-Löt.	BS verzinkt	VW Hannover	2	1,88	72.319	
10.	25.1.05	MIG/MAG	ES/BS	Tresorbau	1	7,90	166.033	
11.	24.2.05	MIG/MAG	ES/BS	Tresorbau	2	11,52	470.313	
12.	16.3.05	MAG	BS verzinkt	VW Hannover	2	8,01	397.087	
13.	21.6.05	MAG	BS Massivdraht	SLV Hannover	2	0,66	131.813	41.095
14.	21.6.05	MAG	BS.Fülldraht	SLV Hannover	2	2,82	265.223	84.630
15.	16.2.06	MIG	ES	Gitterrosterherstellung	2	2,12	278.808	181.465
16.	15.3.06	MIG/MAG	ES	Blechverarbeitung	2	3,80	557.259	52.268
17.	13.10.05	Plasma	ES/BS	Schweißerwerkstatt	2	2,04	1.045.016	142.281
18.	16.3.05	Plasma	BS verzinkt	VW Hannover	2	1,60	76.164	
19.	21.6.05	MIG	Al	SLV Hannover	2	1,28	297.064	50.669
20.	9.3.06	MIG	Al	Gitterrosterherstellung	2	12,69	240.576	87.214

Nach Abbildung 3.13 wurden Massenkonzentrationen von bis zu 20 mg/m³ für E-Staub bei „langer“ und bis zu 400 mg/m³ für Spitzenkonzentrationen bei „kurzer“ Probenahme beobachtet sowie Mittelwerte der Teilchenkonzentration bis zu 1.000.000 Teilchen/cm³. Bei der Messung mit „langer“ Probenahmedauer fällt auf, dass mit dem GSA-S – ebenso wie mit dem GSP-Kopf – tendenziell höhere E-Staubkonzentrationen resultieren als für die E-Staubfilter des Respicons. Dies bestätigen auch die Streudiagramme von Abbildung 3.14.

Nach Tabelle 3.7 und Abbildung 3.13 werden mit dem GSA-S und dem GSP-Kopf im Mittel niedrige bis mittlere E-Staubmassenkonzentrationen für das Autogen-, das WIG- und das Laserschweißen (1,6, 3,9 und 0,4 mg/m³) sowie für das MIG-Löten und das Plasmaschneiden (1,9 und 1,8 mg/m³) beobachtet. Höhere Werte ergeben sich für das EH-Schweißen ohne Absaugung (8,0 mg/m³) sowie das MIG- und MAG-Schweißen von Bau- und Edelstahl (5,1 mg/m³) und Aluminium (7,0 mg/m³). Hohe Teilchenkonzentrationen werden beim EH- sowie MIG- und MAG-Schweißen von Stahl und Aluminium beobachtet (314.000, 324.000 und 269.000 Teilchen/cm³) und darüber hinaus auch beim WIG-Schweißen (254.000 Teilchen/cm³) und besonders beim Plasmaschneiden (561.000 Teilchen/cm³). Niedrigere Werte ergeben sich dagegen beim Autogenschweißen (197.000 Teilchen/cm³) sowie insbesondere beim MIG-Löten und beim Laserschweißen (73.000 bzw. 20.000 Teilchen/cm³). Je mg E-Staub resultieren demnach die höchsten Teilchenkonzentrationen einerseits für das Plasmaschneiden und andererseits für das Autogen- und das WIG-Schweißen.

Von besonderem Interesse ist der Vergleich dieser Messergebnisse mit den Untersuchungen von PLITZKO et al. (2006), da dort an Schweißere Arbeitsplätzen im Schiffbau personenbezogen hinter dem Schweißerschild mehr als 500 Messungen des E-Staubes und mehr als 300 Messungen des A-Staubes mit einem speziellen E-Staubkopf und dem Respicon und ebenso orientierende Teilchenkonzentrationsmessungen mit dem CPC und Teilchengrößenanalysen mit dem Mobility Particle Sizer zur Verfügung standen. Bei bevorzugter Messung an stark exponierten Schweißern wurde selbst hinter dem Schutzschild Schichtmittelwerte von $11,03 \text{ mg/m}^3$ für den E-Staub und $8,25 \text{ mg/m}^3$ für den A-Staub beobachtet und lagen damit im Allgemeinen oberhalb der von uns angetroffenen Konzentrationswerte. Die Häufigkeitsverteilung war mit einer geometrischen Standardabweichung von etwa 3 logarithmisch normal. Bei einem Hallenhintergrund von $0,66 \text{ mg/m}^3$ wurden die höchsten E-Staubkonzentrationen mit im Mittel 22 mg/m^3 in geschlossenen Bereichen beobachtet. Vergleichsweise niedrig waren dagegen die hinter dem Schweißerschild gemessenen Teilchenkonzentrationen mit $310.000 \text{ Teilchen/cm}^3$ hinter dem Handschild und $170.000 \text{ Teilchen/cm}^3$ hinter dem Kopfschild. Da die Messung ohne Verdüner erfolgen musste, wurden hierbei allerdings die Spitzenkonzentrationen oberhalb von ca. $500.000 \text{ Teilchen/ml}$ abgeschnitten.

Streudiagramme der mit den unterschiedlichen Sammlern nebeneinander halbstationär oder personenbezogen gewonnenen E-Staubmassenkonzentrationen sowie dieser Massenkonzentrationen und der mit dem CPC gewonnenen Teilchenkonzentrationen zeigen die Abbildungen 3.14 und 3.15. Bezüglich der Korrelation dieser Parameter fällt auf, dass diese zwischen den drei Serien der Massenkonzentrationsmessungen mit Koeffizienten zwischen 0,13 und 0,33 fast ebenso niedrig ist wie zwischen der Massen- und der Teilchenkonzentration mit Koeffizienten zwischen 0,07 und 0,2. Dabei führt nach Abbildung 3.14 der Vergleich einerseits zwischen den Probenahmen, die stets nebeneinander am gleichen Ort erfolgten (GSP, Respicon und CPC), und andererseits zwischen diesen „halbstationären“ und den „personenbezogenen“ Probenahmen (stets nur GSA-S) für den E-Staub nicht zu einem eindeutigen Unterschied. So ergibt sich zwischen der personenbezogenen und der halbstationären Probenahme sowohl der höchste als auch der niedrigste Korrelationskoeffizient, und zwar 0,33 im Vergleich zum Respicon und 0,13 im Vergleich zum GSP. Für die mit dem CPC resultierende Teilchenkonzentration ist die Korrelation zu den ebenfalls halbstationären GSP- und Respicon-Messungen des E-Staubes allerdings mit $R = 0,17$ und $0,19$ tendenziell gleichermaßen höher als zu der personenbezogenen GSA-S-Messung mit $R = 0,09$.

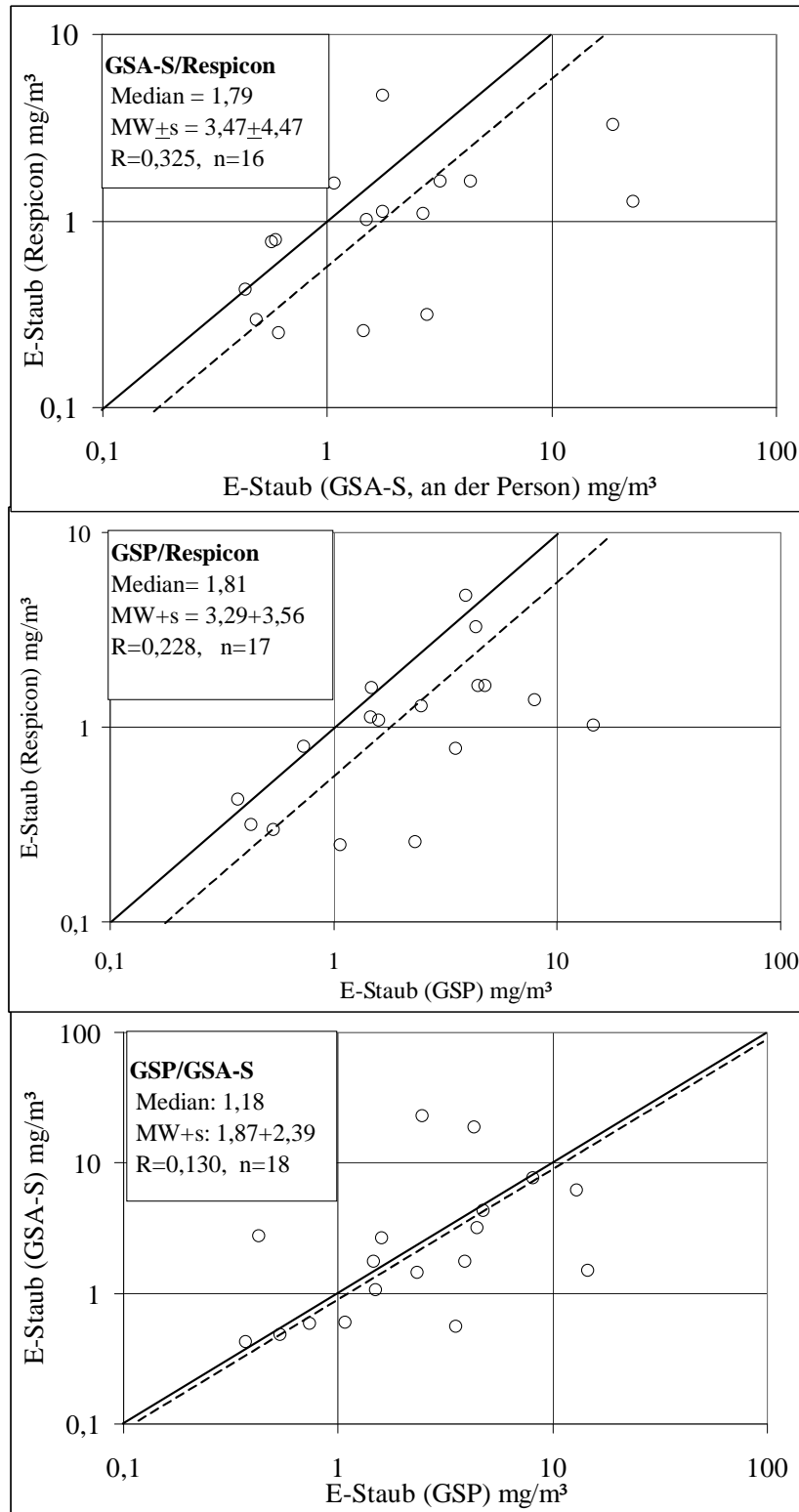


Abb. 3.14 E-Staubmessung bei personenbezogener Probenahme mit dem GSA-S-Sammler und bei halbstationärer Probenahme mit Respicon und GSP-Sammler an Schweißarbeitsplätzen. Der Vergleich mit der Identitätsgeraden (durchgezogen) und der Geraden, die dem Medianwert des Anstiegs entspricht (gestrichelt), zeigt, dass die mit dem Respicon gewonnene E-Staubkonzentration sowohl mit dem GSA-S (oben) als auch mit dem GSP-Sammler (Mitte) deutlich übertroffen wird.

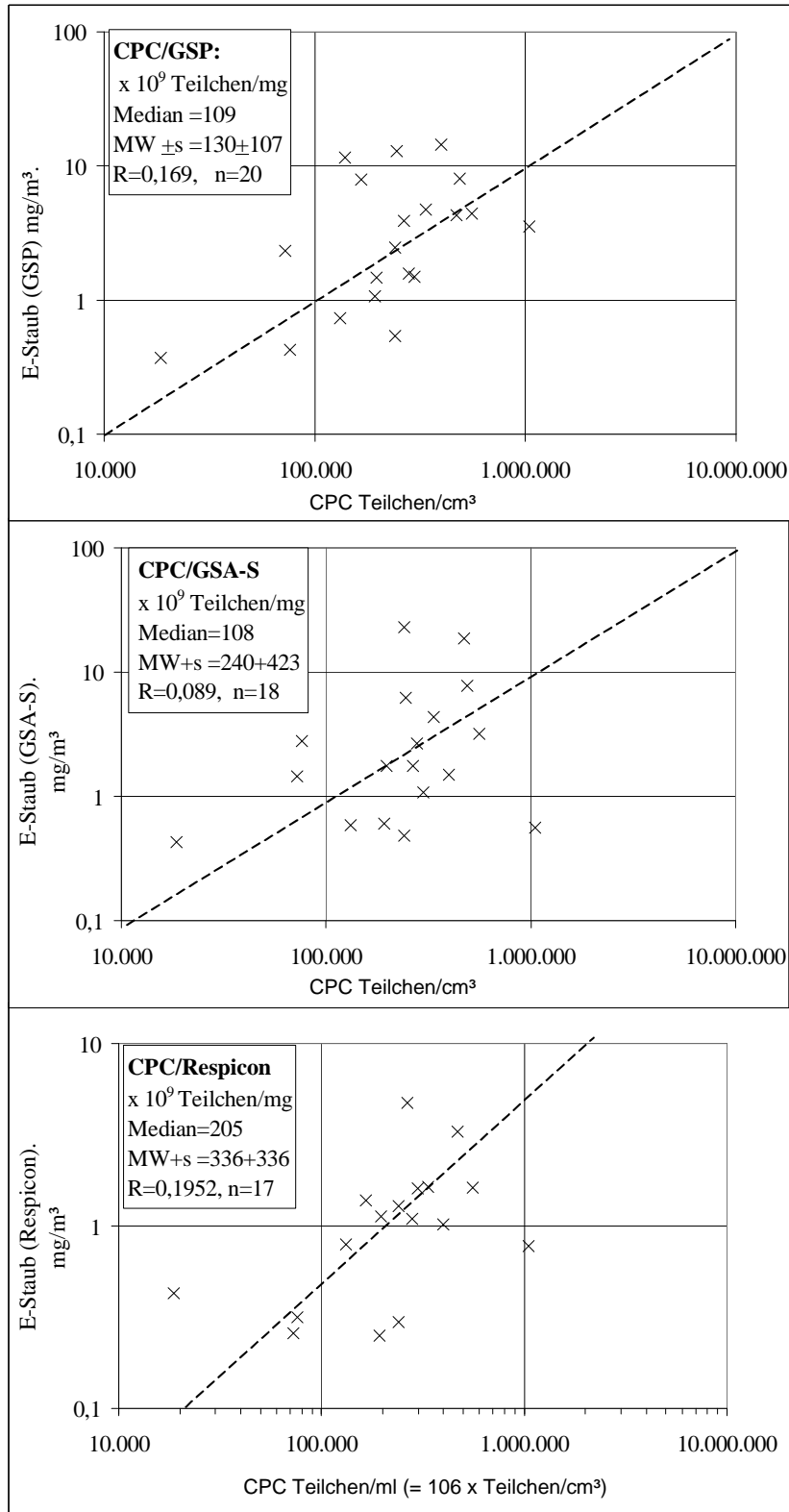


Abb. 3.15 Vergleich der CPC-Messungen der Teilchenkonzentration mit den E-Staubmessungen, mit dem Respicon und dem GSP-Sammler bei halbstationärer Probenahme und bei personenbezogener Probenahme mit dem GSA-S-Sammler. Angegeben ist jeweils die Gerade, die dem Medianwert des Anstiegs entspricht.

3.2.2 Elektronenmikroskopie und registrierende Messungen der Teilchenkonzentration

Eine Übersicht zu den Ergebnissen der Elektronenmikroskopie in 19 der 20 Arbeitsbereiche gibt Abbildung 3.16 für die Konzentrationen der A+A (oben) und der PT (unten) bei direkter und indirekter Präparation jeweils im Vergleich mit den registrierenden Messungen der Teilchenkonzentration.

Als ergänzende Informationen sind in Abbildung 3.17 (oben) die Mittelwerte der anzahlgewichteten Durchmesser der PT und der kugeläquivalenten mittleren Durchmesser der A+A dargestellt. Schließlich zeigt Abbildung 3.17 (unten) die %-Anteile der PT, die sich in A+A mit einem kugeläquivalenten Durchmesser < 100 nm befinden, an allen PT.

Für die PT-Konzentration sowohl im Vergleich mit der CPC-Teilchenkonzentration als auch der A+A-Konzentration zeigt sich der erwartete Anstieg (Abb. 3.16 sowie die Streudiagramme in den Abbildungen 2 und 3 im Anhang 1). Dabei liegen für die PT die Medianwerte im Vergleich mit der CPC-Teilchenkonzentration bei einem Verhältnis von 69:1 bei direkter und 6,0:1 bei indirekter Präparation. Für je eine Messung beim WIG- und Autogenschweißen zeigt sich bei indirekter Präparation sogar das Fehlen eines Anstiegs. Die größten Anstiege bis zum Verhältnis 1270:1 werden beim MIG-/MAG-Schweißen von Bau- und Edelstahl sowie beim MIG-Löten und EHSchweißen beobachtet. In den Streudiagrammen von Abbildung 2 und 3 im Anhang 1 wird im Vergleich zur CPC-Teilchenkonzentration stets das Fehlen einer Korrelation registriert ($R^2 < 1\%$). Dagegen zeigt sich eine gute Korrelation bei dem nicht durch die zahlreichen Einflussparameter der Probenahme gestörten Vergleich zwischen den jeweils am selben Filter gewonnenen PT- und A+A-Konzentrationen. Die Medianwerte bei direkter und indirekter Präparation liegen hier bei 60:1 ($R^2 = 84\%$) und 21:1 ($R^2 = 87\%$). Angesichts einer derart massiven Störung des Vergleiches mit der CPC-Messung durch die Bedingungen der Probenahme verwundert es nicht, dass auch die von RÖDELSPERGER et al. (2003) aus Prüfstandversuchen berichteten systematischen Unterschiede zwischen der Konzentration der A+A bei direkter und indirekter Präparation und der Teilchenkonzentration nicht bestätigt werden. So stehen die Medianwerte mit 1,07:1 bei direkter und 0,29:1 bei indirekter Präparation diesem Trend entgegen. Allerdings zeigen zumindest einige der beim MIG- und MAG-Schweißen von Bau- und Edelstahl beaufschlagten Filter den aufgrund des Zerfalls der A+A in wässriger Suspension im Vergleich zu der CPC-Teilchenkonzentration erwarteten Anstieg der A+A-Konzentration (bis zum Faktor 57:1). Auch führt nach Abbildung 3.17 (oben) die indirekte Präparation fast durchgängig zu kleineren A+A-Durchmessern als die direkte Präparation. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass der Zerfall der A+A in wässriger Suspension, der nach RÖDELSPERGER et al. (2003) unter den Bedingungen standardisierter Prüfstandversuche in einem Strömungskanal, der bei indirekter im Vergleich zu direkter Präparation als Anstieg der A+A-Konzentration beobachtet wird, auch hier auftritt. Jedoch tritt ein entsprechender Konzentrationsanstieg aufgrund der gravierenden Unterschiede bei den Parametern der Probenahme und der daraus resultierenden unzureichenden Vergleichbarkeit der Messungen aus dem Konzentrationsvergleich nicht hinreichend deutlich in Erscheinung.

In Übereinstimmung mit den nach Abbildung 3.13 beobachteten hohen CPC-Teilchenkonzentrationen je mg E-Staub werden nach Abbildung 3.17 beim WIG-Schweißen auch die höchsten Anteile von PT in kleinen A+A mit einem kugeläquivalenten Durchmesser < 100 nm bei direkter Präparation beobachtet und zusammen mit dem WIG-Löten auch bei indirekter Präparation. Speziell beim WIG-Schweißen werden diese Rauche aber oft nur mit einer niedrigen Massenkonzentration freigesetzt, vgl. auch RÖDELSPERGER et al. (2003).

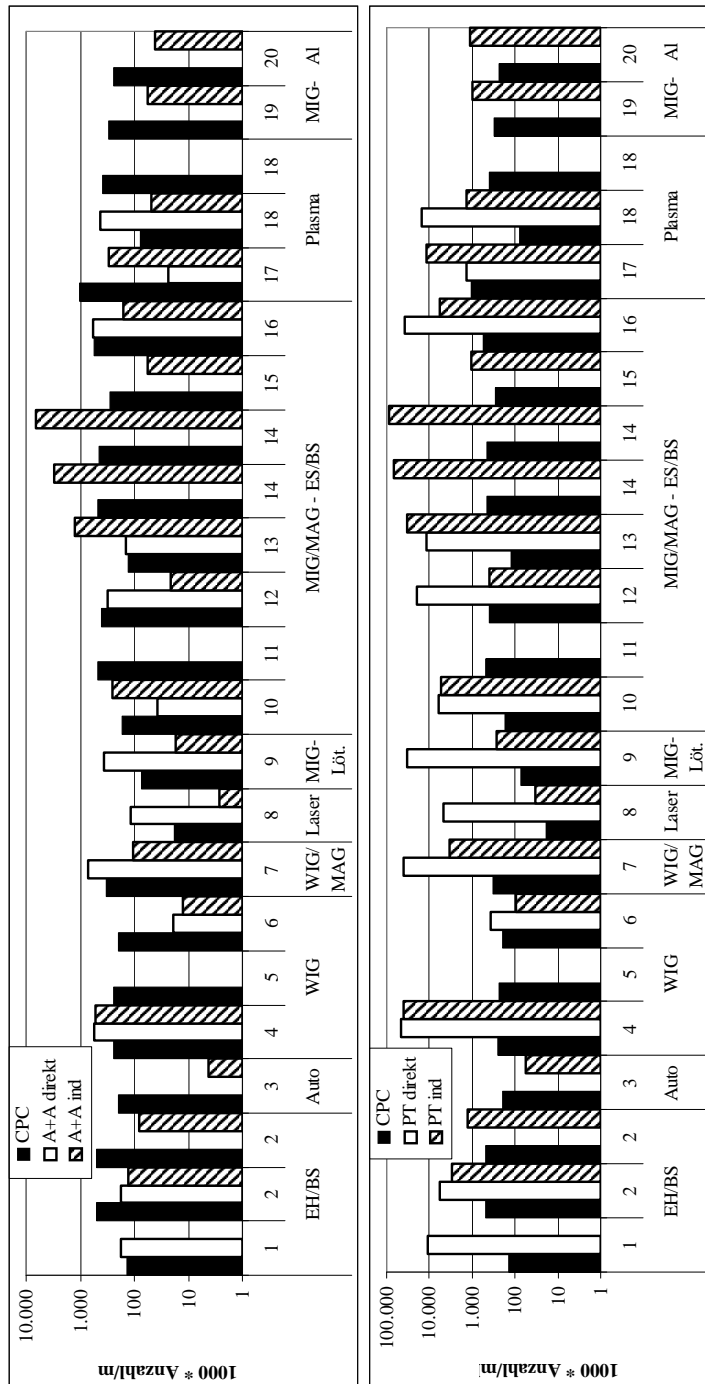


Abb. 3.16 Elektronenmikroskopische Analyse von Schweißrauchmessungen in 19 der 20 Arbeitsbereiche bei direkter und indirekter Präparation der Filterproben im Vergleich mit den Teilchenkonzentrationen der CPC-Messung. Oben: Konzentration der A+A. Unten: Konzentration der PT.

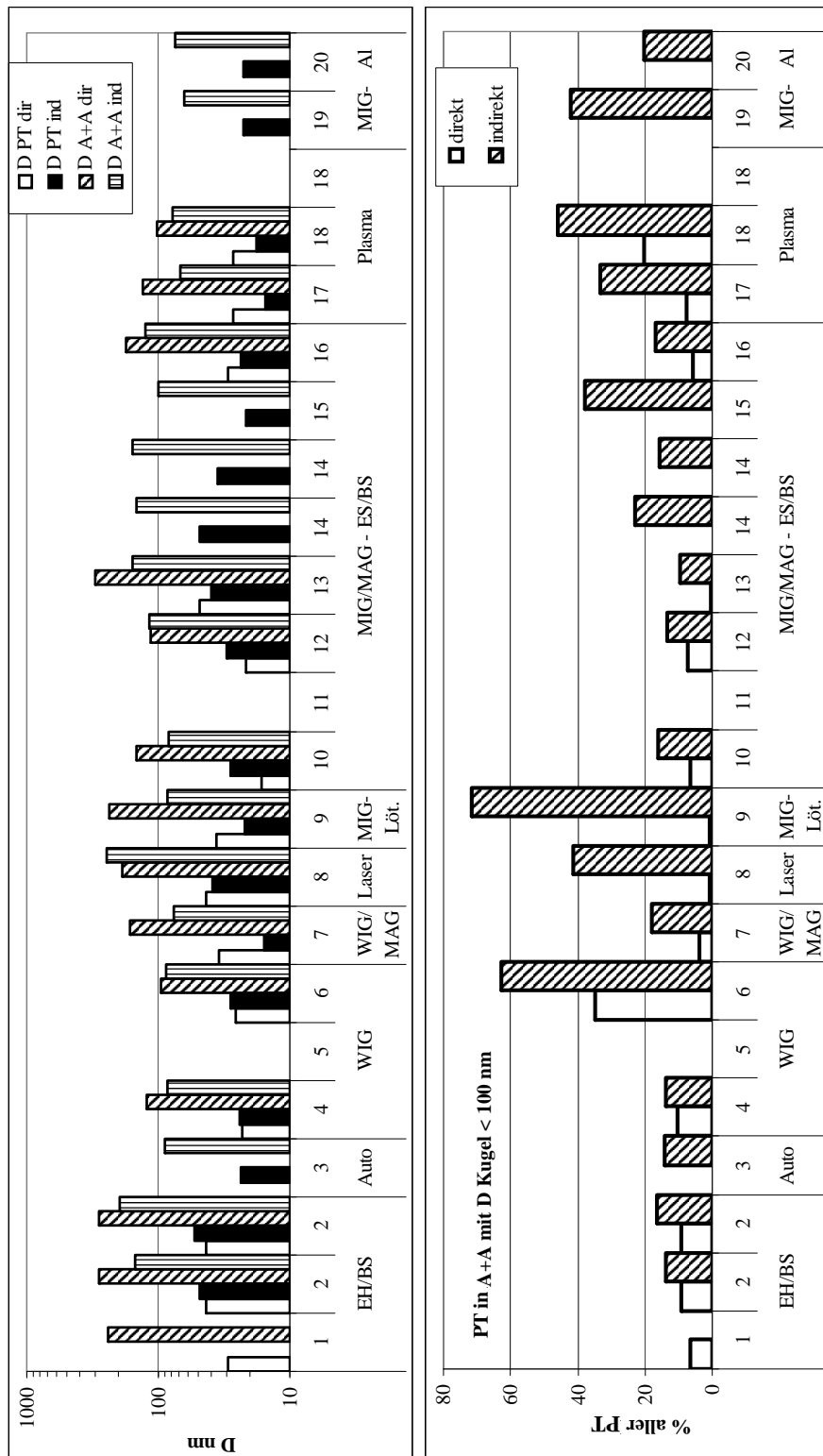


Abb. 3.17 Elektronenmikroskopische Analyse von Schweißrauchmessungen in 19 der 20 Arbeitsbereiche bei direkter und indirekter Präparation der Filterproben im Vergleich mit den Teilchenkonzentrationen der CPC-Messung. Oben: Vergleich der Mittelwerte des anzahlgewichteten Durchmessers der PT und des kugeläquivalenten mittleren Durchmessers der A+A. Unten: PT, die sich in A+A mit einem kugeläquivalenten Durchmesser < 100 nm befinden. %-Anteil an allen PT.

3.2.3 Beispiele von Schweißrauchmessungen

3.2.3.1 Plasmaschneiden am 13.10.05

Abbildung 3.18 zeigt die Probenahme beim Plasmaschneiden von Aluminium und Edelstahl. Eine Zusammenstellung der hierbei gewonnenen registrierenden Messergebnisse der Teilchenanzahl- und der Massenkonzentration präsentiert Abbildung 3.19.



Abb. 3.18 Plasmaschneiden von Aluminium und Edelstahl in einer Schweißwerkstatt am 13.10.05. Links: Plasmaschneidanlage mit Absaugung sowie Messwagen mit den Geräten für die registrierende Messung und dem Gestänge für die halbstationäre Probenahme (1). Oben links ist der Messpunkt des 2. CPC ersichtlich (2). Rechts oben: Halbstationäre (1) und personenbezogene Probenahme (3) während des Plasmaschneidens. Rechts unten: Plasmaelektrode und Werkstück nach dem Schnitt.

Die E-Staubkonzentration der halbstationären Probenahme am Ort der registrierenden Messung (1) dicht an dem Schneidplasma ist mit $3,5 \text{ mg/m}^3$ fast 6 mal größer als die Konzentration der personenbezogenen Probenahme am Schweißer (3) mit $0,56 \text{ mg/m}^3$. Ähnlich steht der an Messort (1) mit dem CPC gemessenen Anzahlkonzentration von im Mittel $1.045.000$ Teilchen/ml an dem relativ weit entfernten Messort (2) eine Konzentration von 142.000 CPC-Teilchen/ml gegenüber.

Mit dem TEM resultiert für das über 50 min mit dem GSP-Kopf ebenfalls an Messort (1) beaufschlagte Filter Nr. 445 bei indirekter Präparation (Anh. 1, Tab. 5) eine Konzentration von 293.000 A+A/ml bzw. $11.468.000$ PT/ml. Das personenbezogen über 30 min (Messort 3) beaufschlagte Filter Nr. 444 wurde direkt ausgewertet. Mit 24.000 A+A/ml bzw. $1.380.000$ PT/ml (Anh. 1, Tab. 4) ergab sich nur etwa $1/10$ der A+A- und PT-Konzentration an Messort (1). Zwischen der halbstationären und der personenbezogenen Probenahme besteht demnach eine ähnliche Relation, wie sie mit $1:6$ bereits bei den E-Staubmessungen beobachtet wurde. Allerdings sind die A+A-Konzentrationen an Messort (1) und (3) im Verhältnis $1:3$ bzw. $1:6$ niedriger als die CPC-Teilchenkonzentrationen an Messort (1) und dem im Vergleich zu Messort (3) noch weiter von der Quelle entfernten Messort (2).

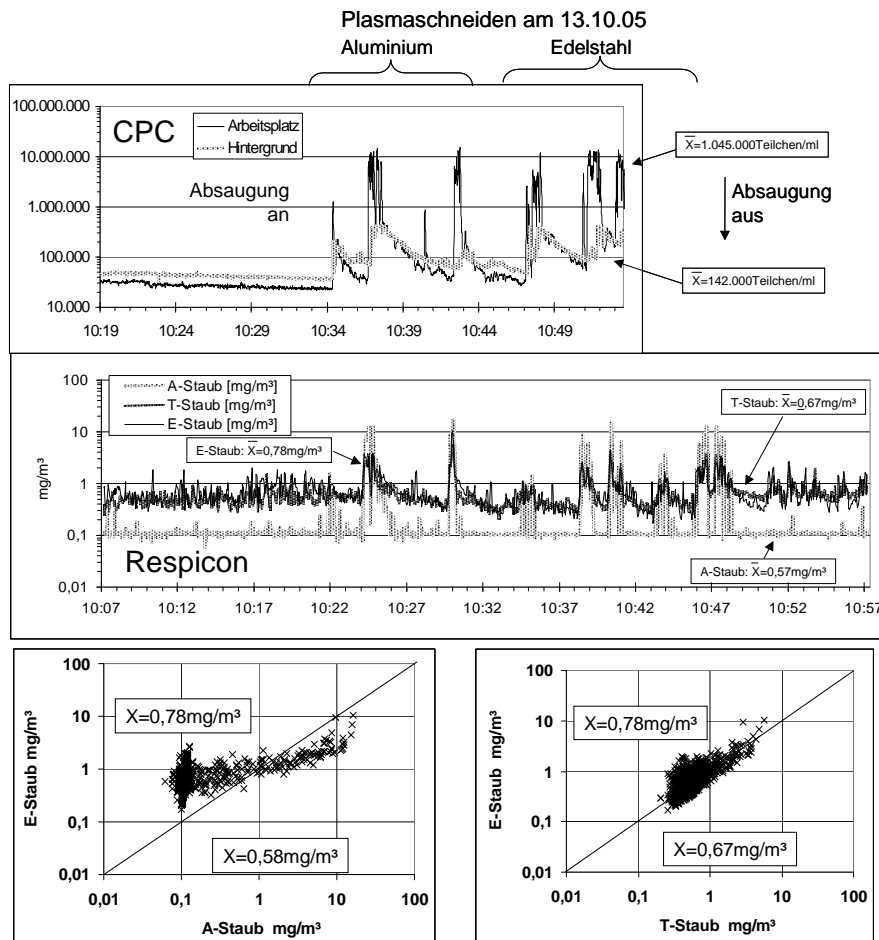


Abb. 3.19 Oben und Mitte: Registrierende Bestimmung der Teilchenzahl- und der Massenkonzentration mit dem CPC und dem Respicon beim Plasmaschneiden am 13.10.2005. Unten: Streudiagramme für die E- im Vergleich zur A- und T-Staubkonzentration.

Die mit dem CPC nach Abbildung 3.19 gemessene Teilchenanzahlkonzentration ist vor Beginn der Schneidarbeiten mit ca. 30.000 Teilchen/ml an Messort (1), unmittelbar über der Schneidanlage, sogar etwas niedriger als mit ca. 40.000 Teilchen/ml bei der Hintergrundmessung (2). Während der Schnitte wird allerdings nur an Messort (1) ein steiler Anstieg um mehr als 2 Größenordnungen auf bis zu 15.500.000 Teilchen/ml beobachtet. Mit der Hintergrundmessung (2) werden dagegen nur maximal etwa 400.000 Teilchen/ml erreicht, die damit einem weit geringeren Anstieg gegenüber dem Anfangswert, etwa bis zum 10fachen dieses Untergrundwertes, entsprechen.

Mit dem Respicon wird bereits vor Beginn der Schneidarbeiten eine relativ hohe E-Staubkonzentration von ca. 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Diese steigt während der Schneidarbeiten nur um weniger als eine Größenordnung auf etwa 3 bis 4 mg/m^3 an. Dagegen zeigt sich für den A-Staub über die gesamte Dauer der Messung ein weit niedrigeres einheitliches Grundniveau bei 0,1 mg/m^3 . Von diesem aus kommt es aber während der Schnitte, ähnlich wie bei der Teilchenkonzentration, innerhalb von Sekunden zu steilen Anstiegen um bis zu 2 Größenordnungen etwa auf das Niveau der

E-Staubkonzentration. Auch werden bemerkenswerter Weise für die aus der Beladung der Filter bestimmten E-, T- und A-Staubmassenkonzentrationen im Vergleich mit den jeweiligen Tyndallometerausschlägen mit 2,7 zu 1, 4,5 zu 1 und 16,5 zu 1 sehr unterschiedliche Verhältnisse beobachtet. Diese im Vergleich zum E-Staub stärkere Anhebung insbesondere des A-Staubes kann dabei im Bereich der Konzentrationsspitzen sogar zu dem Paradoxon einer gegenüber dem E-Staub scheinbar größeren A-Staubmassenkonzentration führen, vgl. Abschnitt 3.6. Der Effekt zeigt sich besonders deutlich auch in den Streudiagrammen durch zahlreiche Punkte im „verbotenen“ Bereich unterhalb der Geraden

E-Staub = A-Staub und E-Staub = T-Staub.

Nach Abbildung 3.19 werden demnach nur während dieser unmittelbar beim Schneiden durch den frisch erzeugten Schweißrauch auftretenden Konzentrationsspitzen bei E-Staubkonzentration von mehreren mg/m^3 vergleichbar steile Anstiege sowohl der Teilchen- als auch der A-Staubmassenkonzentration beobachtet. Außerhalb der Schneidprozesse brechen diese Konzentrationsspitzen dann durch die schnelle Agglomeration einzelner Primärteilchen zu größeren A+A bzw. durch die Zusammenlagerung von A-Staub zu T- und E-Staub innerhalb von Sekunden gleichermaßen abrupt zusammen, vgl. KOCH (2003) sowie Abschnitt 3.3.

Demgegenüber wird für den E-Staub ebenso wie auch für die Teilchenkonzentration an Messort (1) außerhalb der Spitzen und im Hintergrund an Messort (2) ein relativ langsamer annähernd exponentieller Abfall mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung von einer Minute beobachtet, der aus Luftwechsel und Abscheidung resultieren dürfte. Derartige Unterschiede einerseits zwischen den Konzentrationsspitzen und den Untergrundkonzentrationen und andererseits der Masse des A-, T- und E-Staubes sind offenbar typisch für registrierende Messungen bei Schweißarbeiten unmittelbar im Bereich der Rauchentstehung. Sie sind in modifizierter Form auch in den nachfolgend beschriebenen Beispielen und insbesondere auch in dem in Anhang 3 wiedergegebenen Messbericht beim MIG-Schweißen nach Abbildung 12 bis 15 im Anhang 3 zu beobachten.

Einen Vergleich der beiden bei direkter bzw. indirekter Präparation beaufschlagten Filter zeigt schließlich Abbildung 3.20.

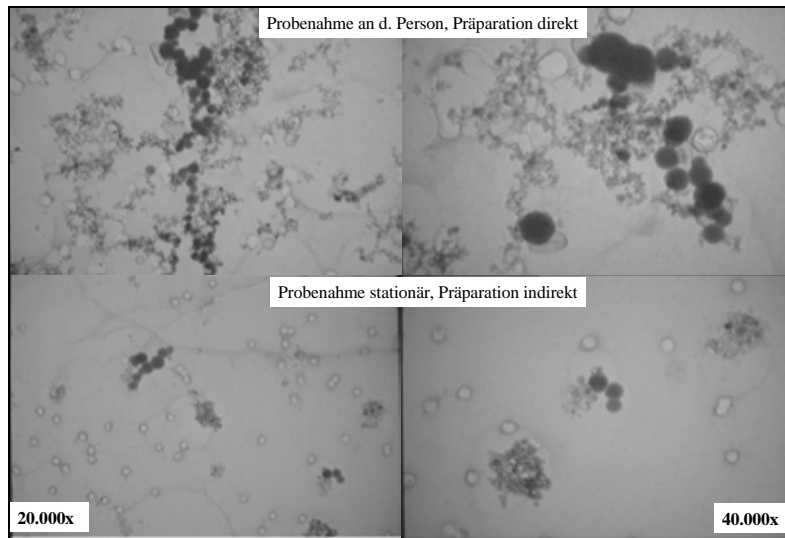


Abb. 3.20 TEM-Aufnahmen der am 13.10.2005 beim Plasmaschneiden von Aluminium und Edelstahl gesammelten Filterniederschläge. Oben: Das über 30 Minuten an der Person mit 25 µg beaufschlagte Filter Nr. 444 bei direkter Präparation. Unten: Aus dem stationär mit 616 µg beaufschlagten Filter Nr. 445 wurde bei indirekter Präparation aus der Suspension ein Filter mit einem Aliquot von 4,1 µg beaufschlagt.

In Übereinstimmung mit Abbildung 3.20 wird bei der standardisierten TEM-Auswertung für die A+A der mittlere kugeläquivalente Durchmesser auf 102 µm (direkt) bzw. 68 nm (indirekt) abgeschätzt. Für die PT ergeben sich vergleichsweise niedrige mittlere Durchmesser von 27 nm (direkt) und 15 nm (indirekt).

3.2.3.2 MIG-Schweißen am 16.2.06

Abbildung 3.21 zeigt eine Probenahme beim MIG-Schweißen. Eine Zusammenstellung der hierbei gewonnenen registrierenden Messergebnisse der Teilchenanzahl- und der Massenkonzentration präsentiert Abbildung 3.22.

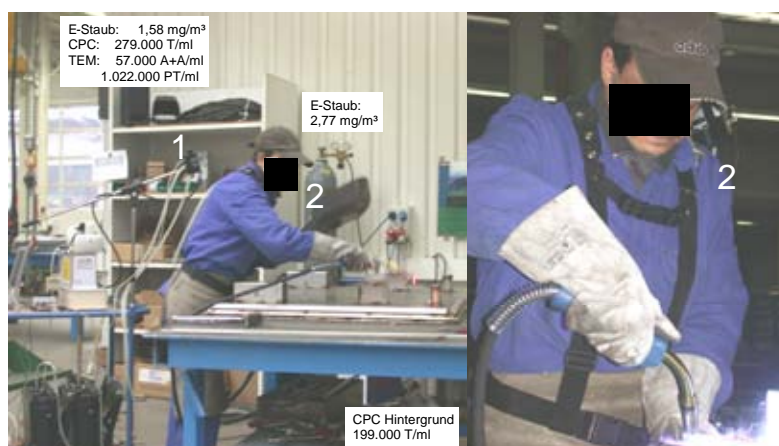


Abb. 3.21 Stationäre und personenbezogene Probenahme beim MIG-Schweißen von Edelstahl am 16.2.06.

Bei dem Schweißen von Hand kann das Gestänge offenbar nicht optimal positioniert werden. Daher ergibt sich hier personenbezogen fast das 2fache der stationär registrierten E-Staubkonzentration. Bei unzureichender Absaugung resultiert nach Abbildung 3.22 sowohl für die Massen- als auch für die Teilchenkonzentration ein erhöhtes Untergrundniveau. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationsspitzen und dem Untergrund sind hier weder für die Teilchen- noch für die A- und E-Staubmassenkonzentration deutlich ausgeprägt. So liegt der Anfangswert der Teilchenkonzentration, anders als beim Plasmaschneiden, bereits oberhalb von etwa 100.000 Teilchen/ml. Ein verstärkter Rückgang der A-Staubkonzentration außerhalb der Konzentrationspitzen wird hierbei nicht beobachtet. Auch ergibt die Kalibrierung anhand der Niederschläge auf den Filtern des Respicon keine Messpunkte mit Konzentrationsverhältnissen „A- und T-Staub > E-Staub“ in den „verbotenen“ Bereichen der Streudiagramme. Dagegen sind, anders als beim Plasmaschneiden, auch bei niedrigsten Konzentrationen noch zahlreiche Messpunkte mit „A-Staub = E-Staub“ vorhanden.

Abbildung 3.23 zeigt eine TEM-Aufnahme bei stationärer Probenahme an Messort (1) gesammelten E-Staubes bei indirekter Präparation. Für die A+A wird der mittlere kugeläquivalente Durchmesser auf 101 μm abgeschätzt und ist damit etwas größer als für das Plasmaschneiden nach indirekter Präparation. Für die PT ergibt sich ein mittlerer Durchmesser von 21 nm.

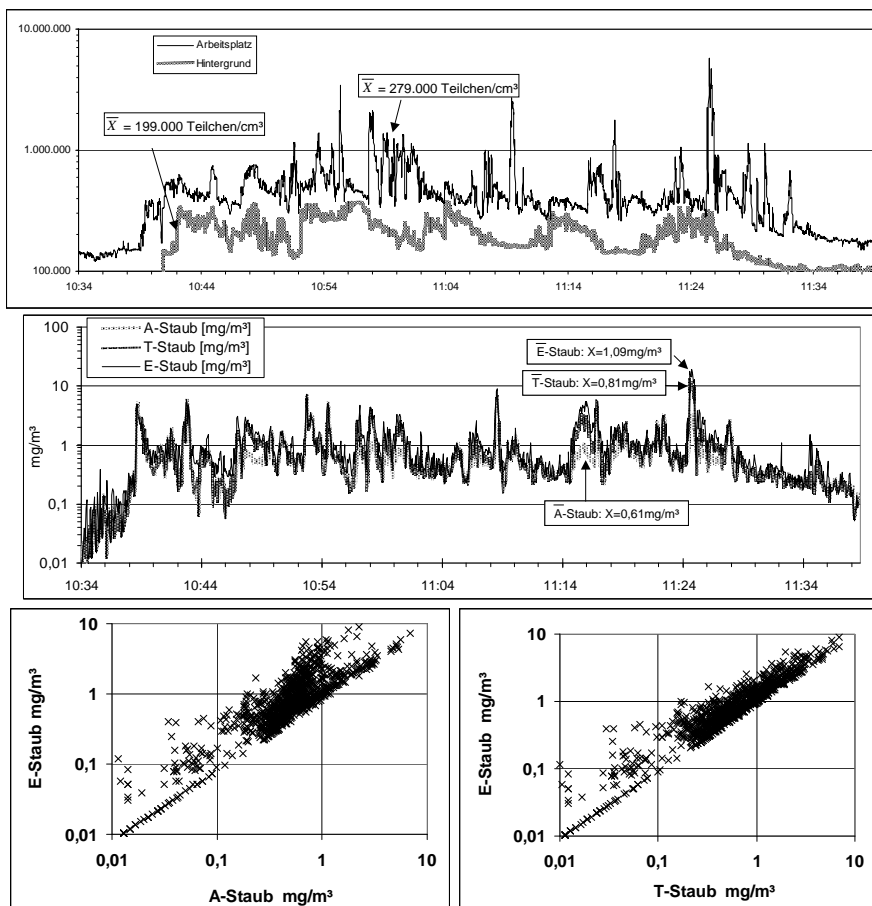


Abb. 3.22 Oben und Mitte: Registrierende Bestimmung der Teilchenanzahl- und der Massenkonzentration mit dem CPC und dem Respicon beim MIG-Schweißen am 16.2.2006. Unten: Streudiagramme für die E- im Vergleich zur A- und T-Staubkonzentration.

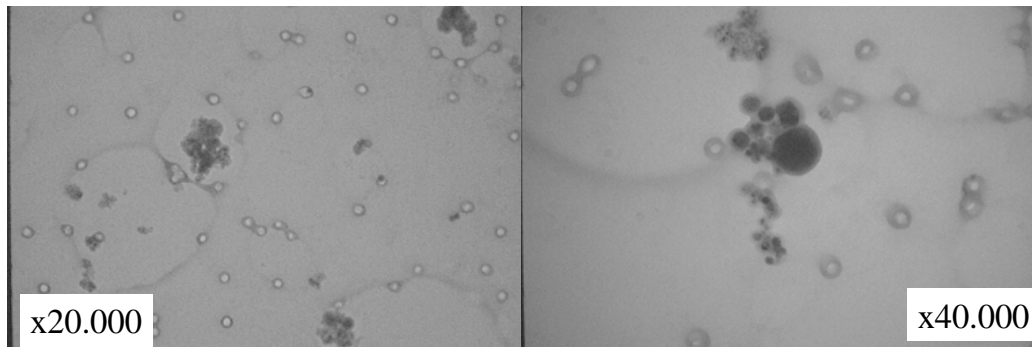


Abb. 3.23 TEM-Aufnahmen des am 16.2.2006 beim MIG-Schweißen von Edelstahl mit dem GSP-Kopf (Filter Nr. 464) gesammelten Filterniederschlag bei indirekter Präparation.

3.2.3.3 WIG-Schweißen am 23.2.06

Abbildung 3.24 zeigt eine Probenahme beim WIG-Schweißen. Eine Zusammenstellung der hierbei gewonnenen registrierenden Messergebnisse der Teilchenanzahl- und der Massenkonzentration präsentiert Abbildung 3.25. Dabei kann eine Beeinträchtigung durch das MAG-Schweißen an Nachbararbeitsplätzen nicht ausgeschlossen werden.

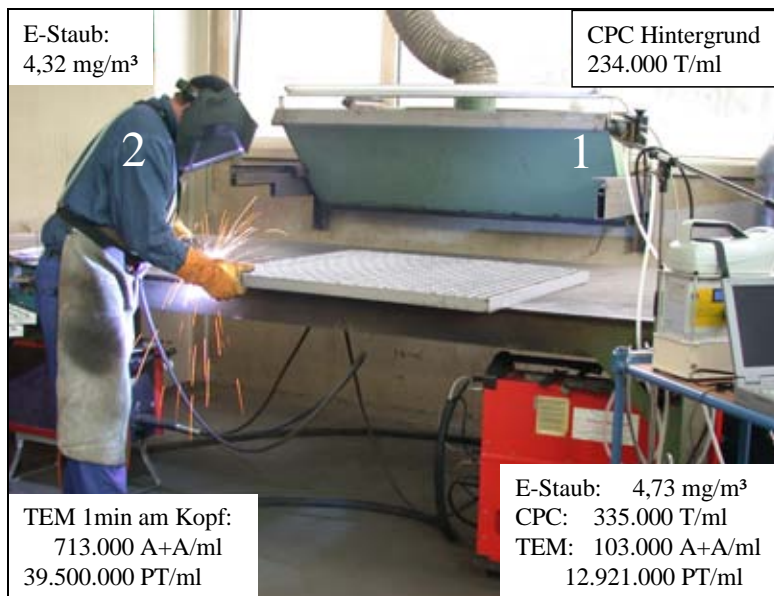


Abb. 3.24 Stationäre und personenbezogene Probenahme am 23.2.06 beim WIG-Schweißen von Edelstahl unter einer Absaugung. An Nachbararbeitsplätzen werden hier auch MAG-Schweißarbeiten verrichtet.

Obwohl auch hier die Positionierung der stationären Probenahme nicht als optimal erscheint und der Schweißrauch großflächig abgesaugt wird, besteht zwischen der personenbezogenen und der stationär gewonnenen E-Staubkonzentration kein gravierender Unterschied. Auch mit dem CPC werden am Arbeitsplatz und bei der Hintergrundmessung ähnliche Teilchenkonzentrationen registriert. Nach Abbildung 3.25

ergibt sich weder für die Massen- noch für die Teilchenkonzentration eine klare Abgrenzung zwischen dem Untergrundniveau und den Spitzenkonzentrationen. So werden Spitzen bis zu 10.000.000 Teilchen/ml, die ausschließlich am Arbeitsplatz auftreten, nur sekundenlang vereinzelt beobachtet, sodass auch der Unterschied zur mittleren Hintergrundbelastung nur gering ausfällt. Bei der Massenkonzentration steht einer etwa im Bereich zwischen 0,1 und 5 mg/m³ schwankenden E-Staubmassenkonzentration A- und T-Staubmassenkonzentrationen gegenüber, die sich in ihren Maximalwerten gleichermaßen an den E-Staub annähern, in den Minimalwerten aber weitaus stärker bis auf ein annähernd einheitliches Niveau von etwa 20 µg/m³ absinken können. Allerdings werden solche Minimalwerte während der Unterbrechungen der Schweißarbeit stets nur sekundenlang erreicht. Auch ergibt die Kalibrierung anhand der Niederschläge auf den Filtern des Respicons, anders als beim Plasmaschneiden, keine Messpunkte in den „verbotenen“ Bereichen der Streudiagramme. Dagegen allerdings wird ebenso wie beim Plasmaschneiden ein großer Anteil von Messpunkten mit hoher E- und niedriger A-Staubkonzentration beobachtet, während solche Messpunkte beim MIG-Schweißen nicht gehäuft vorhanden sind, vgl. Abb. 3.19 und 3.22.

TEM-Aufnahmen von beim WIG-Schweißen am 16.2.06 und zusätzlich am 22.11.05 beaufschlagten Filtern zeigen die Abbildungen 3.26 und 3.27. Beide Male zeigen sich beim WIG-Schweißen neben den gewohnten stark kontrastierenden Teilchen auch besonders feine kontrastschwache Strukturen, die auf Vergleichsfiltern fehlen. So wurde Filter Nr. 473 nach Abbildung 3.24 über 1 min am Kopf des Schweißers beaufschlagt und bei direkter Präparation gemeinsam mit dem in Abbildung 3.30 dargestellten Filter Nr. 486 mit Kohle bedampft. Auf dem beim WIG-Schweißen beaufschlagten Filter 473 sind bei scharfer Beobachtung zahlreiche kaum sichtbare kontrastschwache einzelne Primärteilchen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm nachzuweisen. Auf dem Filter 486 fehlen solche Strukturen. Entsprechend kann in Abbildung 3.27 das Filter Nr. 453 mit einem Leerfilter verglichen werden, die gemeinsam mit Kohle präpariert wurden. Die indirekte Präparation des am selben Arbeitsplatz beaufschlagten Filters 454 lässt schließlich A+A erkennen, die aus solchen feinen kontrastschwachen Partikeln zusammengesetzt sind.

Die standardisierte TEM-Analyse hatte die in Abbildung 3.26 erkennbaren Strukturen nicht berücksichtigt. So wurden in insgesamt 10 Gesichtsfeldern nur 85 A+A mit einem mittleren kugeläquivalenten Durchmesser von 76 nm bei einem PT-Durchmesser von 16 nm registriert. Eine Einbeziehung der Strukturen hätte dagegen eine um mehr als den Faktor 10 größere Konzentration von etwa 10.000.000 meist aus freien PT bestehenden A+A je ml ergeben. Diese Konzentration würde gerade den in Abbildung 3.25 beobachteten Konzentrationsspitzen entsprechen. Da das Filter 473 über 1 Minute während des Schweißens am Kopf des Schweißers beaufschlagt wurde, ist ein solcher Vergleich auch angebracht.

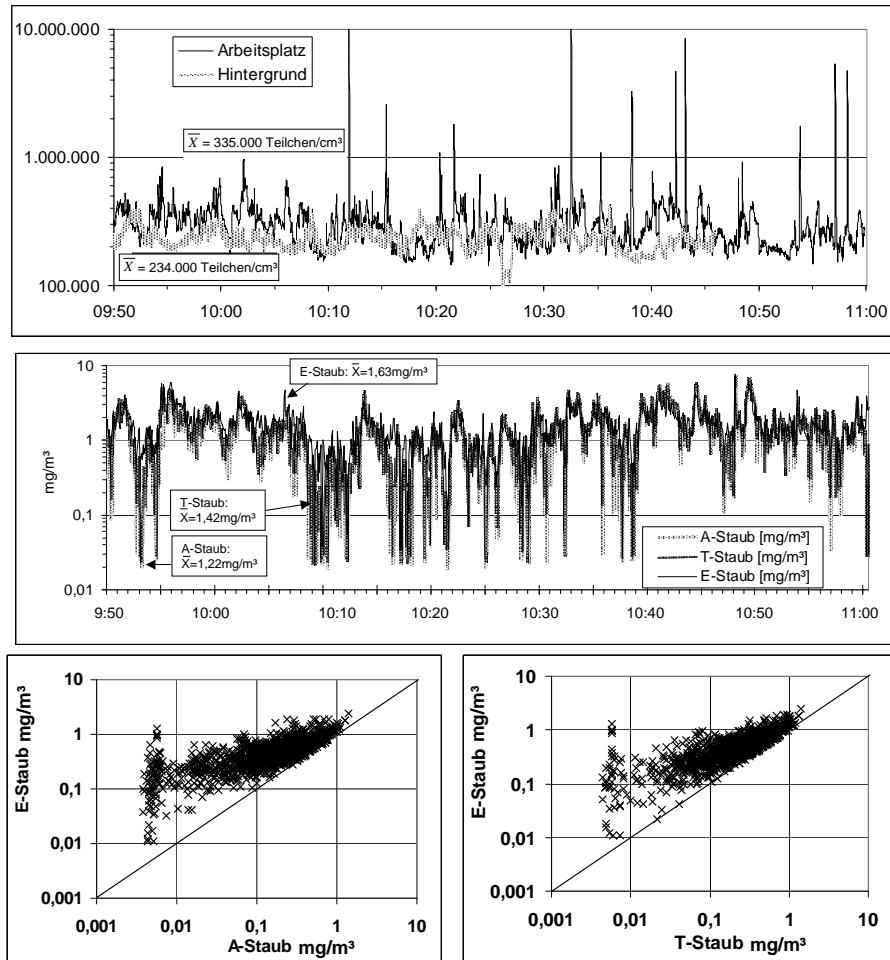


Abb. 3.25 Oben und Mitte: Registrierende Bestimmung der Teilchenanzahl- und der Massenkonzentration mit dem CPC und dem Respicon beim WIG-Schweißen am 23.2.2006. Unten: Streudiagramme für die E- im Vergleich zur A- und T-Staubkonzentration.

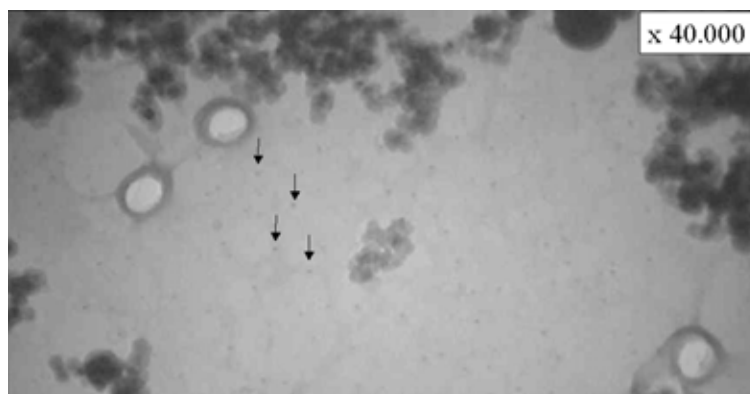


Abb. 3.26 TEM-Aufnahme des beim **WIG-** und gleichzeitigen **MAG-Schweißen** beaufschlagten Filter Nr. 473. Bei 40.000facher Vergrößerung ist eine kontrastschwache körnige Struktur aus feinsten Primärteilchen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm zu erkennen. Beispielhaft sind 4 der zahlreichen Strukturen durch Pfeile markiert. Die Bildunterkante des Ausschnitts besitzt eine Breite von 2,1 μm .

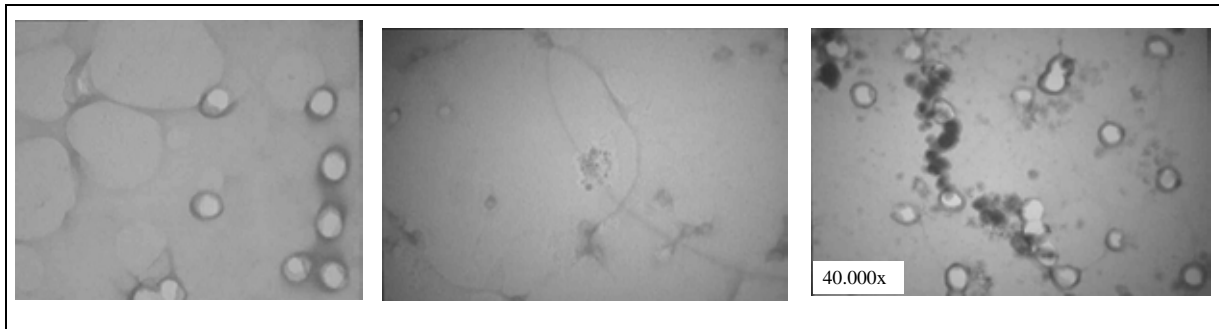


Abb. 3.27 TEM-Aufnahmen bei 40.000facher Vergrößerung: Das **Leerfilter** (links) und das beim **WIG-Schweißen** beaufschlagte **direkt** präparierte Filter 62-453 (Mitte, Belegung 0,047 mg) wurden gemeinsam mit Kohle bedampft. Das **indirekt** präparierte Filter 62-454 wurde am selben Arbeitsplatz beaufschlagt (rechts, Belegung 0,0033 mg). Die Bildbreite (rechts) liegt bei 2,1 μm .

3.2.3.4 MAG-Edelgasschweißen am 15.3.06



Abb. 3.28 Stationäre (1) und personenbezogene Probenahme (2) am 15.3.06 beim MAG-Schweißen von Edelstahl mit Absaugung nach unten.

Die personenbezogenen und stationär gemessenen E-Staubkonzentrationen stimmen auch bei dieser Probenahme weitgehend überein. Der Hintergrund der Teilchenkonzentration wird während der Schweißarbeiten im Mittel um den Faktor 10 und in Konzentrationsspitzen um den Faktor 100 überschritten. Während kurzer Pausen geht die Konzentration aber relativ schnell wieder auf das Hintergrundniveau zurück. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationsspitzen und dem Untergrund kommen für die Teilchen- und insbesondere für die A- und E-Staubmassenkonzentration deutlich zum Ausdruck. Ein verstärkter Rückgang der A-Staubkonzentration außerhalb der Konzentrationsspitzen wird hier klar erkennbar. Allerdings ergibt die Kalibrierung anhand der Niederschläge auf den Filtern des Respicon anders als beim Plas-

maschneiden keine Messpunkte in den „verbotenen“ Bereichen der Streudiagramme. Dagegen wird ebenso wie beim Plasmaschneiden ein großer Anteil von Messpunkten mit hoher E- und niedriger A-Staubkonzentration beobachtet, während solche Messpunkte beim MIG-Schweißen nicht vorhanden sind.

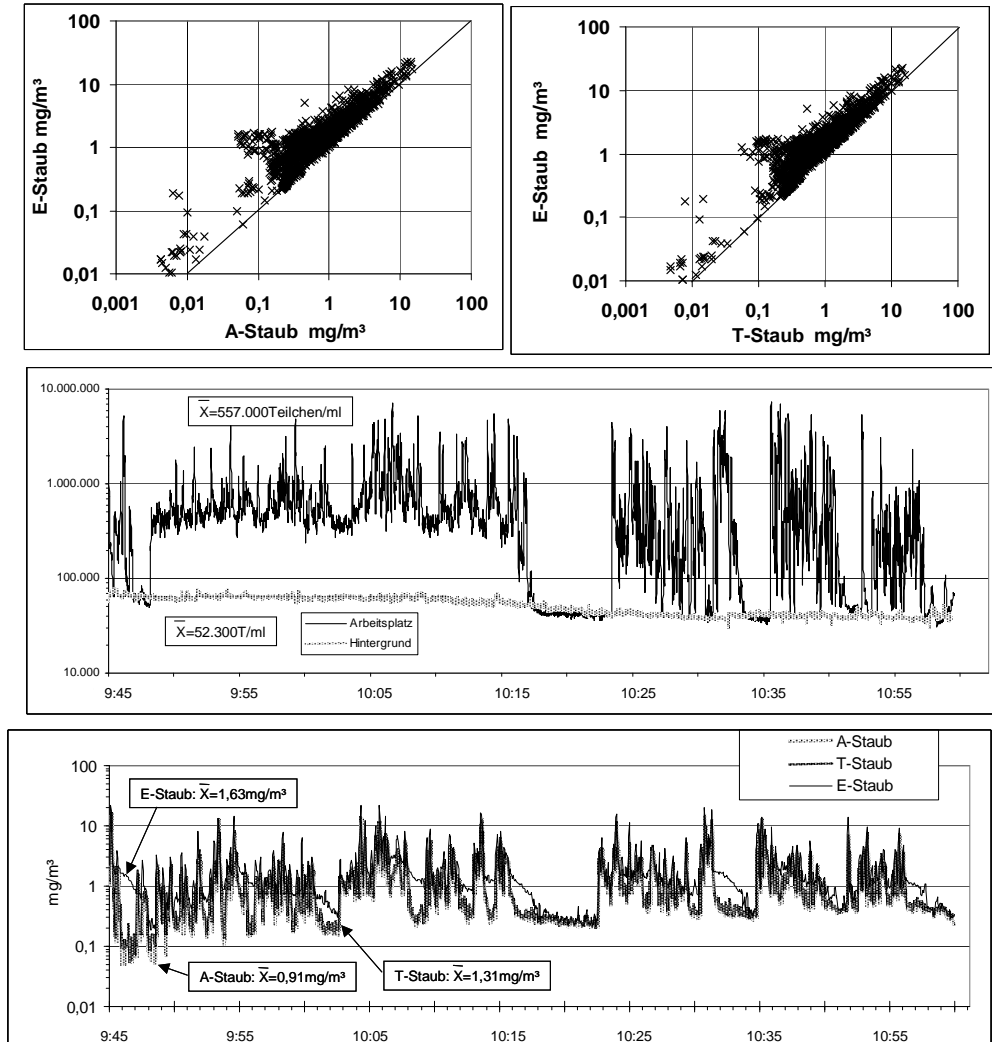


Abb. 3.29 Oben und Mitte: Registrierende Bestimmung der Teilchenanzahl- und der Massenkonzentration mit dem CPC und dem Respicon beim MAG-Schweißen am 15.3.2006. Unten: Streudiagramme für die E- im Vergleich zur A- und T-Staubkonzentration.

In Übereinstimmung mit Abbildung 3.30 wird beim MAG-Schweißen am 15.3.06 für die A+A ein relativ großer mittlerer kugeläquivalenter Durchmesser von 178 μm bei direkter Präparation abgeschätzt. Für die PT ergibt sich ein Durchmesser von 29 nm. Entsprechend ergibt die TEM-Auswertung der stationären Probenahme bei indirekter Präparation mittlere Durchmesser von 125 nm für die A+A und 24 nm für die PT.

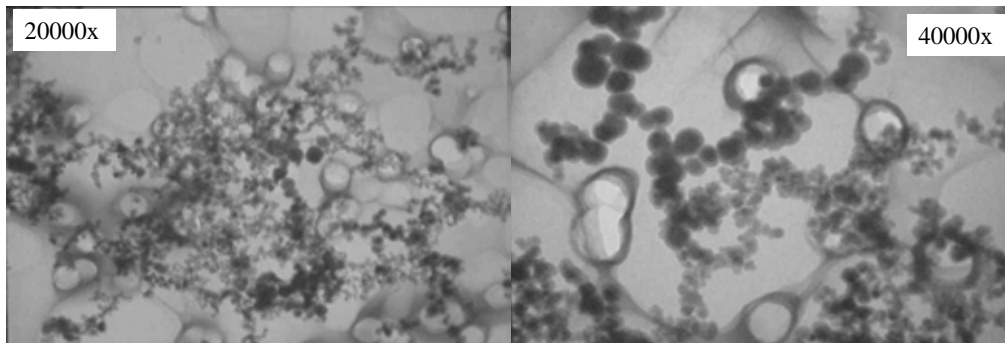


Abb. 3.30 TEM-Aufnahmen des am 15.03.06 am Kopf des Schweißers über 1 min beim MAG-Schweißen von Edelstahl beaufschlagten Filters 486 bei direkter Präparation.

3.2.3.5 Elektrohandschweißen am 7.7.05

Im Nachgang zu der Messung vom 6.10.04 wurde ein Schweißversuch mit original Schweißstäben in einer Schweißkammer ohne die ergänzende gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration und ohne die Elektronenmikroskopie beaufschlagter Filter wiederholt, Abb. 3.31. Die Teilchenkonzentration erreichte mit Absaugung einen Maximalwert von etwa 1.000.000 T/ml und ging dann in den 70 min von 9:50 bis 11:00 etwa um den Faktor 1:250 zurück, was einer mittleren Halbwertszeit $T_{1/2}$ von 8,75 Minuten entspricht. Bei Wiederholung der Schweißarbeit ohne Absaugung liegt $T_{1/2}$ dagegen etwa bei 30 min.

Entsprechend ergibt sich für den E-Staub und gleichermaßen den T- und den A-Staub des Respicons $T_{1/2}$ mit und ohne Absaugung zu 11 min und 35 min. Dabei ist allerdings etwa ab 13:40 ein Absinken der E- und der T-Fraktion unter die A-Fraktion zu beobachten, der nur auf einer Störung der Messung durch eine Verstopfung der Düsen des Respicons zurückgeführt werden kann. Insgesamt ist demnach festzustellen, dass für die Teilchen- und die Massenkonzentration ein annähernd paralleler Kurvenverlauf zu beobachten ist, wobei jedoch geringe aber bemerkenswerte Unterschiede bestehen. So ergibt sich für die Massenkonzentration nach dem Schweißvorgang ohne Absaugung ein völlig gleichmäßiger praktisch geradliniger Abfall. Die zugehörige Teilchenkonzentration lässt demgegenüber einen konkaven Kurvenverlauf erkennen, d. h. einen anfänglich rascheren und später langsameren Abfall. Während der gleichmäßige Abfall der Massenkonzentration auf die Sedimentationsabscheidung und den Luftwechsel zurückgeführt werden kann, der auch bei abgeschalteter Absaugung in verringertem Ausmaße noch stattfindet, ergeben sich demnach für die Teilchenkonzentration zusätzlich Hinweise auf einen Rückgang aufgrund der Koagulation, d. h. durch das Zusammenlagern vieler kleiner zu wenigen großen Teilchen. Da dieser Prozess nach KOCH (2003) für kleine Teilchen bei hoher Massenkonzentration am stärksten ist, tritt er durch einen beschleunigten Abfall der anfänglich erhöhten Teilchenkonzentrationen in dem frisch erzeugten Schweißrauch unmittelbar nach dem Schweißprozess am stärksten in Erscheinung.

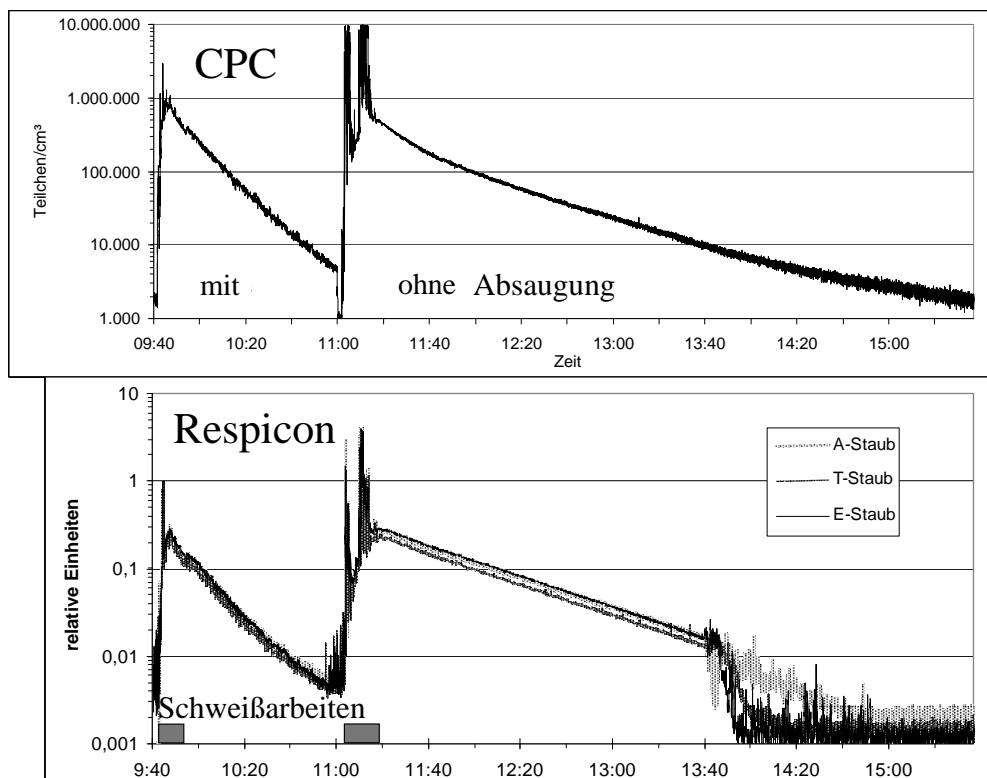


Abb. 3.31 Teilchen- und Massenkonzentration beim Elektrohandschweißen in einem engen Raum am 7.7.05.

Die Schweißarbeiten erfolgten von 9:43 bis 9:53 Uhr bei eingeschalteter Absauganlage und ohne Absauganlage mit einer Unterbrechung von 4 Minuten von 11:02 bis 11:16 Uhr. Hierbei wurden jeweils 10 Elektroden verarbeitet. Der Vergleich des Abklingens der Konzentration erfolgte bei eingeschalteter Absaugung (9:40 bis 11:00 Uhr) und ohne Absaugung (11:00 bis 15:35 Uhr).

3.2.4 Elementzusammensetzung der Schweißrauche

Eine Übersicht der Zusammensetzung einiger der Schweißrauche, zum Teil im Vergleich mit den jeweils verwendeten Schweißdrähten, geben die Abbildungen 3.32 bis 3.37.

Ebenso wie bei RÖDELSPERGER et al. (2003) wurde die Elementzusammensetzung der bei den Luftmessungen gewonnenen Niederschläge der Rauche auf den Kernporenfiltern aus Mittelwerten von jeweils 10 Flächenspektren gewonnen. Für einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen Rauchen stehen daher nicht nur diese Mittelwerte, sondern auch die zugehörigen Standardabweichungen der Prozentanteile der einzelnen Elementoxide als Maß für die Reproduzierbarkeit zur Verfügung.

So zeigt Abbildung 3.32 die Elementzusammensetzung der auf Filter 304, 305 und 306 beim Elektrohandschweißen von Baustahl an einem Arbeitsplatz am 4.11.04 nebeneinander gesammelten Schweißrauche. Diese stimmen in ihrer Elementzu-

sammensetzung im Rahmen der Erwartung überein, die sich aus den sehr kleinen Standardabweichungen ergibt. Sie unterscheiden sich aber deutlich von den in der Abbildung ebenfalls wiedergegebenen Spektren von Schweißrauchen, die an anderen Arbeitsplätzen beim Autogen- sowie beim MIG- und MAG-Schweißen gesammelt wurden.

Bei den Schweißdrähten wurde, anders als bei den Rauchen, jeweils nur ein Flächenspektrum des Mantels und des Kerns angefertigt. Es ist davon auszugehen, dass die Schweißdrähte längs ihrer Achse eine homogene Zusammensetzung besitzen. Dagegen ist zumindest bei den Fülldrähten senkrecht zur Achse ein heterogener Aufbau mit Unterschieden zwischen Kern und Hülle zu erwarten. Daher wurde jeweils an einem Ende eines solchen Drahtes zusätzlich das Spektrum des Kerns charakterisiert. Allerdings ergibt sich für dieses Spektrum offenbar wegen der Abschirmung durch die Hülle und der durch Abpetzen mit der Zange unterschiedlich geformten Querschnittsflächen nur eine geringe Reproduzierbarkeit und es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Ausrichtung dieses Drahtendes gegen das Fenster des EDX-Detektors.

Beim Vergleich zwischen den bei den Luftprobenahmen gesammelten Schweißrauchen und den zugeordneten Drähten fällt auf, dass in den Drähten, anders als in den Schweißrauchen, stets das jeweils bearbeitete Grundmaterial Aluminium oder Eisen, letzteres in einigen Drähten zusammen, mit Kupfer dominiert, Abb. 3.34 bis 3.37. In den Schweißrauchen sind dagegen zusätzlich auch Elemente angereichert, die in dem Schweißdraht allenfalls als Nebenkomponenten festzustellen sind.

Die Beobachtungen dieser Abbildungen können anhand einer umfangreichen tabellarischen Zusammenstellung zur Elementzusammensetzung von Werkstoffen, Schweißdrähten und Schweißrauchen prinzipiell bestätigt werden [SPIEGEL CIOBANU, 2005].

Auffällig ist das Auftreten von Chrom und Nickel im Schweißrauch erwartungsgemäß nur beim Verarbeiten von Edelstahl (Abb. 3.32 und 3.33), aber nicht von Baustahl als Grundwerkstoff. Nach RÖDELSPERGER et al. (2003) hatte der Vergleich zwischen den beim Elektrohand- und beim MIG-Schweißen ausgewerteten Schweißrauchen von Edelstahl bei direkter und indirekter Präparation einen wichtigen Unterschied gezeigt. Während die beim MIG-Schweißen gewonnenen Spektren bei direkter und indirekter Präparation übereinstimmend hohe Chrom- und Nickel-Anteile aufwiesen, war beim Elektrohandschweißen bei direkter Präparation der Anteil an Chrom und Nickel höher als bei indirekter Präparation. Die Erklärung dürfte darin bestehen, dass beim MIG-Schweißen durch das Schutzgas die Oxidation in lösliche Chrom- und Nickel-Oxide unterbunden wird und es stattdessen zur Bildung unlöslicher Spinelle kommt.

Insbesondere beim Laserschweißen muss wegen der geringen hierbei beobachteten Raumlufkonzentration von nur $0,4 \text{ mg/m}^3$ auch mit Störungen durch Fremdpartikel aus anderen Staubquellen gerechnet werden (Abb. 3.33). Allerdings zeichnet sich selbst bei diesem Filterniederschlag der überraschend hohe Al_2O_3 -Anteil von rund 60 % durch eine relativ geringe Standardabweichung von 12 % aus. Demnach kann auch für diesen Niederschlag von einer homogenen Zusammensetzung gesprochen werden, die reproduzierbar ermittelt werden kann und klar von der Zusammensetzung

zung des Schweißdrahtes aus ca. 65 % Eisenoxid sowie 20 % Chrom- und Nickeloxid abzugrenzen ist.

Auffällig ist weiterhin in Abbildung 3.35 für sämtliche am 16.3.05 bei einem Fahrzeughersteller sowohl beim MIG-Löten als auch beim MIG-Schweißen und Plasmaschneiden durchgeführten Luftprobennahmen ein hoher Zink-Anteil. Dieser ergibt sich nach Abbildung 19 im Anhang 1 aus feinen nadelförmigen Zink-Kristallen. Er rührt offenbar nicht von dem Schweißdraht, sondern von den verarbeiteten verzinkten Blechen her.

Bei dem in Abbildung 3.33 dargestellten Elementspektrum für das Plasmaschneiden am 13.10.05 ist schließlich zu beachten, dass Schnitte nacheinander an Aluminium und an Edelstahl erfolgten, vgl. Abb. 3.18 und 3.19. Ebenso wie beim WIG-Schweißen wird hierbei ein fehlender bzw. nur geringer Einfluss des Schweißdrahtes auf die Zusammensetzung des Schweißrauches erwartet. Jedoch lassen auch die Spektren dieser Rauche erkennen, dass die in den Werkstücken im Allgemeinen enthaltenen Grundwerkstoffe Aluminium und Eisen nicht stöchiometrisch in den Schweißrauch übergehen, sondern das Vielfache von Anreicherungen der NebenkompONENTEN und Reaktionsprodukten beobachtet wird. Unterschiede können sich daher nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in der Konzentration der Schweißrauche ergeben, die in den Abbildungen zusammen mit der Probenahmedauer angegeben ist. Wie insbesondere der Vergleich mit den Sondenmessungen über jeweils 2 Minuten beim MAG-Schweißen mit unterschiedlichen Fülldrähten in Abbildung 3.36 zeigt, gibt es bei diesem Vergleich z. B. aufgrund von Unterschieden bei der Art der Probenahme und bei der Ausführung der Arbeiten zahlreiche Einflussparameter. Daher wird für einen solchen Vergleich unterschiedlicher Schweißverfahren der standardisierten Ermittlung von Emissionsraten der Vorzug gegeben [SPIEGEL CIOBANU, 2005].

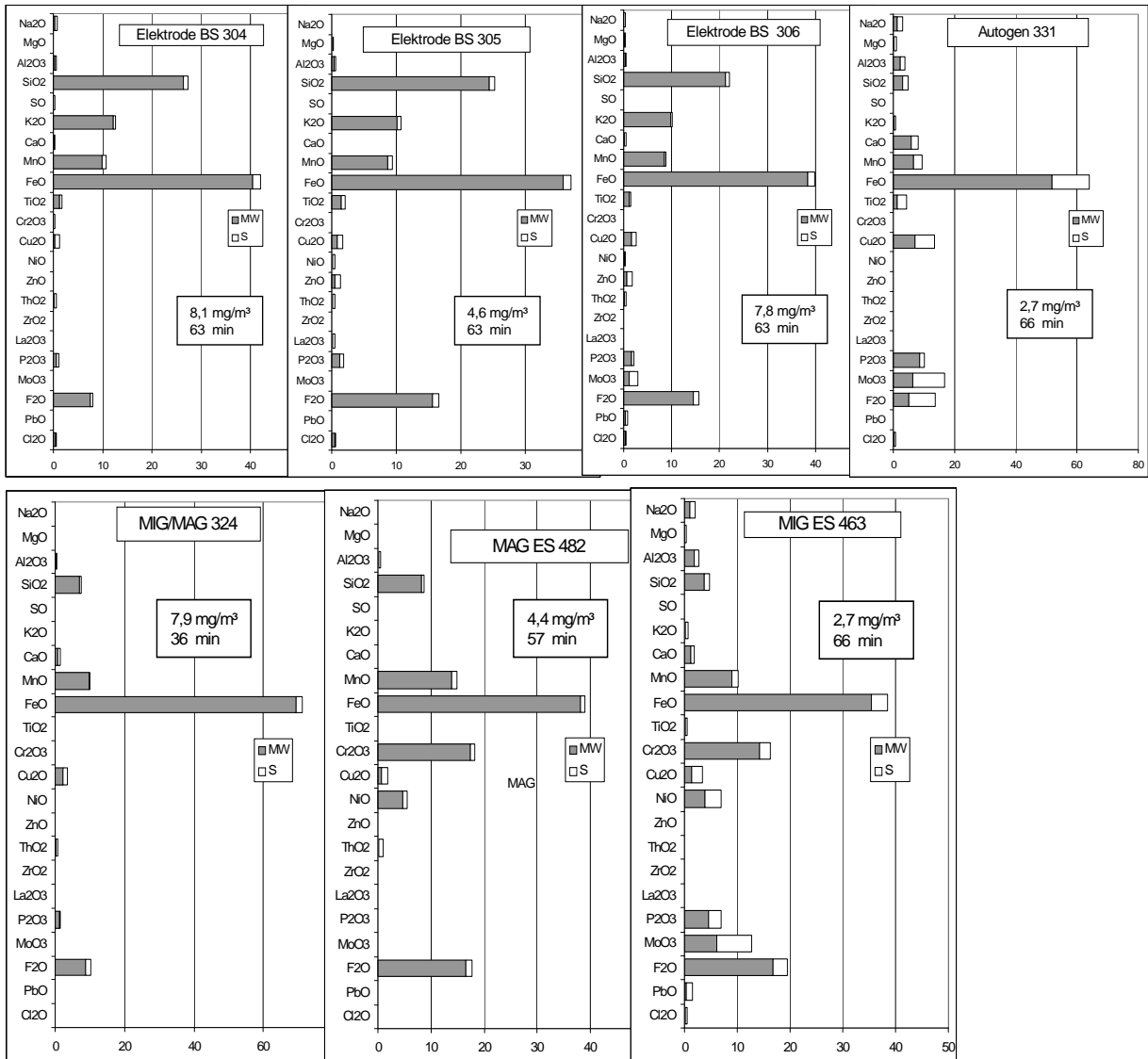


Abb. 3.32 Elementspektren beim Elektrohand- und Autogenschweißen von Bau-
stahl am 4.11.04 und 15.2.05 (oben) sowie MIG- und MAG-Schweißen
von Bau- und Edelstahl am 25.1.05, 15.3.06 und 16.2.06 (unten).

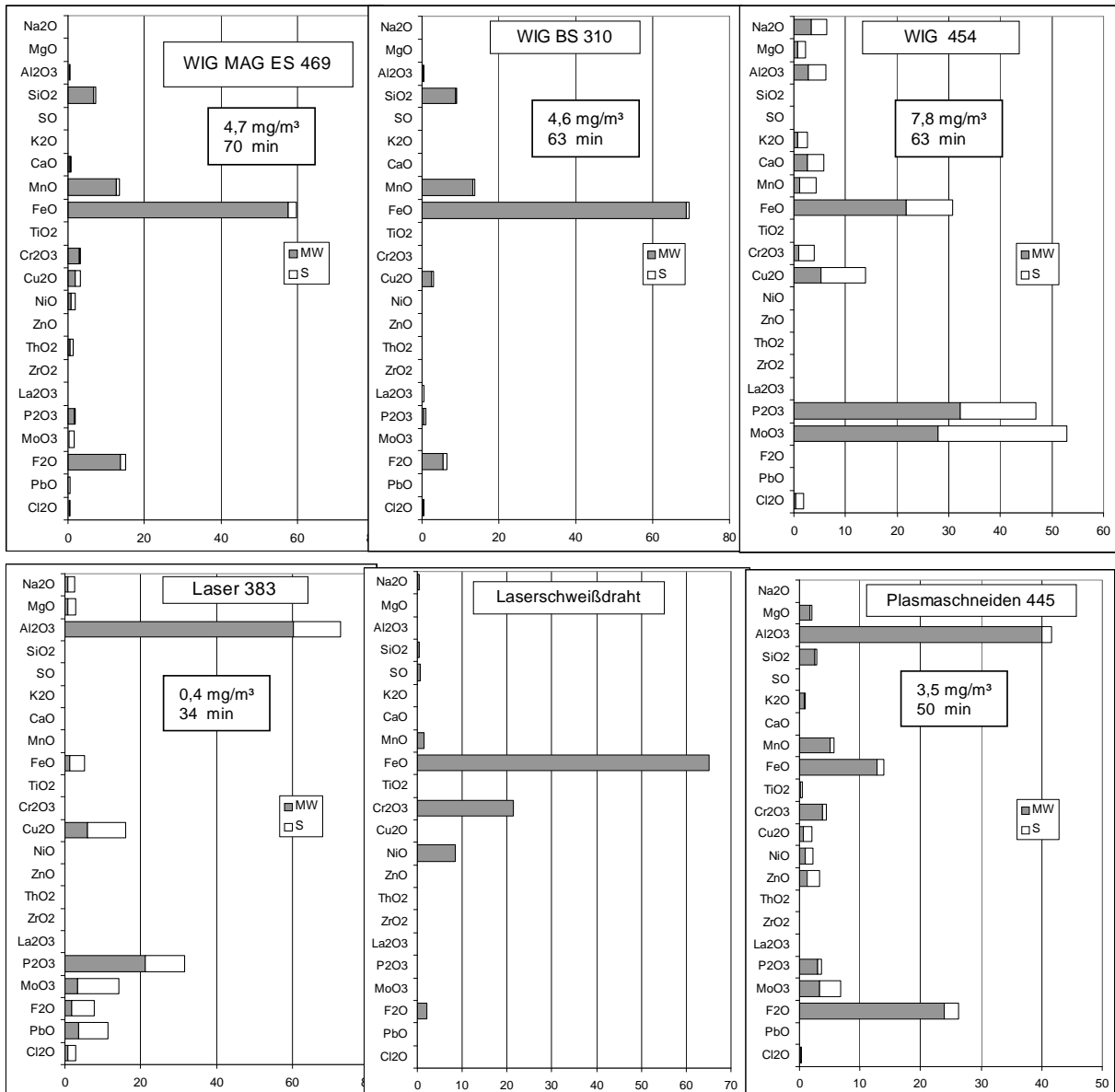


Abb. 3.33 Elementspektren beim WIG-Schweißen am 23.2.06, 18.11.04 und 22.11.05 (oben) sowie Laserschweißen und Plasmaschneiden am 21.6.05 und am 13.10.05 (unten).

Beim Laser-Schweißen in der SLV Hannover wurde neben dem Schweißrauch (unten links) auch der Mantel des Schweißdrahtes (unten Mitte) analysiert. Für das WIG-Schweißen vom 23.2.06 (unten rechts) besteht ein Einfluss auch durch das MAG-Schweißen an Nachbararbeitsplätzen.

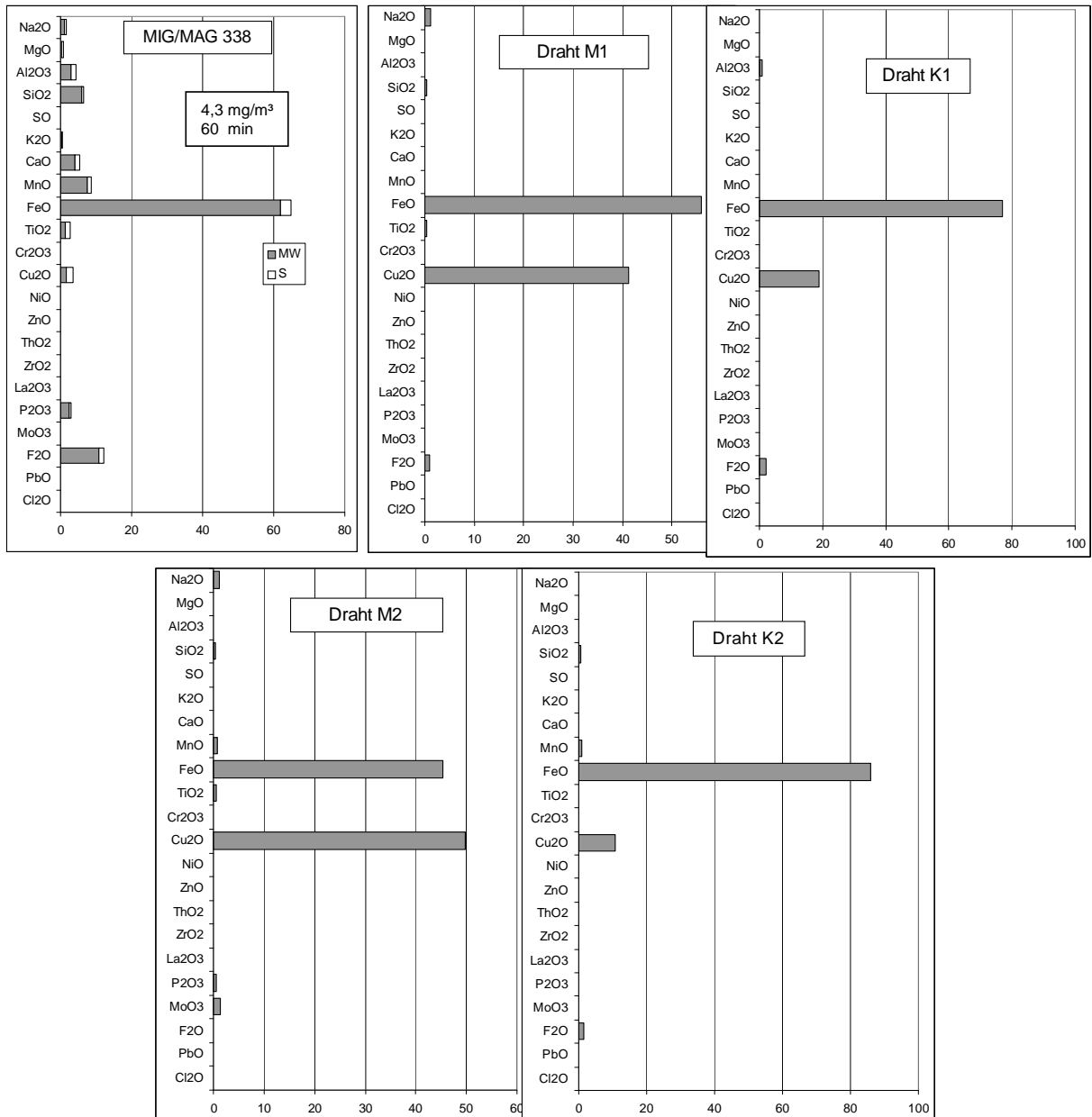


Abb. 3.34 Elementspektrn beim MIG-/MAG-Schweißen im Tresorbau am 24.2.05. Links: Elementspektrum des Schweißrauchs auf Filtern Nr. 338. Rechts: Elementspektrn in Mantel M und Kern K der verwendeten Schweißdrähte Nr. 1 und 2.

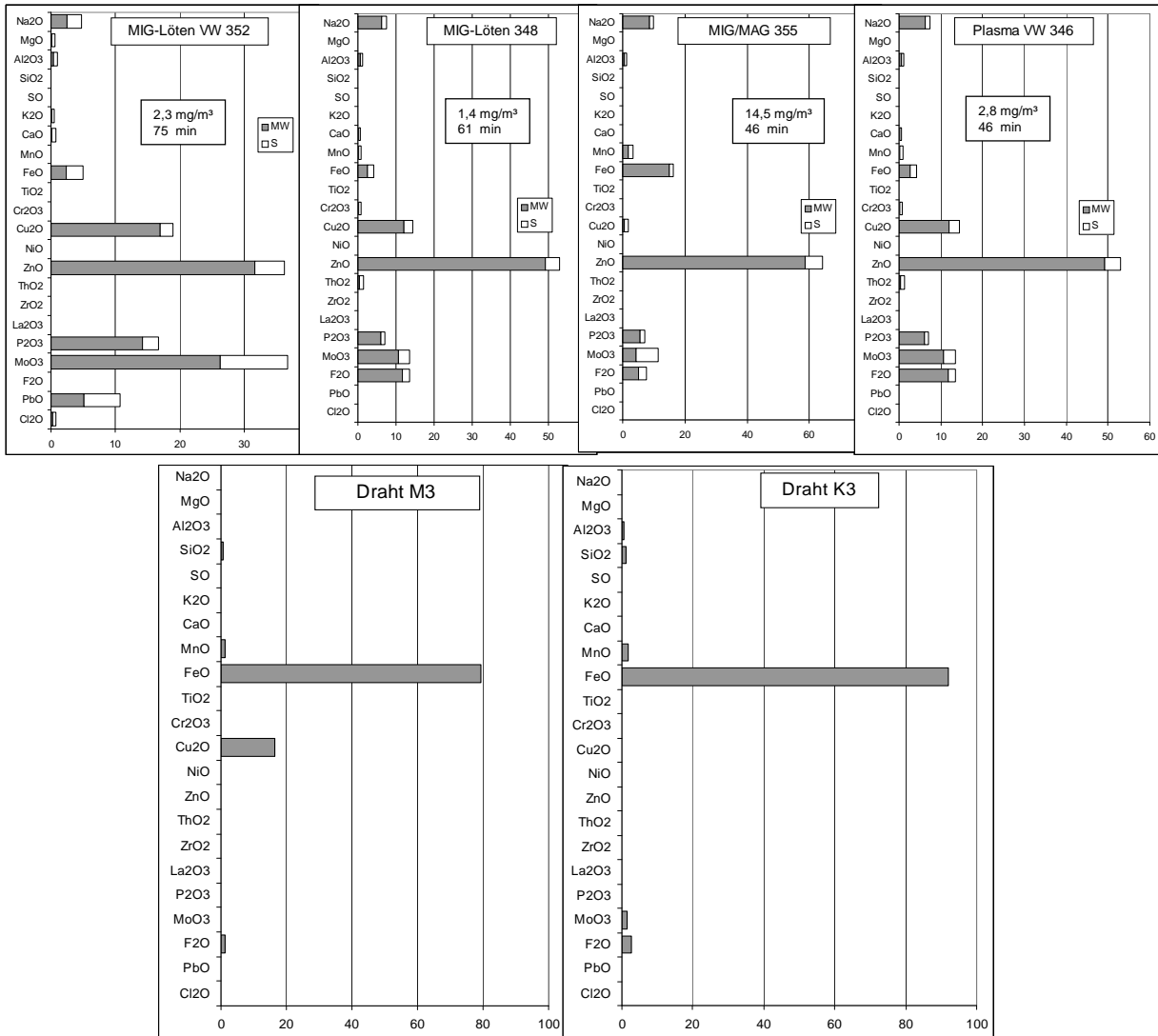


Abb. 3.35 Elementspektrn beim MIG-Löten und Schweißen sowie Plasmaschneiden an verzinkten Stahlblechen im Fahrzeugbau am 16.2.05. Oben: Elementspektrum des auf Filtern gesammelten Schweißrauchs bei direkter Präparation. Unten: Elementspektrn in Mantel M und Kern K des verwendeten Schweißdrahtes Nr. 3.

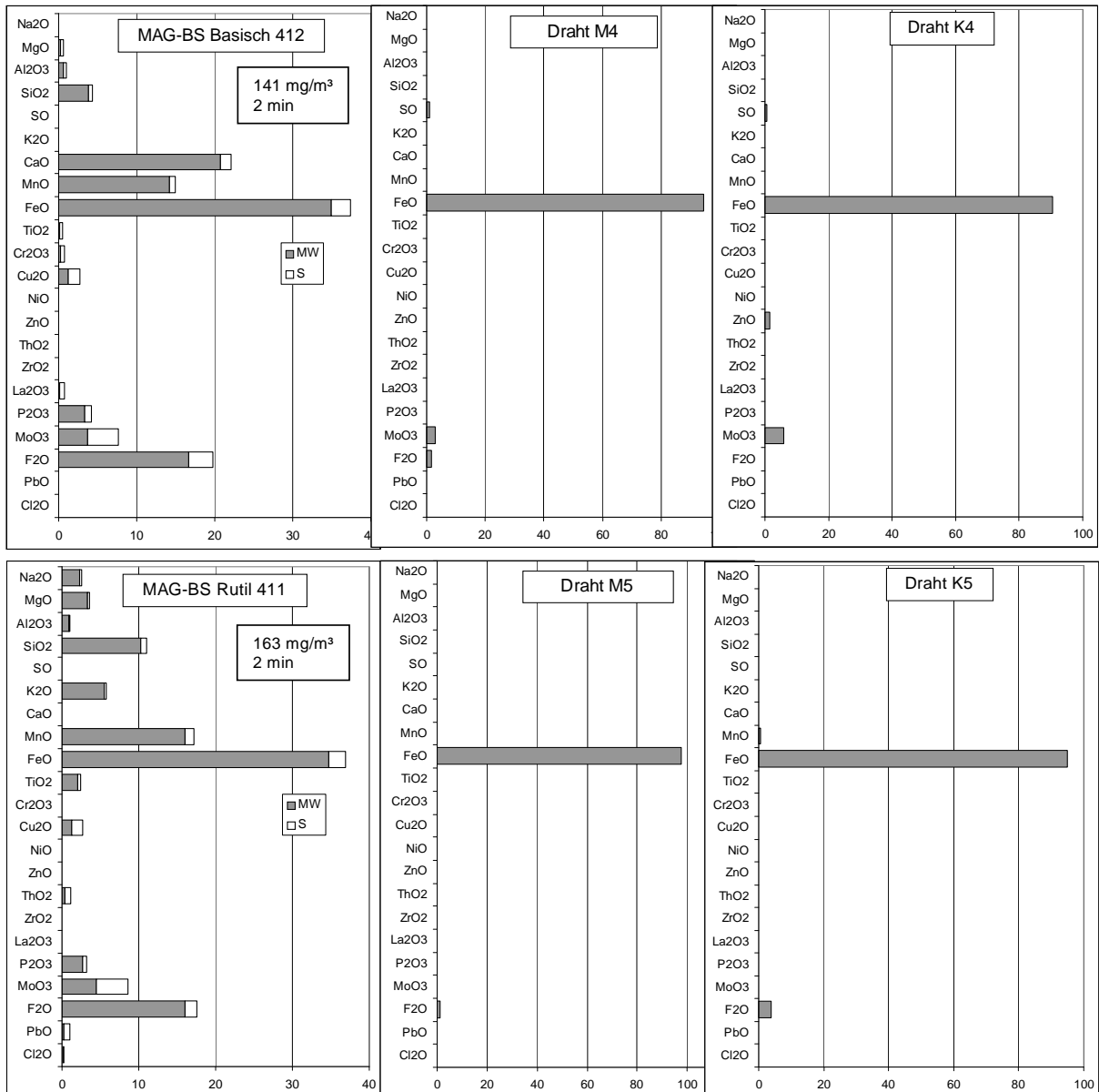


Abb. 3.36 Elementspektrn beim MAG-Schweißen von Baustahl am 21.6.05. In der SLV Hannover mit Fülldraht „basisch“ (oben) und „Rutil“ (unten). Links: Elementspektrum des auf Filtern gesammelten Schweißrauchs bei direkter Präparation. Rechts: Elementspektrn in Mantel M und Kern K des verwendeten Schweißdrahtes Nr. 4 „basisch“ und Nr. 5 „Rutil“.

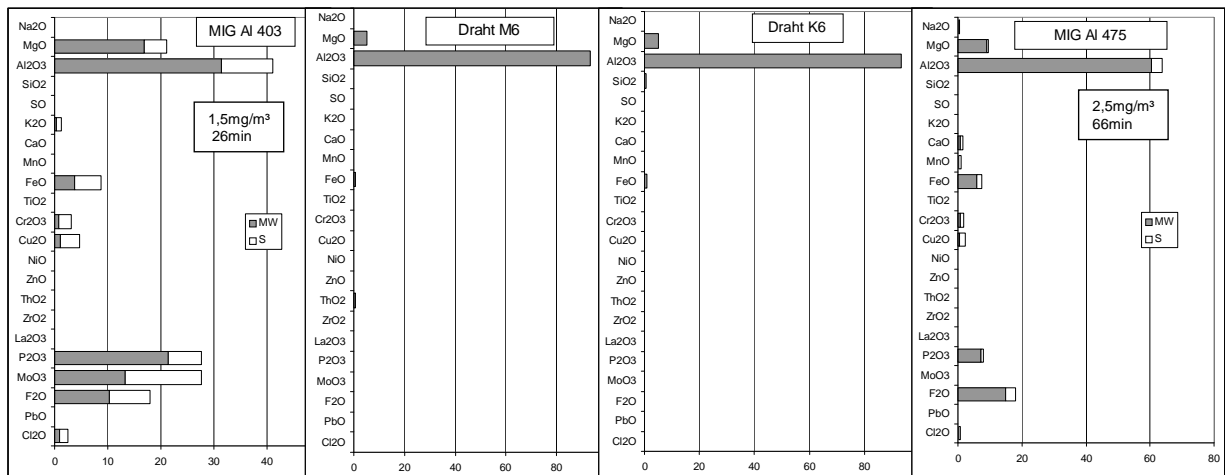


Abb. 3.37 Elementspektrn beim MIG-Schweißen von Al am 21.6.05 und 9.3.06. Links, Rechts: Elementspektrum des Schweißrauchs auf Filter Nr. 403 und 475. Mitte: Elementspektrn in Mantel M und Kern K des verwendeten Schweißdrahtes Nr. 6.

3.3 Dieselruß am Arbeitsplatz sowie Außenluft- und Innenraummessungen

3.3.1 Übersicht

Eine Zusammenstellung der bei Dieselruß- sowie der Außenluft- und Innenraummessungen beobachteten Massenkonzentrationen ist in Tabelle 1 im Anhang 1 enthalten. Demnach werden für Dieselruß E-Staubmassenkonzentrationen zwischen 80 und 430 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei Außenluftmessungen und zwischen 90 und 219 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Kfz-Werkstätten beobachtet sowie 1,07 und 1,28 mg/m^3 bei zwei Messungen in einer Tunnelbaustelle. Ergänzend werden außerdem in Abbildung 1 (unten) im Anhang 1 bei den Dieselrußmessungen mit dem Respicon für den mittleren Tyndallometerrausschlag der A-, T- und E-Fraktion bei Kalibrierung anhand der Filterbeaufschlagung Konzentrationswerte gewonnen, die anders als für Schweiß- und Lötrauche sowie Zigarettenrauch keine systematischen Abweichungen von den Ergebnissen bei Standardkalibrierung aufweisen, wohl aber aufgrund der Filterbelegung im Bereich der Nachweisgrenze eine starke Streuung. Nach RÖDELSPERGER et al. (2003) sowie nach Anhang 2 muss diese auch für die Belegung der Respiconfilter etwa bei 20 μg angenommen werden. Es ist daher bemerkenswert, dass diese im Tunnelbau gemessenen höchsten Massenkonzentrationen, die auf Belegungen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze beruhen, gut mit den Tyndallometerrausschlägen übereinstimmen. Allerdings wurde die Partikelbelastung der Tunnelatmosphäre nicht nur durch Dieselruß, sondern auch durch Mineralpartikel gebildet, vgl. Abb. 3.38. So wurde die Abluft aus dem noch im Bau befindlichen Tunnelabschnitt nach Passieren einer Filteranlage ohne weitere Bewetterungsmaßnahmen durch den bereits fast fertiggestellten Teil der Tunnelröhre geblasen, in dem die Probenahme erfolgte. Dort waren Dieselfahrzeuge bei Betonierarbeiten im Einsatz. Der Anteil des nach Abschnitt 1 als „Feinstaub (PM10)“ regulierten T-Staubes macht bei den Messungen von Abbildung 1 im Anhang 1, mit der Ausnahme eines Messwertes, der auf Filterbelegungen unterhalb von 20 μg beruht, stets mehr als die Hälfte des E-Staubes aus.

Eine Übersicht zu der großen Zahl der registrierenden CPC-Messungen der Teilchenkonzentrationen bei Innenraum- und Außenluftmessungen an einem Hubschrauberlandeplatz und bei Dieselrußexposition am Arbeitsplatz gibt Tabelle 3 im Anhang 1.

Ebenfalls dokumentiert sind dort Messungen an Kopierern sowie bei der Exposition gegen Zigarettenrauch. Eine Zusammenfassung elektronenmikroskopischer Auswertungen an mit Dieselruß beaufschlagten Filtern gibt Tabelle 3.8 im Vergleich mit den Ergebnissen zuordenbarer Teilchenkonzentrationen von CPC-Messungen.

Die Anzahlkonzentration der A+A/ml bei direkter Präparation ist bei der Außenluftmessung unter der Brücke im Dezember mit 6.700 A+A/ml deutlich niedriger als die mit dem CPC gewonnene Teilchenkonzentration von 69.000 Teilchen/ml, vgl. Abb. 3.43 und 3.44. Allerdings liefert die im August unter der Brücke durchgeführte Probenahme tendenziell eine noch niedrigere A+A-Konzentration, während bei den 6 CPC-Messungen (Anh. 1, Tab. 3, Nr. 6-9 sowie Nr. 42 und 43) stets Teilchenkonzentrationen zwischen 33.000 und 69.000 Teilchen/ml registriert wurden. Es muss daher mit einem überwiegenden Beitrag tröpfchenförmiger Aerosole an diesem Messort gerechnet werden. Nach Abbildung 3.43 könnte ein Teil dieser Emission aus den Spitzenkonzentrationen entstehen, die unmittelbar während der Vorbeifahrt von Dieselfahrzeugen erfasst werden.

Tab. 3.8 Elektronenmikroskopische Auswertungen von Dieselrußmessungen bei direkter und indirekter Präparation im Vergleich mit den Ergebnissen der CPC-Auswertung.

Filter Nr.	Proben- bezeichnung	Probenahme			Auswertung			Konzentration x1000/ml			D(PT) nm	D(A+A) MW *) nm	PT in A+A mit D<100nm % aller PT
		Dauer min	Volumen- strom l/min	Massen- belegung mg	Felder n	PT n	A+A n	PT PT/ml	A+A A+A/ml	CPC -Teilchen MW s Max			
62-													
314	Dieselruß, Brücke, Dezember	90	1	0,017	10	456	61	50	6,7	69 28 254	56,8	129,5	9,6
418	Dieselruß, Brücke, August	18	3,5	0,026	25	362	22	41	2,5		24,5	71,2	51,4
316	Dieselruß Werkstatt	10	1	0,018	10	1441	80	1426	79,2	21 10 54	29,9	87,2	24,7
315	Abgastest, Werkstatt **)	132	3,5	0,041	10	1553	107	166	11	15 82	22,1	60	44,2
459	Hubschrauber- landung ***)	28	3,5	0,02	25	309	21	23	1,5	41 52 217 17 37 306 16 6 44	31,4	109,7	15,9

*) Arithmetischer Mittelwert des kugeläquivalenten A+A-Durchmessers a

**) indirekt bei einer Massenkonzentration von 0,089 mg/m³

***) Beaufschlagung auf ein gemeinsames Filter und Teilchenkonzentrationsmessung am 9., 10. und 17.11.05

Daneben muss jedoch auch die Emission von Kondensattröpfchen aus Benzinfahrzeugen wie den Zweitaktmotorrädern erwartet werden. Da unter der Brücke im Frühling und Sommer ähnlich hohe Teilchenkonzentrationen gemessen wurden wie im Winter, lässt sich der Verdacht nicht erhärten, dass der Anteil von Kondensattröpfchen, der durch Filtermessungen nicht erfasst werden kann, speziell in der kalten Jahreszeit deutlich ansteigen könnte.

Bei der Abgasmessung in der Werkstatt ist dagegen die Anzahlkonzentration der A+A/ml aus der TEM-Analyse bei einer Probenahmedauer von 10 Minuten und direkter Präparation mit 79.000 A+A/ml deutlich höher als die mit dem CPC über 1 Stunde

gewonnene mittlere Teilchenkonzentration von 21.000 Teilchen/ml. Sie überschreitet sogar den Maximalwert von 54.000 Teilchen/ml. Als ursächlich können aber die nach Abbildung 3.38 unterschiedlichen Messorte für die Elektronenmikroskopie unmittelbar am Auspuff des Lkw und für die registrierende Teilchen- und Massenkonzentrationsbestimmung in einer Entfernung von 12 m angesehen werden. Dies zeigt auch ein Vergleich mit der TEM-Analyse bei indirekter Präparation an dem E-Staubfilter, das nach Abbildung 3.38 am Ort der registrierenden Messung beaufschlagt wurde. Hier ergab sich eine A+A-Konzentration knapp unterhalb der mittleren registrierten Teilchenkonzentration. Die Größe dieser A+A ist mit einem Kugeläquivalentdurchmesser von 60 nm etwas kleiner als für die nahe dem Auspuff erfassten A+A, die bei der direkten Präparation beobachtet wurden.

3.3.2 Dieselrußmessungen bei einer Abgasuntersuchung

Eine Messung während einer Abgasuntersuchung erfolgte am 20.1.05 in der Werkshalle eines Lkw-Reparaturbetriebs, Abb. 3.38.

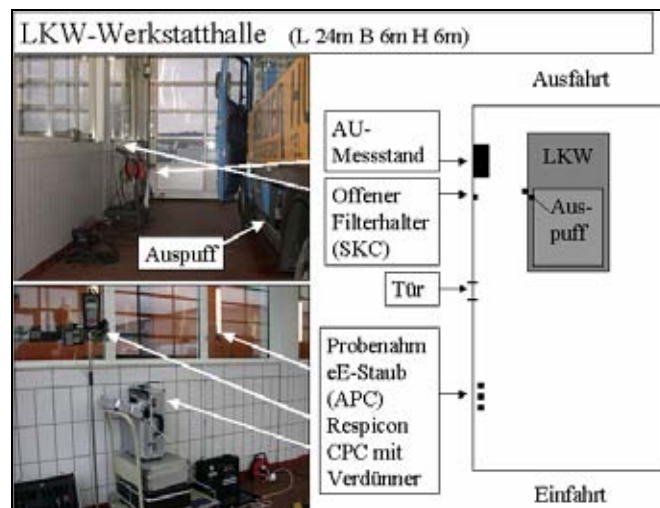


Abb. 3.38 Probenahme am 20.1.05 in der Werkshalle eines Lkw-Reparaturbetriebs während einer Abgasuntersuchung.

Die Probenahme mit CPC, Respicon und E-Staubsammler war etwa 12 m entfernt von der Abgasprüfung eingerichtet worden. Am Ort dieser Prüfung konnten dagegen lediglich Messungen mit einer offenen Filterkassette erfolgen, Tab. 3.8. Den Vergleich der registrierenden Messung der Massen- und Teilchenkonzentration mit den Angaben des Audioprotokolls zeigt Abbildung 3.39.

Demnach steigt am Ende einer ersten Leerlaufphase eines bei Messbeginn bereits in der Halle abgestellten Lkw etwa um 9:40 Uhr nur die Teilchen- aber nicht die Massenkonzentration deutlich an, und zwar mit einem Faktor von etwa 10 sogar stärker als bei der nachfolgenden Phase bei Vollgasbetrieb (etwa um 9:50 Uhr). Erst in dieser Phase nimmt auch die Massenkonzentration merklich zu, bleibt dann aber in ihrer Höhe weit länger bestehen als die Teilchenkonzentration, die nach Abstellen des Motors beide male rasch wieder abfällt. Im Folgenden ist zu prüfen, inwieweit dieses Verhalten durch das Koagulationsverhalten der ultrafeinen PT und A+A des Dieselrußes zu beschreiben ist.

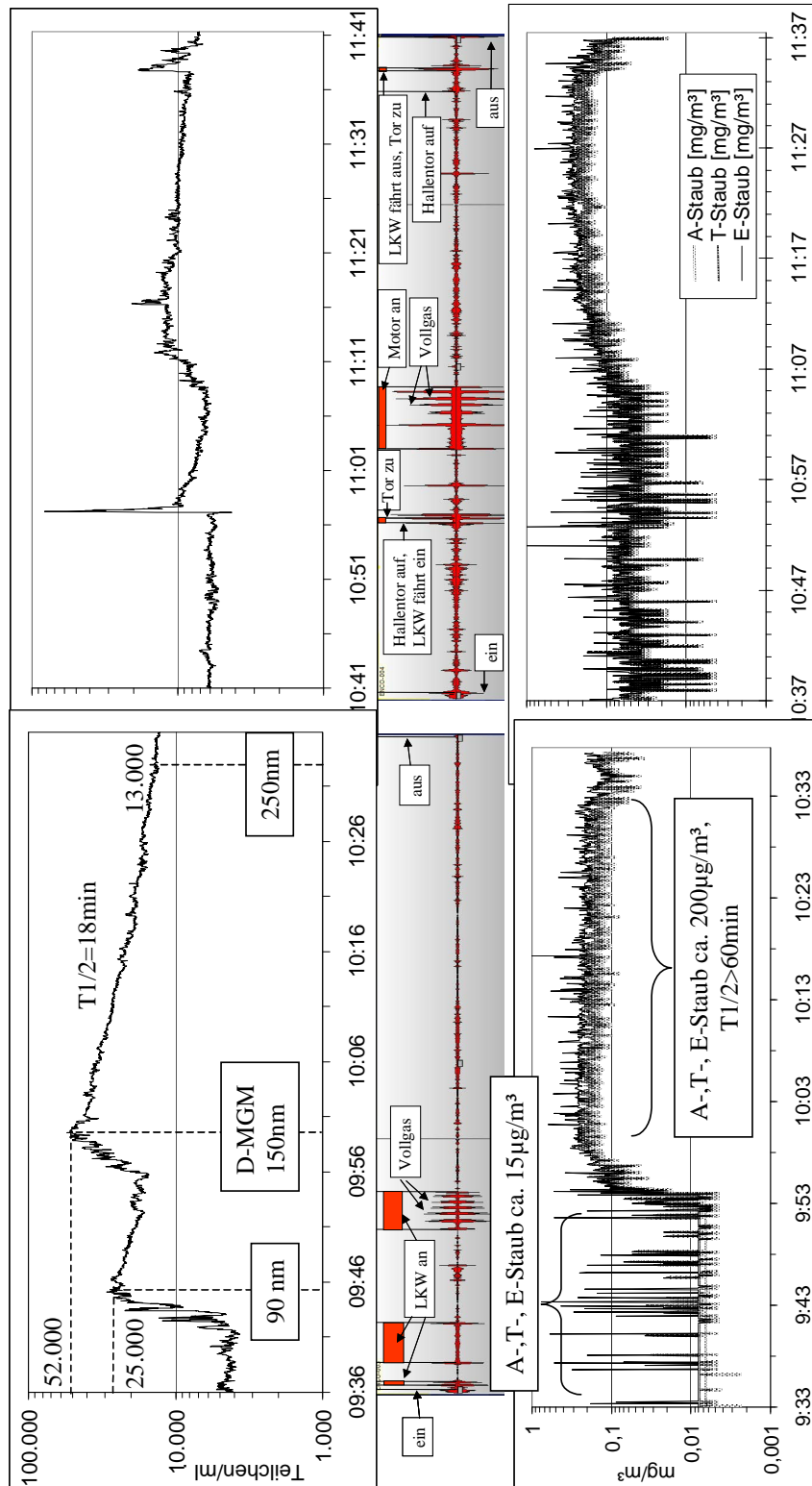


Abb. 3.39 Teilchen- und Massenkonzentrationen der CPC- (oben) und der Respiconmessung (unten) im Vergleich mit dem Audioprotokoll (Mitte). Die mittleren Teilchenkonzentrationen liegen bei 21000 T/ml in der ersten und bei 8700 T/ml in der zweiten Messphase. Die Tyndallometeraus-schläge des Respicon sind anhand der über beide Messphasen gesammelten Filterniederschläge als Massenkonzentrationen in mg/m^3 kalibriert.

Die zweite Messphase beginnt in der zunächst leeren Halle, wobei durch das Öffnen der Hallentore offenbar sowohl die Teilchen- als auch die Massenkonzentration der ersten Messung abgesenkt worden war. Während der Einfahrt des 2. Lkw kommt es bei der Vorbeifahrt an der Messstelle zu einem kurzzeitigen Anstieg der CPC-Konzentration etwa um den Faktor 10. Währenddessen zeigt sich mit dem Respicon keine auffällige Reaktion. Während und nach der Abgasprüfung mit Vollgasbetrieb wird sowohl mit dem Respicon als auch mit dem Kondensationskeimzähler ein im Vergleich mit dem 1. Lkw schwächerer Konzentrationsanstieg beobachtet. Da beide Lkw etwa die gleiche Größe besaßen und nicht mit einem Abgasfilter ausgerüstet waren, bleibt die Ursache dieses Unterschiedes offen. Allerdings dürften die Ergebnisse durch die beim Öffnen des Hallentores und der Einfahrt des Lkw kurz vor dem Test verursachte Luftbewegung beeinflusst sein.

Ergänzend lassen die in Abbildung 3.40 dargestellten Streudiagramme der E- und A-Staubkonzentration nur kleine Unterschiede zwischen den beiden Messintervallen erkennen. So stimmt der Anteil der Messpunkte mit $E:A \leq 2$ mit 87 % im ersten und 85 % im zweiten Messintervall weitgehend überein. In der ersten Phase wird jedoch eine Häufung von Messpunkten $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die A-Fraktion mit einigen $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die E-Fraktion beobachtet, die im 2. Messintervall fehlen. Dabei ist die Korrelation mit $R^2 = 61\%$ im ersten Intervall besser als mit $R^2 = 50\%$ im zweiten.

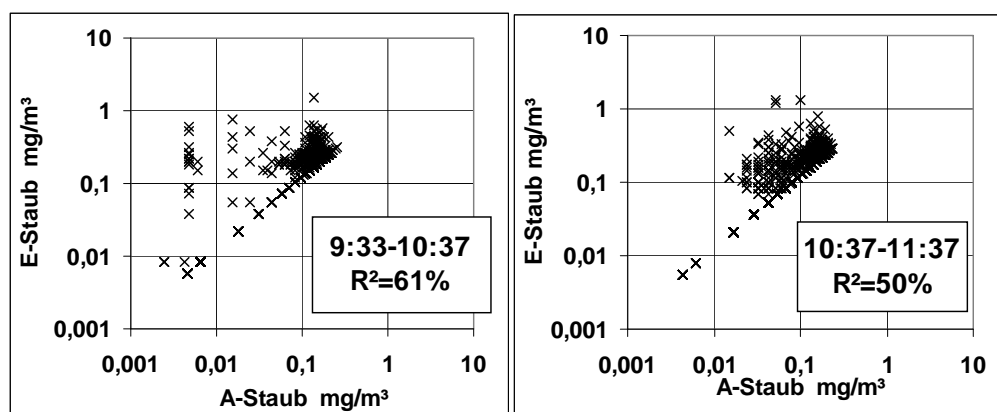


Abb. 3.40 Streudiagramme zwischen E- und A-Staub für die Respicon-Auswertung während der 1. und 2. Phase der Messung vom 20.1.05.

Nach Tabelle 3.8 wurde während der registrierenden Messungen je ein Filter für die Elektronenmikroskopie beaufschlagt und im TEM bei direkter (Nr. 316) und indirekter Präparation (Nr. 315) ausgewertet. Demnach ergab sich während der Vollgasphase über 10 Minuten eine Konzentration von 79.000 A+A/ml, die etwa mit dem Maximalwert der ersten CPC-Messung von 54.000 Teilchen/ml übereinstimmte. Entsprechend wurden über die gesamte Dauer von 132 Minuten 15.000 Teilchen/ml mit dem CPC und 11.000 A+A/ml registriert. Bei PT-Durchmessern von 30 und 22 nm lagen die kugeläquivalenten A+A-Durchmesser im Mittel bei 87 bzw. 60 nm.

Bei der Entstehung von Dieselruß ist die Bildung aggregierter Rußteilchen innerhalb von 1 bis 2 msec noch im Zylinder abgeschlossen (KOCH, 2003). Im Auspuff kann es dann innerhalb von etwa 1 sec noch zur Nukleation gasförmiger Bestandteile wie z. B. von Schwefelsäure in eine ultrafeine Flüssigphase kommen. Bei hoher Ge-

schwindigkeit werden trotz eines mehrfach höheren Masseausstoßes etwa ebenso viele Teilchen emittiert wie bei niedriger Geschwindigkeit. Bei Vollgas sind diese demnach größer und stärker zusammengeballt und nicht mehr kettenförmig wie bei geringer Geschwindigkeit (Abb. 4 und 5 bei KOCH, 2003).

Das Anwachsen der Teilchengröße aufgrund der Koagulation wird durch das Produkt aus Konzentration und Verweildauer bestimmt (Abb. 10 bei KOCH, 2003). So bleibt die Größe von 10 nm-Teilchen bis zu einem Wert von etwa $1 \text{ sec} \cdot \text{mg/m}^3$ für dieses Produkt annähernd konstant und steigt danach etwa mit der Potenz $1/3$ kontinuierlich an, also nach $1.000 \text{ sec} \cdot \text{mg/m}^3$ auf 100 nm. Bei einer Konzentration von $10 \mu\text{g/m}^3$ über eine Dauer von 100 sec würde demnach noch kein merklicher Anstieg beobachtet, obwohl die Anzahlkonzentration von 10 nm-Teilchen bei einer Dichte von 2 g/cm^3 dann etwa 10^7 Teilchen/ml beträgt (Tab. 2.2), also etwa 400 mal größer ist, als der nach Abbildung 3.39 (links) beim ersten Anstieg im Leerlauf erreichte Wert von 25.000 Teilchen/ml. Für Teilchen einer Größe von 100 nm ist bei gleicher Massenkonzentration eine um den Faktor $1/1000$ niedrigere Anzahlkonzentration zu erwarten. Sie beginnen erst nach etwa $1000 \text{ sec} \cdot \text{mg/m}^3$ zu wachsen und münden mit diesem Wert in dieselbe Wachstumskurve ein wie die 10 nm-Teilchen. Sowohl monodisperse Aerosole als auch solche mit einer sehr breiten Durchmesser-Verteilung erreichen durch die Koagulation nach ausreichend langer Wechselwirkung ($10.000 \text{ sec} \cdot \text{mg/m}^3$ oder mehr) eine einheitliche geometrische Standardabweichung ($GS = 1,3$ bis $1,4$).

Die nach Abbildung 3.39 (links) beobachteten Massen- und Teilchenkonzentrationen lassen nach Tabelle 2.2 einen MGM-Durchmesser von 90 nm im Leerlauf und 150 nm bei Vollgas erkennen. Nach Abbildung 2.5 sollten solche Aerosole große %-Anteile ultrafeiner Teilchen besitzen (mehr als 99 % bei 90 nm). Nach der Vollgasphase sinkt dann die Anzahlkonzentration innerhalb von 36 min bei einer annähernd konstanten Massenkonzentration von $200 \mu\text{g/m}^3$ von zunächst 52.000 Teilchen/ml auf etwa $1/4$ ab, sodass von einer Halbwertszeit von 18 min = 1080 sec auszugehen ist. Das zuvor diskutierte Anwachsen der Teilchen von 10 nm auf 100 nm in $1000 \text{ sec} \cdot \text{mg/m}^3$ würde bei $200 \mu\text{g/m}^3$ etwa 5000 sec benötigen. Hierbei käme es zu einer Abnahme der Teilchenkonzentration um den Faktor $1/1000$ (oder annähernd $1/2^{10} = 1/1024$), sodass in den 5000 sec 10-mal die Halbwertszeit durchlaufen wird, diese also bei 500 sec liegt. Die beobachtete Halbwertszeit von 1080 sec ist zweimal größer. Sie kann durch den bereits zu Beginn größeren mittleren Durchmesser zwischen 10 und 100 nm und die damit geringere Koagulationsgeschwindigkeit erklärt werden. Auch die annähernd konstante Massenkonzentration trotz einer mit wachsender Verweildauer abnehmenden Teilchenkonzentration kann bei Teilchengrößen im Bereich $< 100 \text{ nm}$ erwartet werden. So muss aufgrund der in diesem Bereich gleichermaßen geringen Diffusions- und Sedimentationsabscheidung mit einer besonders geringen Geschwindigkeit für die Abscheidung an Grenzflächen im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} cm/sec gerechnet werden (Abb. 8 bei KOCH, 2003).

3.3.3 Eine Dieselrußmessung im Tunnelbau

Hinweise auf die Agglomeration von Dieselrußteilchen finden sich auch aus der Messung in dem Tunnel. Hier wird am Anfang der Messung sogar ein Abfall der Teilchenkonzentration während eines Anstiegs der Massenkonzentration beobachtet, Abb. 3.41.

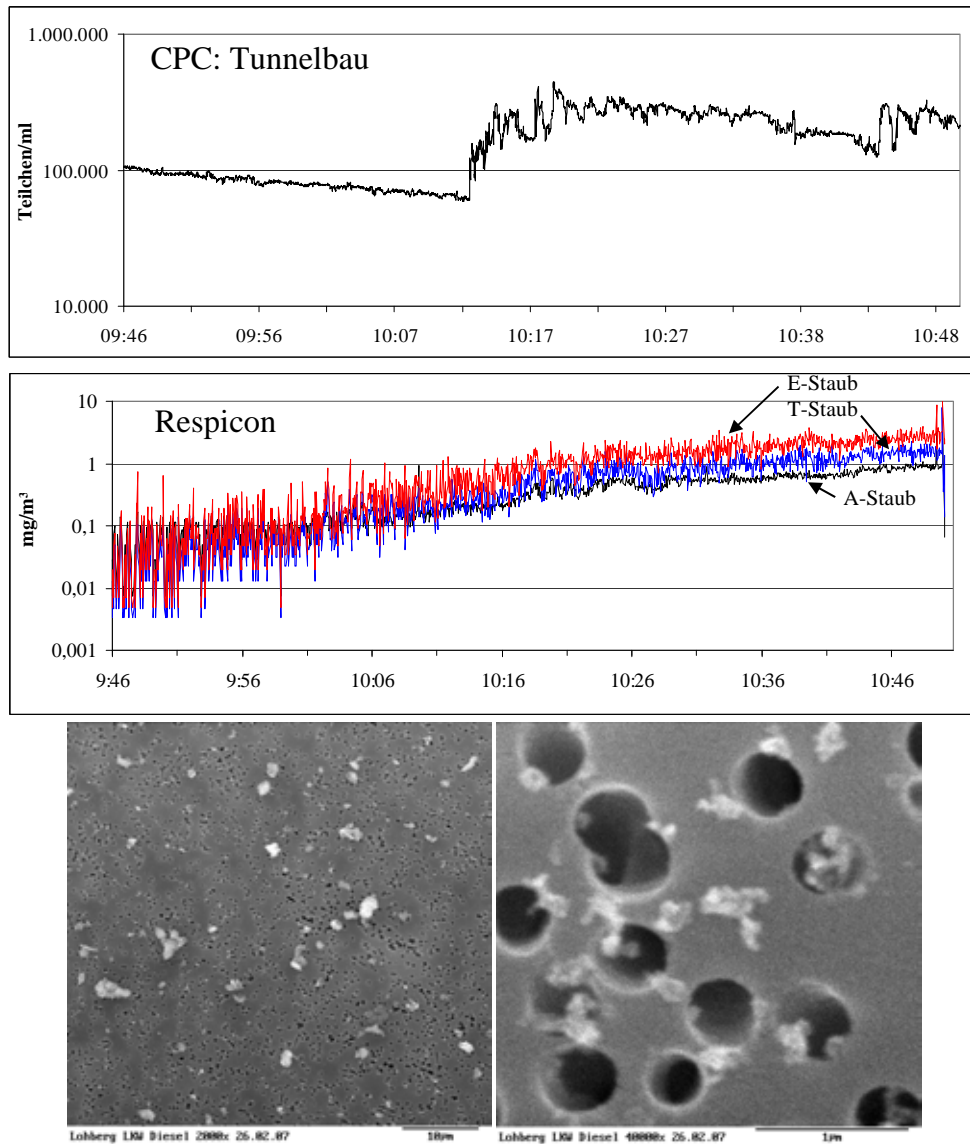


Abb. 3.41 Dieselrußmessung im Tunnelbau. Die registrierende Messung zeigt über 25 Minuten ein Absinken der Teilchenkonzentration (oben) bei einem gleichzeitigen Anstieg der Massenkonzentration (Mitte). Danach geht ein abrupter Anstieg der Teilchenkonzentration mit dem Auseinanderdriften der drei Fraktionen der Massenkonzentration einher. Unten: REM-Aufnahmen bei 2000- und 40.000facher Vergrößerung lassen erkennen, dass auf dem Filter neben mehr oder weniger agglomeriertem Dieselruß (rechts) auch größere Mineralteilchen vorhanden sind.

3.3.4 Teilchenkonzentrationsmessungen und Feinstaub in der Außenluft

Da wir in unserem Forschungsvorhaben registrierende Messungen der Teilchenkonzentration am Arbeitsplatz mit einem tragbaren Kondensationskernzähler im Vergleich mit der elektronenmikroskopischen Bestimmung der Anzahlkonzentration der PT und der A+A durchführen, ist in Ermangelung geeigneter Grenzwerte der orientierende Vergleich mit der Umweltbelastung insbesondere durch Dieselruß von Interesse, vgl. Abschnitt 1.2.3. Um den Bezug zur Massenkonzentration des Feinstaubes zu

gewinnen, wurden registrierende Messungen auch mit dem ebenfalls transportablen Respicon durchgeführt (RÖDELSPERGER et al., 2005a). Nach Abschnitt 2.1.5 erfasst das Respicon nach der Norm EN 481 den einatembaren E-, den thoraxgängigen T- und den alveolengängigen A-Staub, wobei die thoraxgängige T-Fraktion dem als PM10 definierten Feinstaub entspricht.

Die Messungen wurden stationär in Räumen des Institutes und in einer Unterführung im Klinikum sowie mobil bei Rundgängen in Gießen, bei Dienstreisen und Heimfahrten entweder nur mit dem CPC oder aber im Vergleich von CPC und Respicon durchgeführt. Eine Übersicht hierzu gibt Tabelle 3 im Anhang 1. Bei den mobilen und einigen der stationären Messungen wurden Ortsangaben und Vorbeifahrten mit dem MP3-Player dokumentiert. Relevante Schallereignisse konnten so den Messkurven des CPC und des Respicon exakt zugeordnet werden. Die registrierenden Messungen erfolgten einmal je sec (CPC) bzw. alle 3 sec (Respicon), bei der stationären Messung über 24 h allerdings nur einmal je Minute. Auch kann eine Messung über 24 h mit dem CPC nicht ohne Unterbrechung erfolgen, da dann der Alkohol für die Kondensation mindestens einmal ergänzt werden muss. Die Nachweisgrenze der Tyndallometeraufzeichnung des Respicon wird bei etwa $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für $1 \mu\text{m}$ -Partikel angegeben und für eine gravimetrische Auswertung des gesammelten Staubes ist je Fraktion ebenfalls eine Massenkonzentration in dieser Höhe erforderlich, vgl. Abschnitt 2.1.5 sowie Anhang 2. Im Bereich der EU-Grenzwerte kann diese frühestens nach 24 Stunden erwartet werden. So ergab eine Wägung während einer 24h-Messung an einem geöffneten Fenster nur ein Ergebnis unterhalb der Nachweisgrenze. Mit dem Respicon können daher solche registrierenden Messungen in der Regel nur mit Standardkalibrierung ohne gravimetrische Absicherung erfolgen. Den Vergleich einiger Ergebnisse bei Standardkalibrierung mit den aus der Beaufschlagung der zugeordneten Filter gewonnenen Massenkonzentrationen zeigt Abbildung 1 im Anhang 1.

Die Abbildungen 3.42 bis 3.44 zeigen stationäre Messungen der Teilchen- und Massenkonzentration bei geöffnetem Fenster in einem Laborraum, der zu ebener Erde einem Parkplatz mit dahinter gelegener Straße zugewendet ist sowie die in Abbildung 3.44 dokumentierte Messung unter der Brücke. Die Abbildungen 3.45 und 3.46 beschreiben mobile Messungen während eines Rundgangs mit CPC und Respicon sowie während einer Autofahrt nach Hannover.

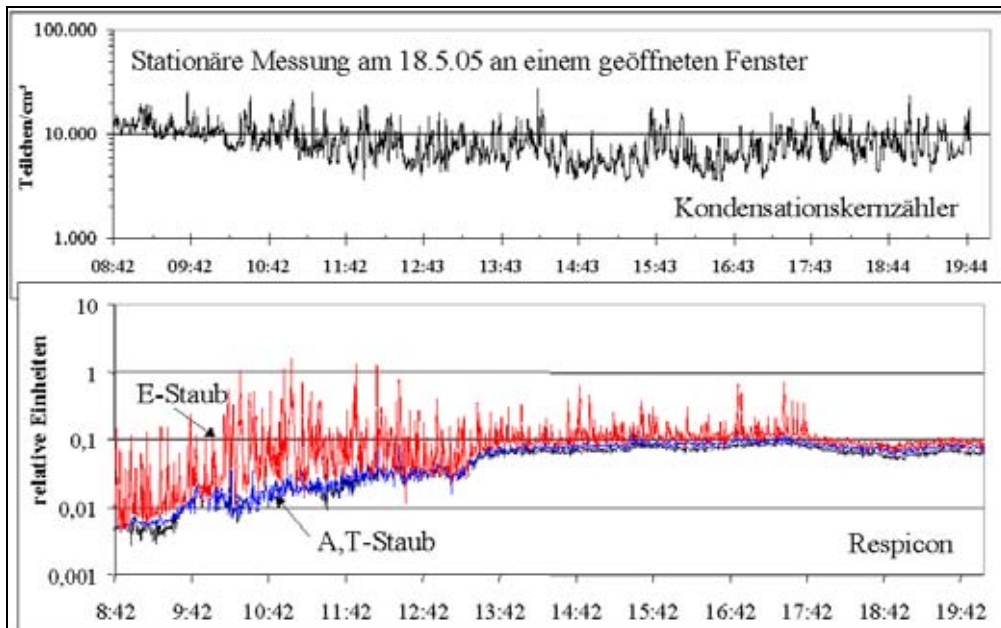


Abb. 3.42 Registrieren der Teilchen- und Massenkonzentration bei geöffnetem Fenster in einem Laborraum, der zu ebener Erde dem Parkplatz und einer Straße zugewendet ist. Während die Teilchenkonzentration die „Rushhour“ am Morgen und Abend widerspiegelt, steigt die Massenkonzentration von morgens bis abends kontinuierlich an. A- und T-Fraktion sind weitgehend identisch, wogegen der E-Staub deutlich mehr Konzentrationsspitzen aufweist.



Abb. 3.43 Messanordnung während der registrierenden Messung unter einer Brücke, vgl. Abb. 3.44.

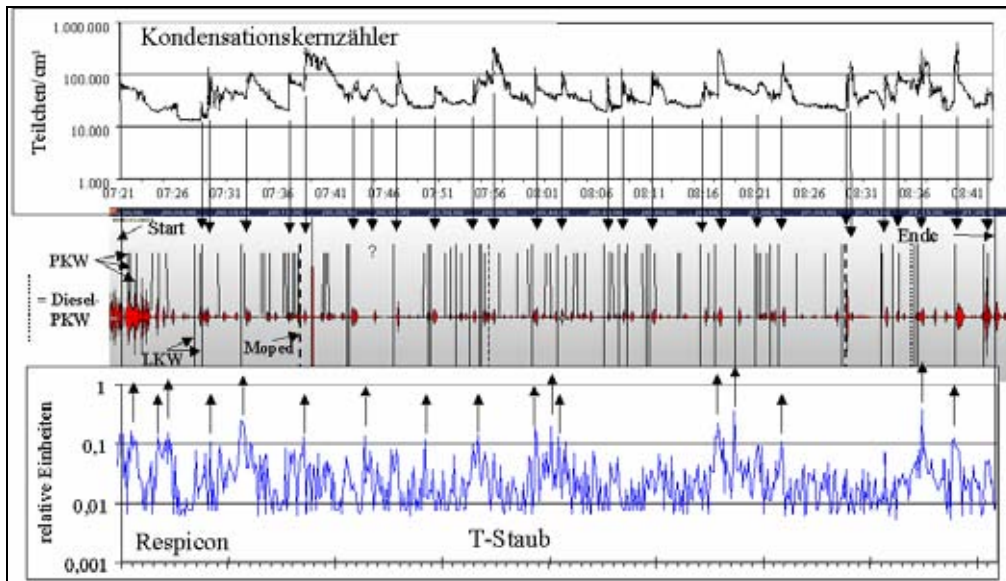


Abb. 3.44 Registrieren der Teilchen- und Massenkonzentration unter einer Unterführung am 13.5.05. Vorbeifahrende Fahrzeuge sind im Audioprotokoll als Linien markiert. Ein steiler Anstieg der Teilchenkonzentration wird insgesamt 27-mal beobachtet. 23-mal kann diesem einer von insgesamt 30 Lkw zugeordnet werden. Außerdem ist jedes von 3 Kleinkraft-rädern mit einem solchen Anstieg assoziiert, jedoch nur einer von insgesamt 51 Pkw. Die Massenkonzentration des „Feinstaubes“ lässt trotz Mittelung über jeweils 3 Einzelwerte ein erhebliches „Rauschen“ und einen Bezug eher zu allen als nur zu den Dieselfahrzeugen erkennen.

3.3.5 Vergleich zwischen Massen- und Teilchenkonzentration

Die vergleichenden Messungen der Feinstaubmassen und der Teilchenkonzentration zeigen Unterschiede auch im Tagesverlauf. Während die Maxima der Teilchenkonzentration von Abbildung 3.42 dem an diesem Messort nicht sonderlich ausgeprägten Berufsverkehr zugeordnet werden können, lässt die Feinstaubmassenkonzentration eher einen Anstieg über den Tag erkennen. Sowohl die Massen- als auch die Teilchenkonzentrationen gehen nachts zurück, vgl. Anh. 1, Tab. 3, Messung Nr. 10, 11 und 16 (im Vergleich zum 24h-Mittelwert von 6405 T/ml wurden dort bei Nacht nur 3079 T/ml registriert). In Abbildung 3.45 zeigen sich unerwartete, vermutlich von der Wetterlage abhängige, Veränderungen der Massenkonzentration, die keinen Bezug zum aktuellen Verkehrsgeschehen in der unmittelbaren Umgebung des Messortes erkennen lassen. Dieses ist offenbar weit enger mit der Teilchenkonzentration als der Feinstaubmassenkonzentration verknüpft, Abb. 3.44 und 3.45. Dort können die auffälligsten Spitzen der Teilchenkonzentration überzeugend dem Vorbeifahren von Dieselfahrzeugen (Lkw einschließlich Transporter), aber offenbar auch von Zweitaktfahrzeugen (Kleinkraftträder) zugeordnet werden. Währenddessen zeigen sich für die Massenkonzentration zahlreiche weit weniger gut interpretierbare Spitzen, Abb. 3.44. Auch das Anfahren von Autokolonnen an Ampeln und geöffneten Bahnschranken spiegelt sich weit deutlicher in der Teilchen- als in der Feinstaubmassenkonzentration wider, Abb. 3.45.

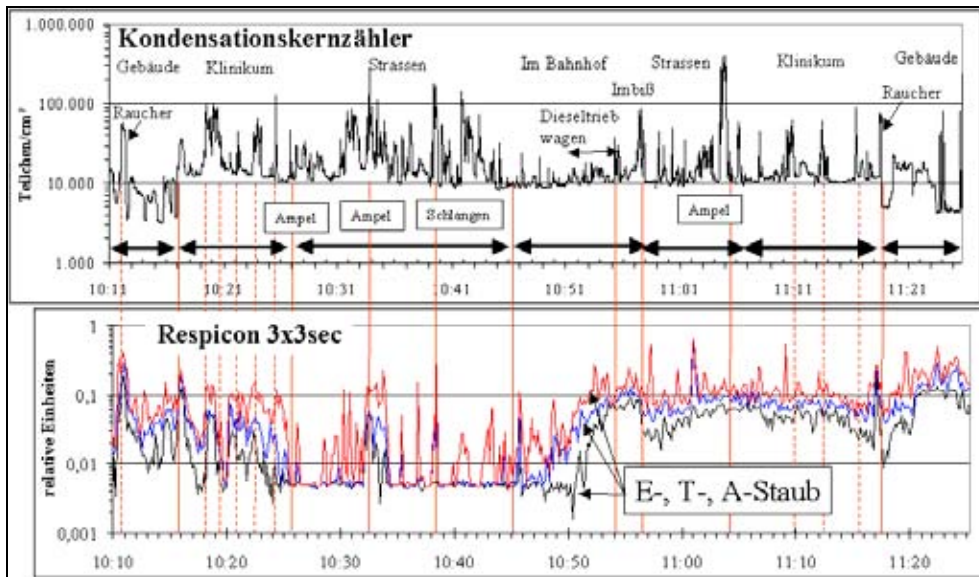


Abb. 3.45 Rundgang in Gießen am 25.5.05. Nach einem Gang durchs Gebäude wird das Klinikum längs einer mit Bäumen bewachsenen Straße durchquert. Auf einer Einfallstraße führen an Ampelanlagen und vor einer Bahnschranke zu Spitzenkonzentrationen. Im Bahnhof werden die Abfahrt eines Dieseltriebwagens und die Emission einer Imbissbude beobachtet. Ein Bezug zum Verkehrsgeschehen ist für die Massenkonzentration weniger deutlich erkennbar. Auffällig ist ein Anstieg etwa ab 10:50 auf $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ E-Staub.

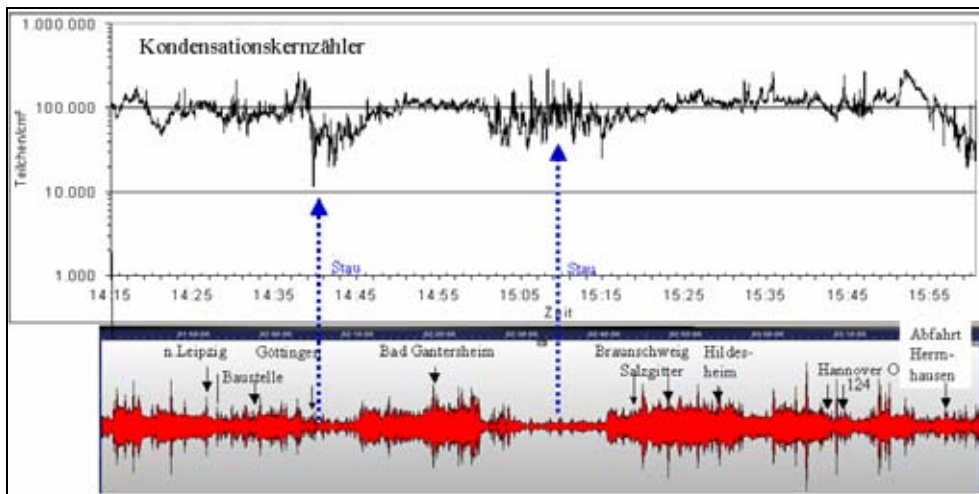


Abb. 3.46 Ende einer Autobahnfahrt nach Hannover. Die Konzentration von $100.000 \text{ T}/\text{ml}$ wird fast ständig überschritten. Trotz der dann weitaus geringeren Abstände zwischen den Fahrzeugen geht die Teilchenkonzentration in Staus und bei Geschwindigkeitsbeschränkungen im Baustellenbereich im Allgemeinen zurück. Die Bereiche reduzierter Geschwindigkeit spiegeln sich auch im Schallpegel der Audiokurve wider.

Insgesamt bestätigt der Vergleich klare Unterschiede zwischen dem Verlauf der Massen- und der Teilchenkonzentration und die weit engere Beziehung der letzteren zur verkehrsbedingten Dieselrußemission. Nach den Ergebnissen der Wirkungsforschung ist die Dieselrußemission zusammen mit anderen Verbrennungsabgasen für den beobachteten Mortalitätsanstieg als maßgeblich anzusehen, während mineralischen Stäuben geogenen Ursprungs, die weit eher durch die Massen- als durch die Anzahlkonzentration beschrieben werden können, keine entscheidende Bedeutung zukommt, Abschnitt 1.2.2. Die unterschiedliche Bedeutung der Parameter „Feinstaubmassenkonzentration“ und „Teilchenkonzentration“ bei der demnach vordringlichen Überwachung der Dieselrußemission kann durch einen Vergleich anschaulich verdeutlicht werden: Ein PM10-Teilchen mit einem aerodynamischen Durchmesser von 10 µm, das im Feinstaub noch zu 50 % erfasst wird, besitzt im Vergleich zu einem Dieselrußteilchen mit einem Medianwert des Durchmessers bei etwa 0,1 µm und einer Dichte von 2 g/cm³ ein Masseverhältnis von 500.000 zu 1. Dieser Wert liegt sogar noch über dem Massenverhältnis von etwa 200.000 zu 1 zwischen einem Elefanten (6000 kg) und einer Maus (30 g). Eine Gruppe von 1000 Mäusen und 1 Elefant würde demnach jeweils zu 99,9 % entweder durch die Masse des Elefanten oder aber durch die Anzahl der Mäuse repräsentiert werden. Kaum jemand käme bei einer solchen Sachlage auf die Idee, den Erfolg der Bekämpfung einer Mäuseplage am Rückgang der gesamten Masse der Vertreter dieser beiden Spezies messen zu wollen. Dass diese Erkenntnis für die Messung der Dieselrußemission durch die Feinstaubmasse nicht ebenso selbstverständlich ist, mag an der Korrelation zwischen der Emission von Dieselruß und von größeren Partikeln liegen, die gleichermaßen durch den Straßenverkehr freigesetzt werden (RABL, 2001; GEHRIG, 2001; BRUCKMANN, 2004; UBA, 2005). Auch können nicht alle Partikelwirkungen in der Umwelt ausschließlich auf die Anzahl der Rußpartikel zurückgeführt werden. So wurde in Sachsen-Anhalt mit dem Rückgang der Massenkonzentration zwischen 1992 und 1999 um den Faktor 2 bis 3 ein eindrucksvoller Rückgang auch für die Prävalenz der chronischen Bronchitis bei Kindern beobachtet, ohne dass ein entsprechender Rückgang auch für die Teilchenkonzentration angenommen werden kann (GSF, 2005; WICHMANN et al., 2002). Andererseits bereitet auch die Extrapolation der nach Abschnitt 1.2.3 beschriebenen Mortalität auf die zurückliegende Staubbelastung der Bevölkerung erhebliche Schwierigkeiten, da in der Vergangenheit aufgrund des Fehlens von Staubabscheidern in großtechnischen Anlagen nicht nur im Osten sondern zuvor auch im Westen Deutschlands vielfach höhere Emissions- und Immissionskonzentrationen angenommen werden müssen (Umweltbundesamt, 2005).

3.3.6 Schwerpunkte der Exposition aus den Teilchenkonzentrationsmessungen

Sowohl die Ergebnisse der stationären Messungen als auch der Übergang zwischen Innen und Außen bei den Rundgängen lassen im Allgemeinen den erwarteten Rückgang der Exposition im Gebäudeinneren erkennen, (vgl. BAKE et al., 2004). Die niedrigsten Innenraumkonzentrationen ergeben sich nach Tabelle 3 im Anhang 1 mit 2046 T/cm³ für eine der Messungen an einem der Kopierer (Nr. 48) und mit 3079 T/cm³ bei Nacht in einem unbenutzten Raum (während Messung Nr. 16) und die höchste mit 10477 T/cm³ in einem mit 3 Personen besetzten Labor während der Arbeit (Nr. 12). Im Freien in der Unterführung werden Mittelwerte zwischen 33.000 und 69.000 T/cm³ beobachtet (Nr. 6-9, 42, 43) und bei den Rundgängen in Gießen 17.000 und 29.000 T/cm³ (Nr. 13 und 15). Hierbei können sich kurzfristige Spitzen-

konzentrationen bis zu etwa 400.000 T/cm³ ergeben, die bereits die Obergrenze des zulässigen Messbereiches überschreiten und somit den Einsatz eines Verdünners für den CPC erfordern würden. Neben Anfahrten von Autokolonnen und einzelnen Lkws in der Unterführung oder im Klinikum unter Bäumen wurden solche Spitzen auch durch Mopeds und für einen Rasenmäher beobachtet. Ein wesentlich höherer Mittelwert wurde mit 88.000 T/cm³ bei einer Autobahnfahrt zwischen Reiskirchen und Hannover beobachtet (Nr. 28-41 sowie Abb. 3.46). Hierbei wurde allerdings nicht die wesentlich niedrigere Innenraumbelastung des mit Klimaanlage versehenen Fahrzeuges, sondern die Außenluft durch einen im Seitenfenster eingeklemmten Schlauch angesaugt. Bei der Rückfahrt im Berufsverkehr (ohne Aufzeichnung), wurden bereits im Stadtgebiet unter Bäumen kurzfristig 240.000 T/cm³ erreicht und zwischen Hannover und Hildesheim fiel die Konzentration nicht unter die Konzentration von 200.000 T/cm³. Mit Maximalwerten von 471.000 und 474.000 T/cm³ bei Fahrten bergauf, vorbei an Lastwagen wurden bis zum Abbruch der Messung bei Kassel vielfach Konzentrationen > 100.000 T/cm³ beobachtet. Bei Geschwindigkeitsbeschränkungen in Baustellen oder bei langsamer Fahrt in Staus gingen diese Werte trotz der dann weitaus geringeren Abstände zwischen den Fahrzeugen meist deutlich zurück, z. B. auf nur etwa 30.000 T/cm³ bei Tempo 60 vor Göttingen nicht nur bei der Hinfahrt (Abb. 3.46) sondern auch bei der Rückfahrt.

Schließlich erfolgte eine weitere Messung auch bei einer Fahrt nach Frankfurt mit dem öffentlichen Nahverkehr am Freitagnachmittag im Berufsverkehr (Nr. 18-24). Anlass war ein unter Verweis auf die Partikelbelastung erhobener epidemiologischer Befund, wonach nicht nur Autofahrten, sondern auch die Verwendung öffentlicher Verkehrsmittel nachfolgend, d. h. eine Stunde später, das Herzinfarktrisiko 3fach erhöhen würden (GSF, 2005). Mit 10.105 T/cm³ ergab sich jedoch selbst während der Fahrradfahrt zum Bahnhof eine höhere Konzentration als mit 5.500 T/cm³ in einem Regionalexpress und mit 5.800 T/cm³ bei einer unterirdischen S-Bahnfahrt im Innenstadtbereich von Frankfurt. Erhöhte Teilchenkonzentrationen wurden allerdings mit etwa 40.000 T/cm³ im Frankfurter Hauptbahnhof beobachtet, und zwar einerseits beim Warmlaufen und der Abfahrt einer älteren Diesellok und andererseits an Imbissbuden mit Würstchengrills und Pizzaöfen – hierbei dürfte es sich aber zum Teil auch um Tröpfchenaerosole handeln. Außerdem erbrachte ein kurzer Rundgang vor dem Hauptbahnhof mit Aufenthalt auf zwei Verkehrsinseln während der Rotphase der Ampel etwa 75.000 T/cm³ und eine Busfahrt nach Bad Vilbel schlug mit 30.000 T/cm³ zu Buche. Spitzenkonzentrationen bis zu 291.940 T/cm³ wurden hierbei während der Türöffnung an einer Haltestelle und auf einer autobahnähnlich ausgebauten Ausfallstraße erreicht.

Abbildung 3.47 vergleicht die aus Tabelle 3 im Anhang 1 gewonnenen Mittel- und Maximalwerte dieser Teilchenkonzentrationsmessungen mit den Arbeitsplatzmessungen beim Löten und Schweißen von Tabelle 2 im Anhang 1. Es fällt auf, dass sich insbesondere für die Außenluftkonzentrationen weder die Mittelwerte noch die Maximalwerte allzu sehr von den Ergebnissen der Arbeitsplatzmessungen unterscheiden. Im Vergleich dazu stehen am Arbeitsplatz Massenkonzentrationen in der Höhe des Allgemeinen Staubgrenzwertes von 3 mg/m³ für die feinere A-Fraktion bzw. von 10 mg/m³ für die gröbere E-Fraktion dem um mehr als den Faktor 60 bzw. 200 niedrigeren EU-Grenzwert von 50 µg/m³ für den „Feinstaub“ (definiert für PM10 oder als die zwischen der A- und der E-Fraktion positionierte T-Fraktion) für die Außenluft gegenüber. Die in Abschnitt 1.2.4 aufgezeigten Widersprüche bei der Über-

tragung der Mortalitätsschätzungen für die Außenluft-Umweltpollution auf die Verhältnisse am Arbeitsplatz dürften demnach auf der Grundlage der ähnlichen Bereiche der Teilchenkonzentrationen weit weniger gravierend ausfallen als auf der Grundlage der weit stärker unterschiedlichen Massenkonzentrationen.

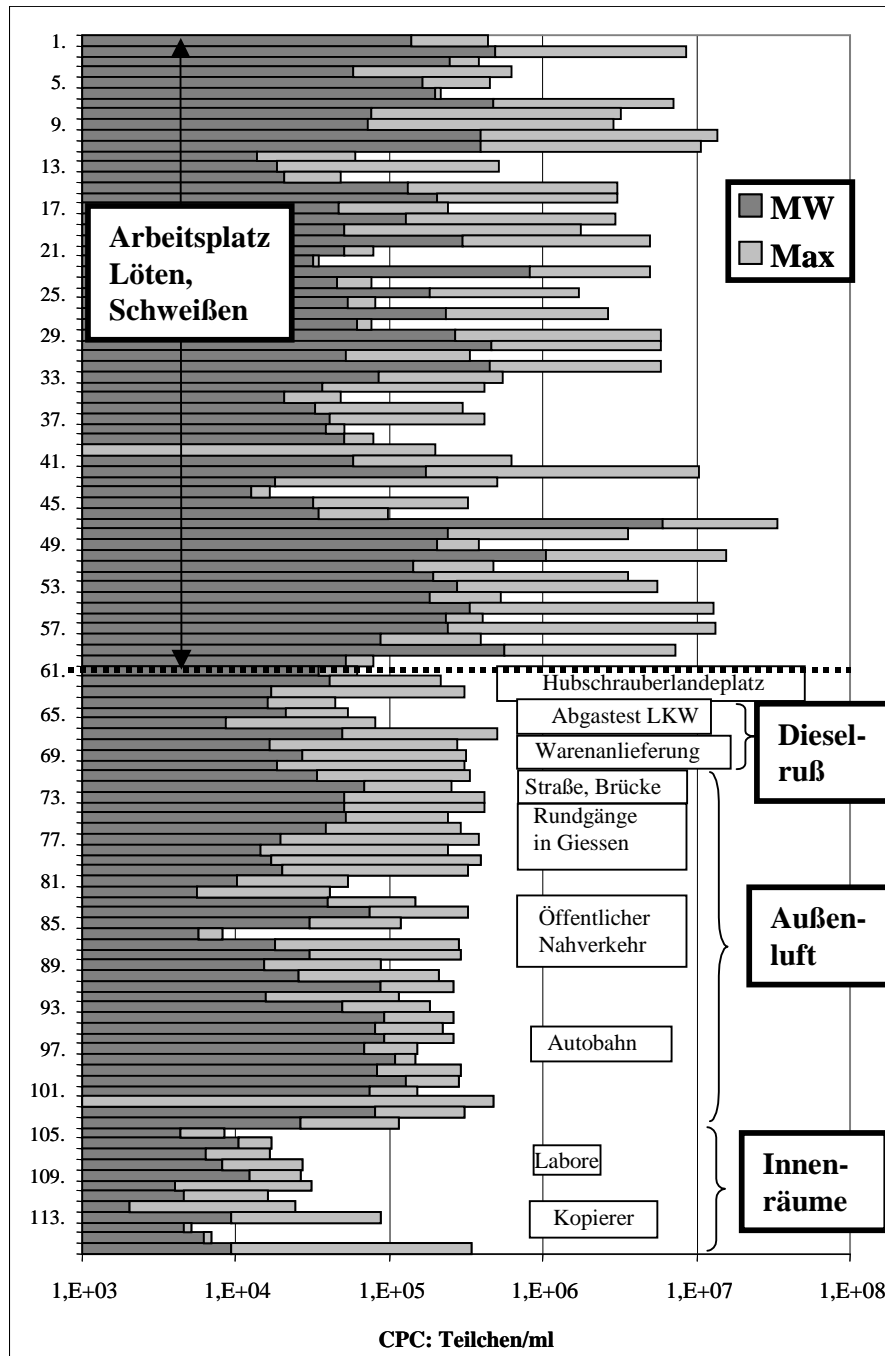


Abb. 3.47 Mittel- und Maximalwerte der Teilchenkonzentrationsmessungen mit dem CPC. Vergleich der Arbeitsplatzmessungen beim Löt- und Schweißen mit den Innenraum- und Außenluftmessungen im Straßenverkehr, auf Autobahnen und im öffentlichen Nahverkehr, einschließlich gezielter Messungen an Dieselfahrzeugen und an einem Hubschrauberlandeplatz.

3.4 Lötrauche beim Weich- und Hartlöten von Kupfer

3.4.1 Übersicht

Eine Übersicht zu den beim Löten von Kupfer durchgeführten Massen- und Teilchenkonzentrationsbestimmungen gibt Tabelle 3.9.

Tab. 3.9 Bestimmung der Massenkonzentration (oben) und der Teilchenkonzentration (unten) beim Weich- und Hartlöten von Kupfer.

Datum	Filter-Nr.	Kopf	Filter		Zeit		Dauer (min)	Durchfluß (l/min)	Exposition	Beaufschlagung (mg)	Konzentration mg/m ³	Einsatzort
			D (mm)	P (µm)	von	bis						
21.04.2005	366	GSP	37	0,4	10:21	11:21	60	3,5	Weichlöten	0,029	0,14	Autozubehör
21.04.2005	367	RP-A	37		10:21	11:21	61		Weichlöten	0,012	0,06	Autozubehör
21.04.2005	368	RP-T	37		10:21	11:21	62		Weichlöten	0,007	0,09	Autozubehör
21.04.2005	369	RP-E	37		10:21	11:21	63		Weichlöten	0,019	0,17	Autozubehör
21.04.2005	370	GSA	25	0,2	10:56	10:59	3	1	Weichlöten	0,009	2,85	Autozubehör
09.08.2005	413	GSA	25	0,2	10:00	10:02	2	1	Weichlöten	0,533	266,50	Lötstation
16.09.2005	432	GSA	25	0,2	09:30	10:15	45	1,5	Hartlöten	0,076	1,125	Installateur
16.09.2005	433	GSP	37	0,4	09:30	09:59	29	3,5	Hartlöten	0,864	8,510	Installateur
16.09.2005	434	RP-A	37		09:32	10:17	45		Hartlöten	0,242	2,044	Installateur
16.09.2005	435	RP-T	37		09:32	10:17	45		Hartlöten	0,030	4,069	Installateur
16.09.2005	436	RP-E	37		09:32	10:17	45		Hartlöten	0,058	4,344	Installateur
16.09.2005	437	GSA	25	0,2	09:45	09:46	1	1	Hartlöten	0,008	7,891	Installateur
16.09.2005	438	GSA	25	0,2	09:55	09:56	1	1	Hartlöten	0,016	16,381	Installateur
22.08.2006	495	GSP	37	0,4	10:09	10:34	25	3,5	Weichlöten	0,172	1,966	Lötstation
22.08.2006	496	GSA	25	0,2	10:09	10:34	26	1	Weichlöten	0,084	3,231	Lötstation

Messung vom	Tätigkeit Filter Nr., TEM	Beginn:	Ende	Verdünnung CPC	T/cm ³ (CPC)					TEM-Analyse	
					MW	s	Min	Median	Max	A+A/ml	PT/ml
21.4.05	Löten Autozubehör 62-370	10:36	11:36	1	58.931	99.572	8.432	16.472	622.545	37.000	37.000
		10:56	10:59								
22.8.06	Lötstation, Weichlöten CPC1 : 40cm, CPC2: 200ccr	10:08	10:32	50	256.442	304.245	4.500	139.700	1.910.700		
		10:08	10:34	1	12.414	2.152	4.572	13.173	15.819		
16.9.05	Hartlöten, Kupferrohre 62-438	9:38	10:22	bis 60-fach	6.027.673	7.560.496	13.570	2.847.490	33.351.060		
		9:55	9:56							782.000	782.000

3.4.2 Weichlöten bei der Herstellung von Autozubehör

Die Arbeitsplatzmessung vom 21.4.05 beim Weichlöten in der Autozubehörindustrie ergab eine Filterbeaufschlagung im Bereich der Nachweisgrenze. Mit dem CPC wurden Teilchenkonzentrationen von im Mittel 59.000 und im Maximum 623.000 Teilchen/cm³ registriert und die TEM-Analyse ergab ausschließlich A+A, die aus einzelnen PT bestanden und damit einer Konzentration von 37.000 A+A/ml bzw. PT/ml entsprachen.

3.4.3 Emissionsmessungen an einer Lötstation

Ergänzende Probenahmen beim Weichlöten erfolgten am 9.8.05 und am 22.8.06 in unserem Labor an einer Lötstation, Abb. 3.48.

Hierzu wurde direkt unterhalb des GSA-Filterkopfes Lötendraht zum Weichlöten mit eingebettetem Flussmittelkanal abgeschmolzen. Für das am 9.8.05 über 2 Minuten im Lötrauch beaufschlagte Filter ergab sich nach Tabelle 3.9 eine Massenkonzentration von 267 mg/m³.

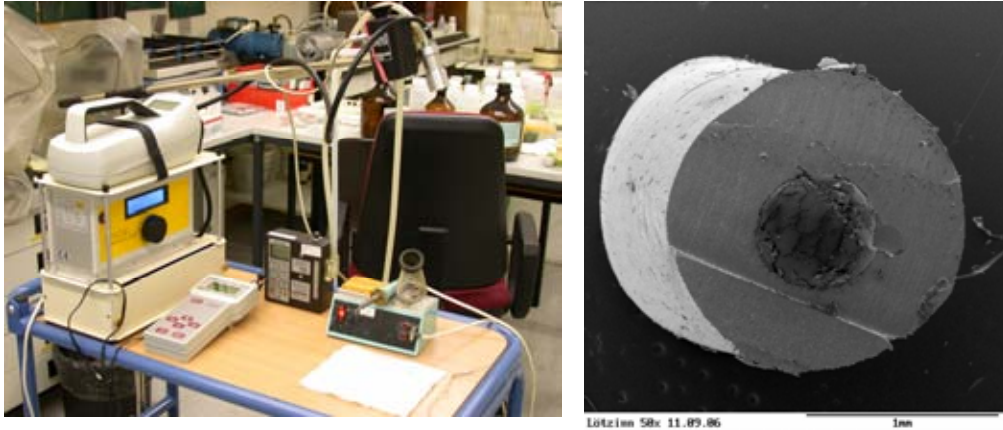


Abb. 3.48 Links: Probenahme an einer Lötstation beim Schmelzen von Lötzinn am 22.8.06. Rechts: Probe des Lötzinns. Die mit dem Skalpell erzeugte Schnittfläche zeigt in der Zylinderachse einen Flussmittelkanal. Der Zylindermantel enthält als Hauptelement Zinn sowie als Nebenkomponente Blei. Im Flussmittel sind keine anorganischen Bestandteile ersichtlich.

Die Abbildungen 3.49 und 3.50 zeigen REM-Aufnahmen dieses stark beaufschlagten Filters sowie TEM-Aufnahmen eines gleichzeitig durch Diffusionsabscheidung beaufschlagten TEM-Netzchens.

Die REM-Aufnahmen (Abb. 3.49) der Filteroberfläche zeigen eine dichte Belegung mit größeren Partikeln, die zum Teil klare kugelförmige und zum Teil verlaufende Konturen aufweisen. Sie lassen damit einen Ursprung aus Flüssigkeitströpfchen erwarten, die nur teilweise bereits als erstarrte Kugeln auf der Filteroberfläche eintrafen, teilweise aber noch flüssig waren und dann erst während des Zerlaufens auf der Filteroberfläche erstarrt sind. Nach der Elementanalyse handelt es sich um organisches Material und ist somit dem Flussmittel zuzuordnen.

Diese TEM-Aufnahmen (Abb. 3.50) lassen Hinweise auf die Abscheidung schwach kontrastierter tröpfchenförmiger Partikel mit Durchmessern $> 1 \mu\text{m}$ erkennen. Innerhalb dieser Tröpfchen zeigen sich zahlreiche kleinere etwas stärker kontrastierte Partikel, die überwiegend Durchmesser $< 100 \text{ nm}$ besitzen. Es ist zu fragen, ob es sich um Partikel handelt, die bereits in der Luft vorhanden waren oder um solche, die sich erst beim Trocknen der größeren Tröpfchen auf dem Netzchen gebildet haben.

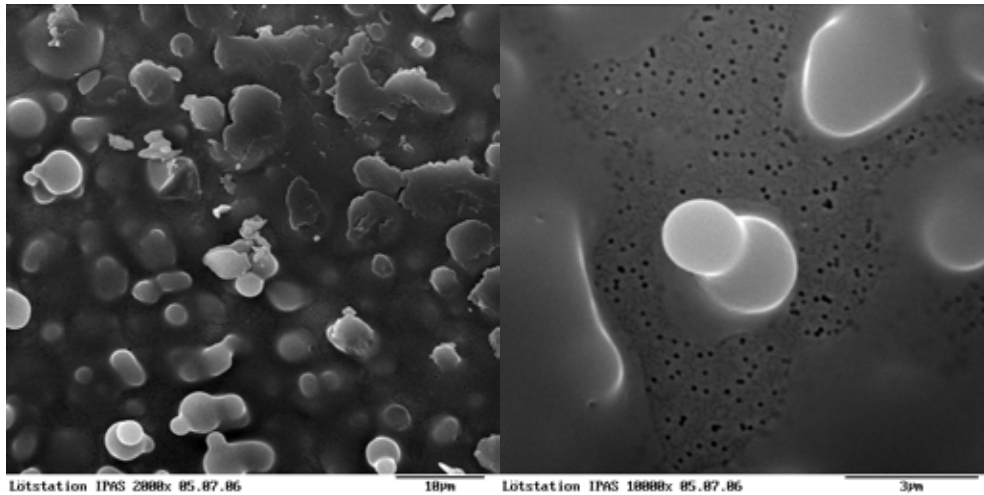


Abb. 3.49 REM-Aufnahmen des am 9.8.05 beim Weichlöten im Labor beaufschlagten Filters 62-413. Die Röntgenanalyse lässt keine Elementpeaks anorganischer Komponenten erkennen.

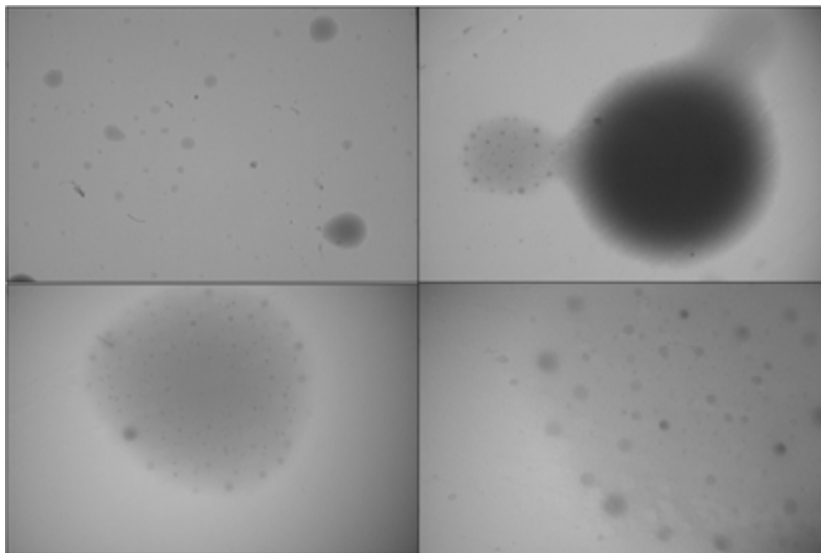


Abb. 3.50 Löttröpfchen, die bei der Probenahme vom 9.8.05 beim Weichlöten im Rauch oberhalb des LötKolbens auf einem TEM-Netz aufgefangen wurden. Vergrößerung (und Bildbreite): oben links, rechts x2.000 (40 µm), x10.000 (8 µm), unten links, rechts x20.000 (4 µm), x40.000 (2 µm).

Die Probenahme vom 22.8.06 erfolgte über 25 bzw. 26 Minuten, wobei insgesamt 9-mal 10 Sekunden lang gelötet wurde. Hierbei ergaben sich Massenkonzentrationen der E-Fractionen von 2 bzw. 3,2 mg/m³. Die mit registrierenden Messungen beobachteten Konzentrationsverläufe zeigt Abbildung 3.51.

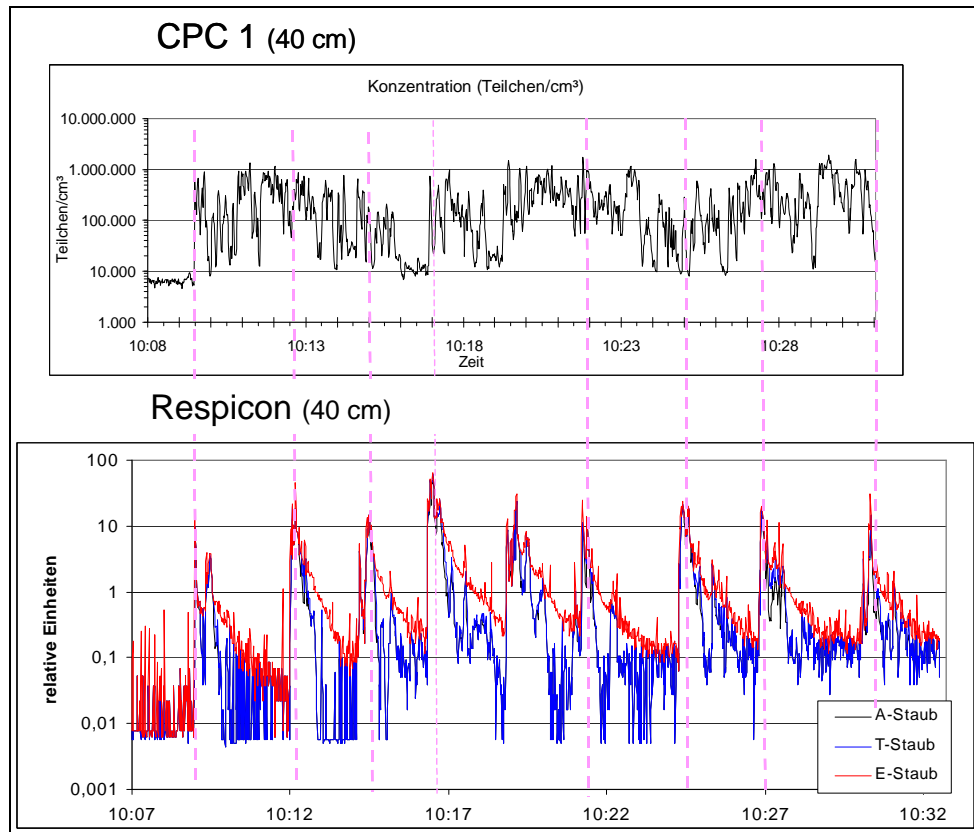


Abb. 3.51 Registrierende Messung an der Lötstation am 22.8.06. Vergleich der Teilchen- und Massenkonzentration bei der Erhitzung eines Lötdrahtes im Abstand von ca. 2 min für jeweils etwa 10 s.

Die Teilchenkonzentration zeigt bei Beginn des ersten Schmelzprozesses einen deutlichen Anstieg von 8.000 auf 1.000.000 T/cm³, weist danach jedoch nur noch unregelmäßige Schwankungen auf, bei denen Spitzenkonzentrationen offenbar auch unabhängig von den Schmelzprozessen auftreten können. Dagegen führen in den Respicon-Kurven alle Schmelzprozesse stets zu einem steilen Konzentrationsanstieg. Dabei stimmt der nicht kalibrierte Ausschlag der A-, der T- und der E-Fraktion jeweils überein. Nach dem Lötprozess zeigt sich stets ein deutlicher Abfall der Konzentration, und zwar für die T- und die A-Fraktion stärker als für die E-Fraktion. Hieraus kann auf eine verstärkte Zusammenlagerung der Partikel der T- und der A-Fraktionen während der Lötphasen geschlossen werden. Dabei lässt der Vergleich zwischen dem Mittelwert der registrierenden Messung der E-Fraktion von 2,1 und den gleichzeitig auf Kernporenfiltern ermittelten Massenkonzentrationen von 2 mg/m³ bzw. 3,2 mg/m³ auf einen Kalibrierfaktor nahe bei 1 schließen. Ähnliche Kurvenverläufe können auch für periodische Schweißarbeiten beobachtet werden, Abschnitt 3.2 sowie Anhang 3.

3.4.4 Hartlöten von Kupferrohren

In der Werkstatt des Installateurs werden am 16.09.05 Kupferrohre und -Fittings hartgelötet. Die Abbildungen 3.52 und 3.53 zeigen hierzu die Ergebnisse der registrierenden Messung.



Abb. 3.52 Personenbezogene und stationäre Probenahme beim Hartlöten von Kupferrohren. Aufgrund der Form des Werkstücks verändert sich während der Arbeiten der Abstand zum Ort der Probenahme.

Nach Abbildung 3.53 ergibt sich ein Anstieg mit der Zeit sowohl für die Teichen- als auch die Massenkonzentration. Mit dem CPC werden überraschend hohe Konzentrationen etwa bis zu $20.000.000 \text{ T/cm}^3$ beobachtet. Dabei wird der Verdünnungsfaktor während der Messung wegen einer Überschreitung des Messbereiches zunächst auf 10:1 und schließlich auf 30:1 und 60:1 aufgestockt. Dennoch erweist sich insbesondere der Verdünnungsfaktor 10:1 zwischen 9 Uhr 50 und 10 Uhr 05 noch als zu niedrig, so dass die Konzentrationsspitzen hier bei etwa $8.000.000 \text{ T/cm}^3$ abgeschnitten werden und daher der Mittelwert von $6.030.0000 \text{ T/cm}^3$ insgesamt sogar noch wesentlich zu niedrig sein kann.

Mit dem Respicon ergibt sich ein Anstieg der E-Staubkonzentration auf bis zu etwa 10 mg/m^3 . Im Vergleich der A-, T- und E-Fraktion der Respicon-Kurven fällt auf, dass insbesondere bei einem geringen Abstand des Messgerätes von der Lötstelle die Massenkonzentration der T-Fraktion die Massenkonzentration der E-Fraktion nach Kalibrierung anhand der Filterbeaufschlagung überschreiten kann. Dabei liegen die Mittelwerte der unkalibrierten Tyndallometerausschläge weit niedriger als die auf den Respicon-Filtern beobachteten Massenkonzentrationen. Somit ergeben sich besonders hohe Kalibrierfaktoren zwischen $5,6 \text{ mg/m}^3$ für die E-Fraktion und $10,4 \text{ mg/m}^3$ für die T-Fraktion.

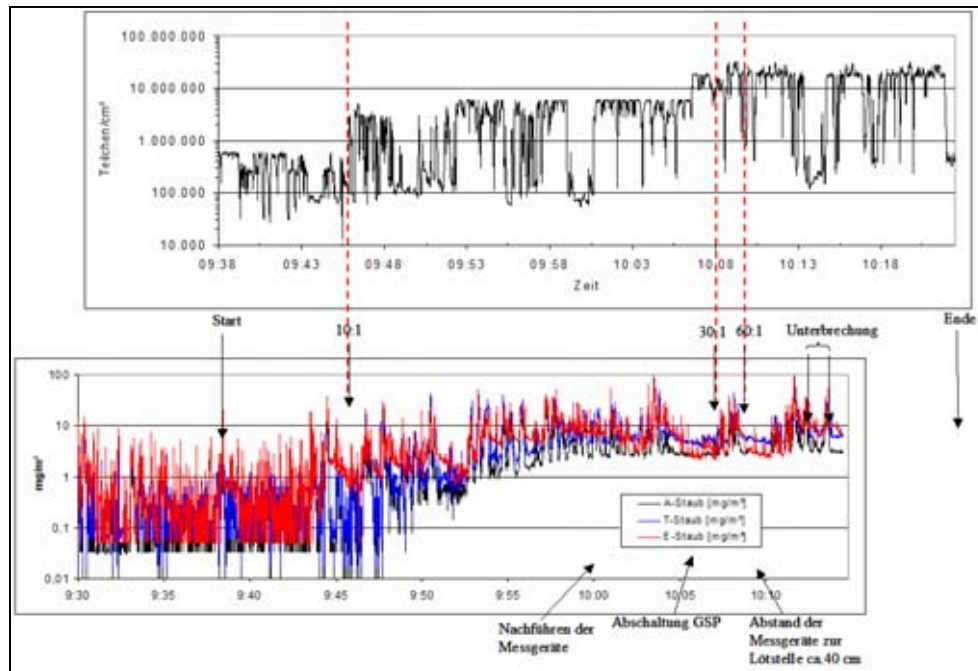


Abb. 3.53 Vergleich der CPC und der Respiconmessung. Für die Darstellung der CPC-Messung werden die gemessenen Teilchenkonzentrationen jeweils mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert.

Demnach wurde der tatsächliche Niederschlag durch den Tyndallometerausschlag nur unzureichend registriert. Dies könnte aus dem Zusammenwirken zwischen einer hohen Dichte und einem geringen Streuvermögen sowohl von extrem großen Grobstaubteilchen (Thorpe, 2006) als auch von Dämpfen und Nanoteilchen resultieren. So können Komponenten als Dampf – und damit für das Tyndallometer unsichtbar – in die Messkammer eintreten und sich erst auf den Filtern als flüssige bzw. feste Stoffe abscheiden. Schließlich wird auch hier, wie bei den Zigarettenraucherosolen, durch die Kalibrierung eine Verschiebung zwischen der E-Fraktion einerseits und der A- und T-Fraktion andererseits beobachtet, die im Bereich der Untergrundkonzentration zu Inkonsistenzen zwischen den Relationen dieser Fraktionen führt. Diese können am ehesten auf Unterschiede in der Beständigkeit der Massebelegung der A-, T- und E-Staubfilter zurückgeführt werden.

Ergänzend zeigen die Abbildungen 3.54 und 3.55 raster- und transmissionselektronenmikroskopische Präparate des sehr stark beaufschlagten Filters 62-433 und des für die quantitative TEM-Analyse herangezogenen schwach belegten Filters 62-438, vergleiche hierzu Tabelle 3.9.

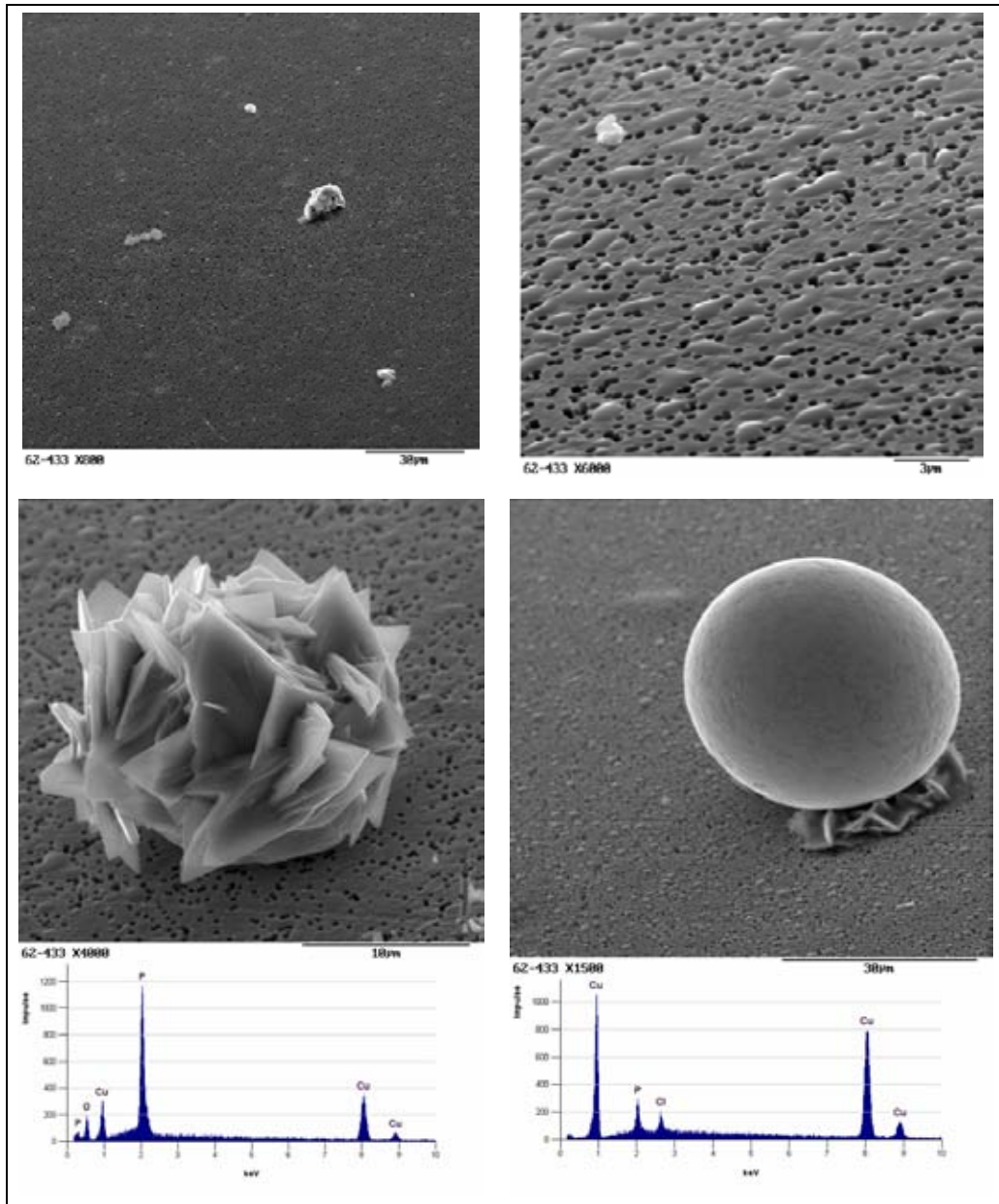


Abb. 3.54 REM-Aufnahmen des Filters 62-433, für das sich bei einer Probenahme über 29 min eine Belegung mit $864 \mu\text{g}$ E-Staub eine Massenkonzentration von $8,51 \text{ mg/m}^3$ ergibt. Die Übersicht bei 800facher Vergrößerung (oben links) lässt nur wenige größere Partikeln erkennen, die als Hauptkomponenten zum Teil Kupfer und zum Teil Phosphor enthalten (unten links und rechts). Bei 6000facher Vergrößerung und schrägem Elektroneneinfall (oben rechts) werden dagegen zerflossene Tröpfchen mit Abmessungen von ca. $1 \mu\text{m}$ sichtbar, die auf zusammengefllossene und dann erstarrte ultrafeine Flüssigkeitströpfchen hinweisen könnten.

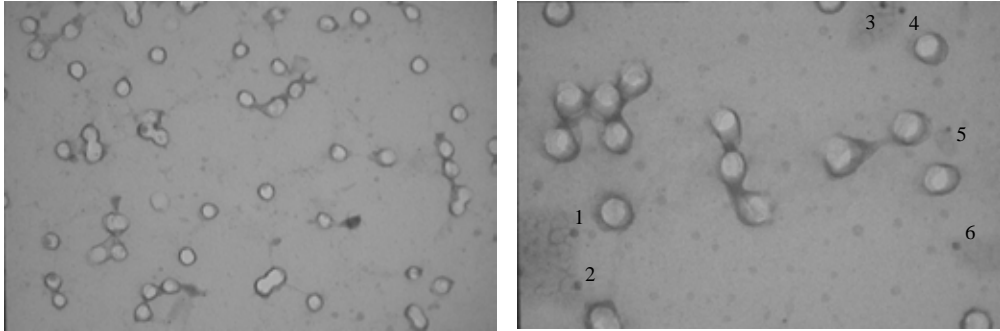


Abb. 3.55 Probenahme über 1 min auf Filter 62-438. Die Beaufschlagung von 16 µg liegt unter der Nachweisgrenze der Wägemethode. Sie würde bereits einer Massenkonzentration von 20 mg/m³ entsprechen (TEM-Aufnahme, Vergrößerung: x20.000, x40.000, Bildbreite 4 µm, 2 µm). Die Ziffern 1 bis 6 kennzeichnen stark kontrastierte Teilchen.

Die **REM-Untersuchung** (Abb. 3.54) liefert einerseits Hinweise auf einzelne größere Partikel, die als Hauptkomponenten Kupfer und Phosphor enthalten können. Andererseits sind auch zahlreiche zerflossene Tröpfchen mit Abmessungen von ca. 1 µm zu beobachten.

Trotz der extrem hohen Teilchenkonzentrationen der CPC-Messung werden bei der TEM-Auswertung bei 40.000facher Vergrößerung gleichermaßen nur 792.000 A+A/ml und 792.000 PT/ml angetroffen, d. h. bei insgesamt 40 in 5 Zählfeldern erfassten A+A handelte es sich stets um nicht agglomerierte freie PT. Dieses Ergebnis beruht demnach auf im Mittel 8 stärker kontrastierte Teilchen, die je Zählfeld registriert werden. Abbildung 3.55 zeigt jedoch, dass auch eine etwa zehnfach größere Zahl weit schwächer kontrastierter Teilchen vorhanden ist. Da diese kontrastschwachen Teilchen erfahrungsgemäß nur schwer von präparativen Artefakten abgrenzbar sind, wurden sie bei der standardisierten Zählung nicht berücksichtigt.

Zunächst ist aufgrund der Präparation mit Chloroformdampf bei der **TEM-Aufnahme** (Abb. 3.55) der Nachweis erstarrter Flussmitteltröpfchen möglicherweise gestört. So ist die mit dem CPC ermittelte Teilchenkonzentration, die auch Tröpfchen erfasst, etwa 8-mal höher als die bei der TEM-Analyse resultierende Konzentration der A+A. Allerdings ergibt die Auswertung bei 40.000facher Vergrößerung, dass neben den kontrastreichen Primärteilchen (1 bis 6) auch eine etwa zehnfach größere Zahl kontrastschwacher Strukturen vorhanden ist, die ebenfalls als Primärteilchen interpretiert werden könnten, aber nur schwer von Artefakten der Präparation abzugrenzen sind.

3.5 Kopierer

3.5.1 Übersicht

Eine Übersicht zu den Kopierern in Büros des IPAS durchgeführten Massen- und Teilchenkonzentrationsbestimmungen gibt Tabelle 3.10.

Tab. 3.10 Massen- und Teilchenkonzentrationen beim Betrieb von 3 unterschiedlichen Kopierern.**Massenkonzentration**

Datum	Filter-Nr.	Kopf	Filter		Zeit		Dauer (min)	Durchfluß (l/min)	Exposition	Beaufschlagung (mg)	Konzentration mg/m ³	Einsatzort
			D (mm)	P (µm)	von	bis						
09-10.08.2005	414	GSP	37	0,4	mehrfach		94	3,5	Kopierer 1, 2, 2	0,039	0,119	Büro
09-10.08.2005	415	RP-A	37		mehrfach		94		Kopierer 1, 2, 3	0,01	0,04	Büro
09-10.08.2005	416	RP-T	37		mehrfach		94		Kopierer 1, 2, 3	0,008	0,06	Büro
09-10.08.2005	417	RP-E	37		mehrfach		94		Kopierer 1, 2, 3	0,003	0,07	Büro
30.01.2006	460	GSA	25	0,2	15:27	17:05	98	3	Kopierer 2	0,015	0,050	Büro
30.01.2006	461	GSA	25	0,2	15:27	17:05	98	2	Kopierer 2	0,012	0,059	Büro
30.01.2006	462	GSA	25	0,2	15:27	17:15	108	3	Kopierer 2	0,144	0,444	Büro

Teilchenkonzentration

Messung vom	Tätigkeit Filter Nr., TEM	Beginn:	Ende	Verdünnung CPC	T/cm ³ (CPC)					TEM-Analyse	
					MW	s	Min	Median	Max	A+A/ml	PT/ml
9.8.05	Kopierer 1, CPC2	14:38	15:08	1	4.051	2.146	2.485	3.741	31.475		
9.8.05	Kopierer 1, CPC1	14:41	15:11	1	4.555	848	1.883	4.455	16.354		
9.8.05	Kopierer 2, CPC1	15:31	16:01	1	2.046	1.095	1.045	1.931	24.537		
9.8.05	Kopierer 2, CPC2	15:33	16:03	1	9.258	11.543	1.526	4.259	87.815		
10.8.05	Kopierer 3, CPC1	10:33	11:01	1	4.551	191	3.851	4.553	5.117		
10.8.05	Kopierer 3, CPC2	10:33	11:03	1	6.168	246	5.104	6.163	6.885		
09-10.8.05	62-414		mehrfach 94 min							325	3.730
30.1.06	Kopierer 2, CPC1	15:26	17:14	1	9.457	24.738	2.140	5.183	344.479		
30.1.06	62-460	15:27	17:05							700	3.970

Bei den ersten Probenahmen vom 9.-10.8.2005 wurden die Luftproben von den 3 Kopierern jeweils gemeinsam auf ein GSP-Filter bzw. einen Satz von Respicon-Filtern gesammelt. Da mit dem CPC die höchsten Teilchenkonzentrationen mit Maximalwerten von 25.000 und 88.000 Teilchen/cm³ stets an Kopierer Nr. 2 auftraten, wurde die Probenahme vom 30.1.06 ausschließlich an Kopierer 2 durchgeführt. Die bei der TEM-Analyse angetroffene Zahl der A+A/ml ist jeweils etwa um den Faktor 10 niedriger als die mit dem CPC registrierte Teilchenkonzentration von ca. 5100 Teilchen/cm³ (gemittelt über alle 6 CPC-Messungen) bei der ersten und 9500 Teilchen/cm³ bei der zweiten Probenahme.

3.5.2 Registrierende Teilchenkonzentrationsmessung

Der eindeutige Nachweis eines Anstiegs der Teilchenkonzentration während des Kopierens gelang bei 2 von 3 Kopierern, Abb. 3.56.

Mit Kopierer 2 (oben) wurden von ca. 15:26 bis 16:10 in der ersten Phase der Messung 22-mal jeweils 10 Kopien von einer Vorlage angefertigt. In der zweiten Phase nach 16:10 bis ca. 17:00 wurden dagegen zahlreiche Einzelkopien erstellt. Wie auch bei den früheren Aufzeichnungen wurden die höchsten Teilchenkonzentrationen stets bei Beginn des Kopiervorganges beobachtet. Solche Freisetzungen erhöhter Teilchenkonzentrationen wurden dagegen beim Kopieren mit Kopierer 3 (unten) nicht festgestellt.

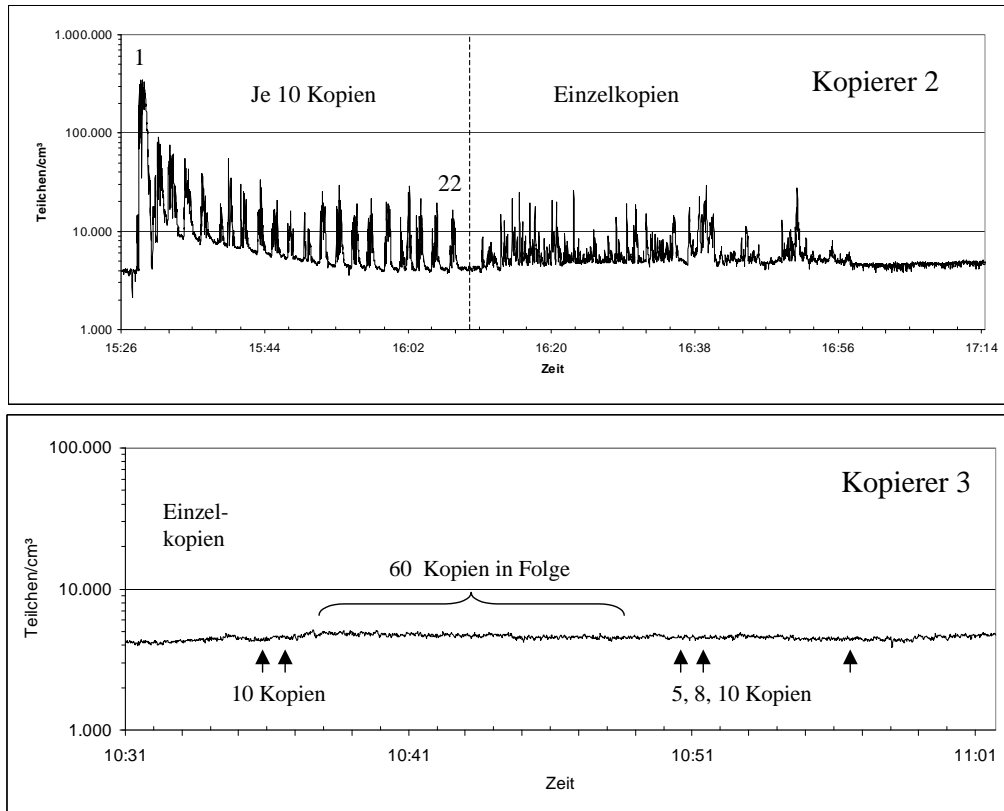


Abb. 3.56 Mit dem CPC registrierte Teilchenkonzentration an Kopierer 2 (oben) während der Probenahme vom 30.1.06 im Vergleich mit Kopierer 3 (unten) während der Probenahme vom 10.8.05. Erhöhte Teilchenkonzentrationen während der Kopiervorgänge sind nur für Kopierer 2, aber nicht für Kopierer 3 nachweisbar.

3.5.3 Elektronenmikroskopische Auswertung

Die Abbildungen 3.57 und 3.58 zeigen Partikel auf den beiden während des Kopierens beaufschlagten Kernporenfiltern nach direkter Präparation, die bei 40.000facher Vergrößerung ausgezählt wurden, Tab. 3.10. Beide Filter zeigen A+A von Nanoteilchen.

Dabei ist zunächst zu fragen, ob derart kleine Partikel überhaupt in den Tonerstäuben vorkommen, da für diese bisher generell ein Partikeldurchmesser von mehreren μm angegeben wird (EWES und NOWAK, 2006; KÄFFERLEIN et al., 2006). Zum Vergleich werden rasterelektronenmikroskopische und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des in Kopierer Nr. 2 in Tabelle 3.10 verwendeten Tonerstaubes herangezogen, Abb. 3.59 bis 3.61.

So zeigt Abbildung 3.59 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Probe aus der Tonerkartusche von Kopierer Nr. 2. Wie in der Literatur beschrieben, zeigten sich bei 100facher Vergrößerung μm -große Partikeln mit einer kompakten Oberfläche. Bei höherer Vergrößerung fallen jedoch an einzelnen Körnern Bereiche auf, die eine Zusammensetzung aus ultrafeinen Partikeln erkennen lassen. Ergänzend präsentiert Abbildung 3.60 eine etwa 2,5 mm große Ziffer „3“ auf einer Kopie (Einfügung links

oben) in einer Übersicht bei 30facher Vergrößerung. Die Aufnahmen der mit Toner beschichteten Papieroberfläche bei 200- und 2000facher Vergrößerung zeigen erwartungsgemäß, dass der Toner als Schmelze aufgebracht wurde, in der keine ultrafeinen Teilchen erkennbar sind.

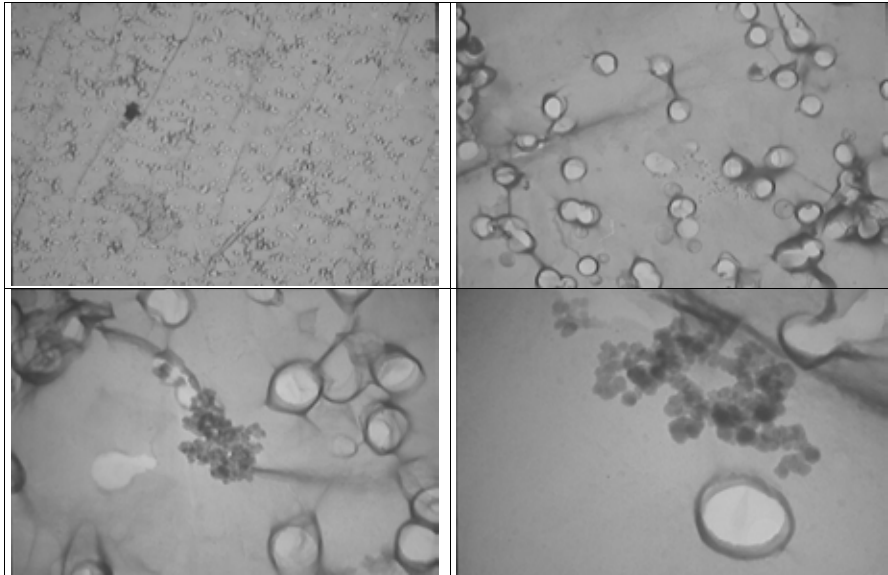


Abb. 3.57 Transmissionspräparat von Filter 62-414, das als Sammelprobe von Kopierer 1, 2 und 3 während der Probenahme vom 9. und 10.8.2005 beaufschlagt wurde. Vergrößerung x2.000, x10.000, x20.000, x40.000. Die Porengröße des Kernporenfilters beträgt 0,4 μm .

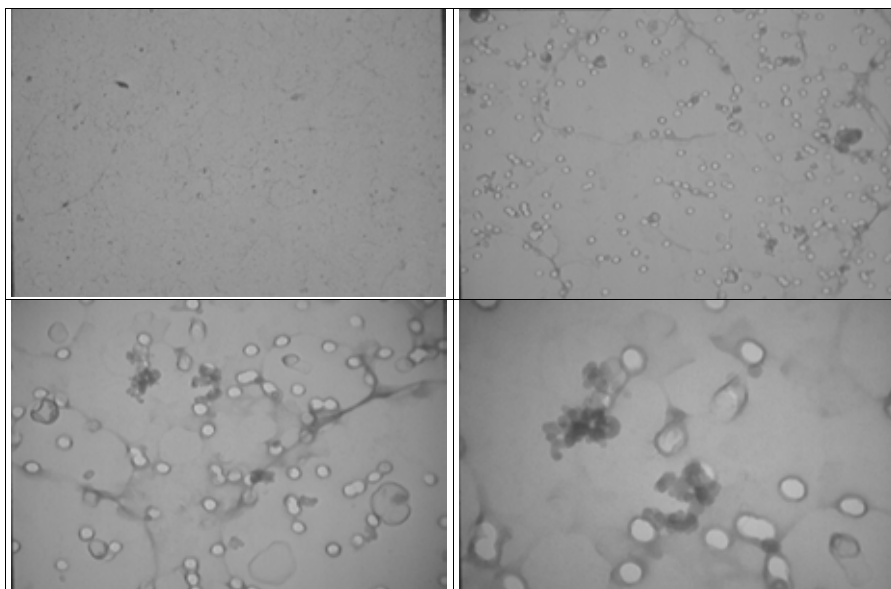


Abb. 3.58 Transmissionspräparat von Filter 62-460, das am 30.1.2006 bei einer Probenahme an Kopierer 2 beaufschlagt wurde. Vergrößerung x2.000, x10.000, x20.000, x40.000. Die Porengröße des Kernporenfilters beträgt 0,2 μm .

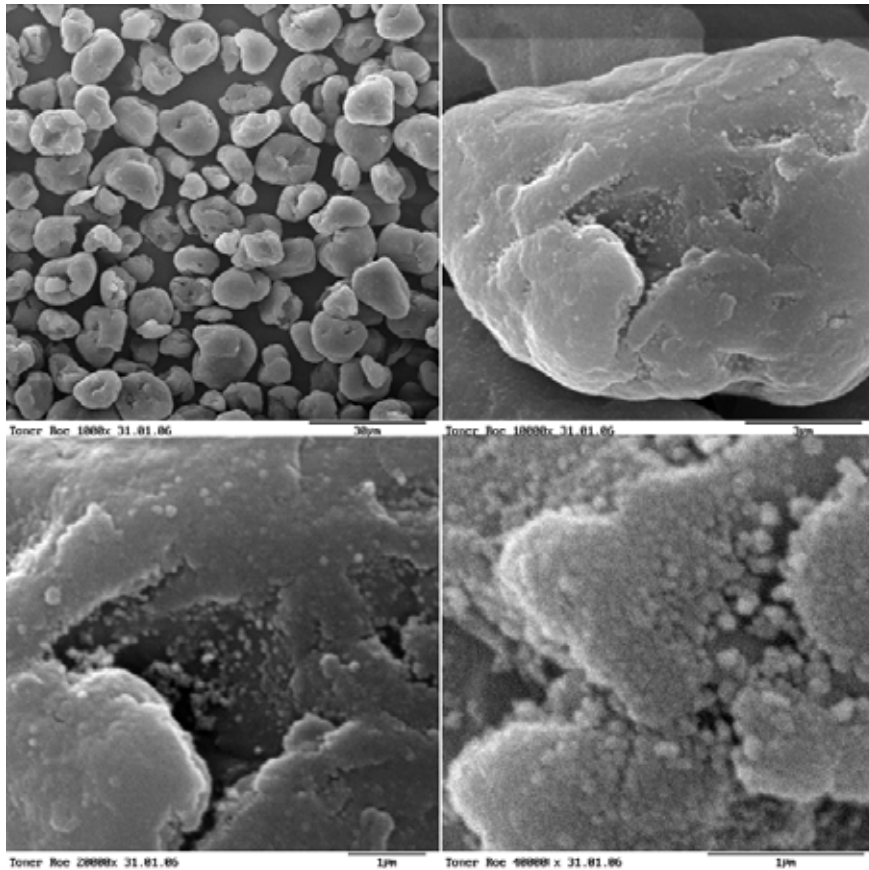


Abb. 3.59 REM-Aufnahmen bei 1000-, 10.000-, 20.000- und 40.000facher Vergrößerung einer Streuprobe von Toner aus einer Kartusche des Kopiers Nr. 2.

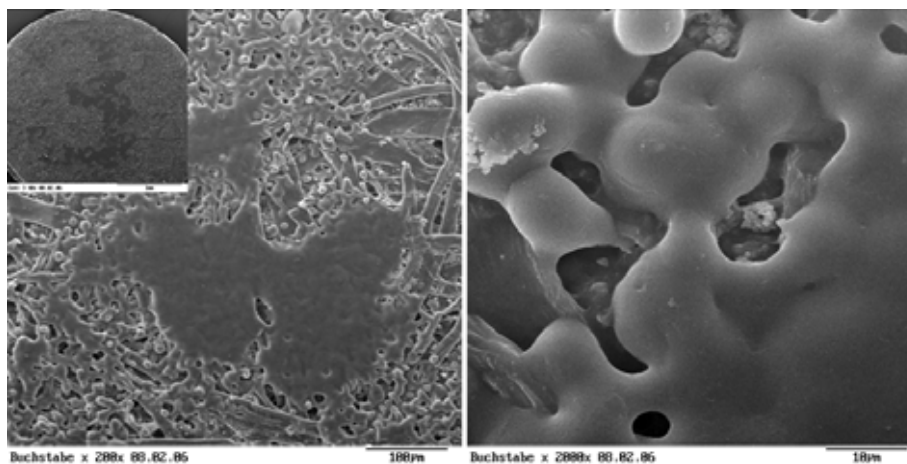


Abb. 3.60 REM-Aufnahme einer etwa 2,5 mm großen Ziffer „3“ auf einer Kopie bei 30facher (Übersichtsaufnahme oben links) sowie 200- und 2000facher Vergrößerung.

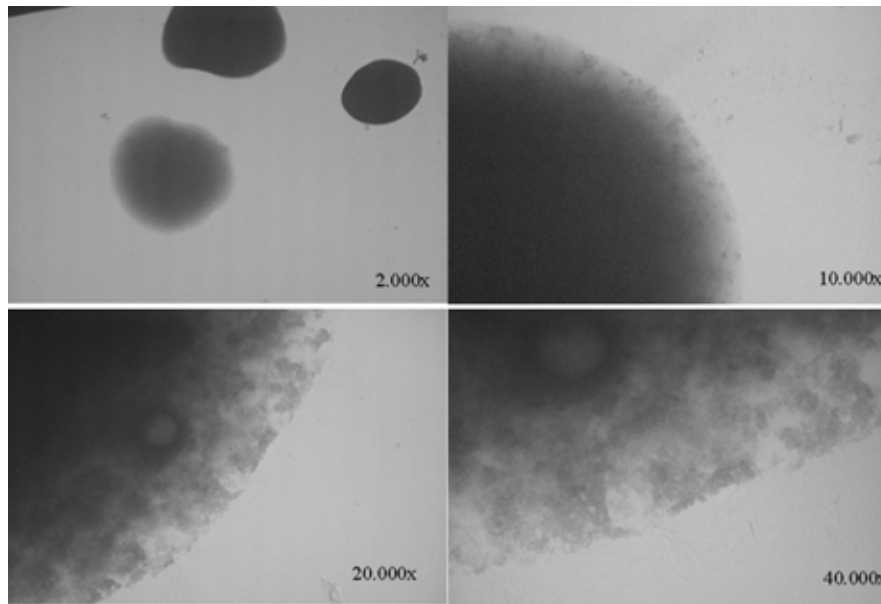


Abb. 3.61 TEM-Aufnahmen einer Streuprobe von Tonermaterial aus der Kartusche des Kopierers Nr. 2 auf einem TEM-Netz mit Kohlefilm.

Schließlich zeigt Abbildung 3.61 transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines Streupräparates des Toners aus Kopierer Nr. 2. Bei 2000facher Vergrößerung zeigen sich die Tonerkörner teils dunkel mit scharfen Konturen und teils hell mit flockigem Saum. Bei 40.000facher Vergrößerung zeigt dieser Saum eine körnige Struktur, die ebenfalls eine Zusammensetzung aus ultrafeinen Teilchen erkennen lässt. Es wird sogar während der Beobachtung ein plötzlicher Übergang von dunklen konturierten zu hellen flockigen Teilchen registriert, der durch die elektrische Aufladung im Elektronenstrahl ausgelöst werden dürfte. Dieses in den Abbildungen 3.59 und 3.61 dokumentierte Erscheinungsbild der Tonerpartikel entspricht weitgehend demjenigen des im 19-Stäubeversuch verwendeten Tonerstaubes, vgl. Abb. 3.12 in Abschnitt 3.1.6, für den eine Zusammensetzung aus ultrafeinen Teilchen auch quantitativ nachgewiesen wurde.

Bisherige arbeitsmedizinische Arbeiten über Erkrankungen, die im Zusammenhang mit Emissionen aus Laserdruckern und Kopiergeräten diskutiert werden (EWES und NOWAK, 2006; KÄFFERLEIN et al., 2006), lassen demgegenüber ebenso wenig Hinweise auf das Vorhandensein ultrafeiner Teilchen erkennen, wie die Beschreibungen des eingesetzten Tonerstaubes in den Tierversuchen (POTT und ROLLER, 2003, 2005; MUHLE et al., 1990, 1991). Die Autoren der Reviews führen übereinstimmend aus, dass eine über die allgemeine Hintergrundbelastung hinausgehende Belastung der Nutzer durch „Feinstaub“ und flüchtige organische Verbindungen nicht nachgewiesen wurde.

Nach EWES und NOWAK (2006) bestehen Toner aus sehr kleinen thermoplastischen Kunststoffpartikeln, in die Pigmente eingebettet sind. Da außerdem die „Partikeldurchmesser im Bereich von 2 bis 10 μm mit Medianwerten von ca. 5 μm angegeben werden, folgern die Autoren: „Tonerstäube sind somit als Feinstaub (definiert als PM10) nicht aber als Nanostaub einzustufen“. Erst GMINSKI und MERSCH-SUNDERMANN (2006) räumen aufgrund von Teilchenkonzentrationsmessungen von

BAKE und MORISKE (2006) auch die Freisetzung ultrafeiner Teilchen ein, betonen aber ein Datendefizit bei der Bewertung dieser Expositionen.

Demgegenüber zeigen unsere Untersuchungen, dass in den Tonerstäuben sehr wohl nano-skalige Pigmente vorhanden sein können und dass deren Einbettung in thermoplastische Kunststoffe trotz der Erscheinung als kompakte Körner durch elektrische Aufladung oder die Behandlung mit Ultraschall aufgebrochen werden kann. Das Beispiel der Messung von Abbildung 3.56 zeigt, dass hierbei zumindest an einem der Kopiergeräte (Nr. 2) neben einer erhöhten Massenkonzentration (Tab. 3.10) auch Teilchenkonzentrationen von bis zu 340.000 Teilchen/cm³ (im Mittel 9500 Teilchen/cm³) registriert werden. Diese Ergebnisse werden durch registrierende Messungen der Teilchenkonzentration von BAKE und MORISKE (2006) in ihrer Größenordnung bestätigt. Dabei verweisen diese Autoren auf die Freisetzung von Teilchen auch während der Aufwärmphase und beim Drucken leerer Seiten. Dies konnte auch für Kopierer 2 bestätigt werden. So zeigte sich beim Drucken von jeweils 10 leeren Kopien ein rasches exponentielles Abklingen der Konzentration. Nachfolgende Messungen bedruckter Seiten führten dagegen zu Konzentrationsspitzen konstanter Höhe (RÖDELSPERGER et al., 2007a). Eine ähnliche Emission wird auch beim Kopieren bedruckter Seiten in Abbildung 3.56 beobachtet. Dabei mündet der anfängliche Abfall allerdings in das beim Kopieren bedruckter Seiten beobachtete konstante Konzentrationsniveau ein.

Elektronenmikroskopisch wurde diese Anzahlkonzentration mit 4000 PT/ml annähernd allerdings nur mit der Zahl der PT und nicht mit der weit niedrigeren Zahl der A+A erreicht. Eine über die Hintergrundbelastung z. B. durch den Straßenverkehr deutlich hinausgehende Belastung durch ultrafeine Partikeln ist somit auch bei dieser orientierenden Messung nicht nachgewiesen. Es bleibt jedoch offen, inwieweit an anderen Kopierern auch höhere Konzentrationen festgestellt werden können.

3.6 Innenraumbelastung durch Zigarettenrauch

3.6.1 Übersicht

Eine Übersicht zu den beim Zigarettenrauchen durchgeführten Massen- und Teilchenkonzentrationsbestimmungen gibt Tabelle 3.11. Der hierbei als „environmental tobacco smoke (ETS)“ zusammen mit dem exhalieren Hauptstromrauch freigesetzte Nebstromrauch ist für die Exposition beim Passivrauchen verantwortlich (BAKER, 1999). Eine Zusammenfassung der hier vorgestellten Daten findet sich zusammen mit weiteren Messungen in Gaststätten und einem Experiment zum direkten Einzug des Rauches einer Zigarette bei RÖDELSPERGER et al. (2007b). Sie können mit einer aktuellen Serie von Streulichtmessungen zur Massenkonzentration lungengängiger Partikeln (PM_{2,5}) in Gaststätten mit und ohne Raucherbereichen und in Diskotheken verglichen werden (Deutsches Krebsforschungszentrum, 2006).

Tab. 3.11 Massen- und Teilchenkonzentrationen beim Zigarettenrauchen.**Massenkonzentration**

Datum	Filter-Nr.	Kopf	Filter		Zeit			Durchfluß (l/min)	Exposition	Beaufschlagung (mg)	Konzentration mg/m ³	Einsatzort
			D (mm)	P (µm)	von	bis	Dauer (min)					
02.08.2006	487	GSP	37	0,4	16:15	16:55	40	3,5	Zigarettenrauch	0,420	2,998	Kammerversuch
02.08.2006	488	GSP	37	0,4	16:15	16:49	34	3,5	Zigarettenrauch	0,393	3,304	Kammerversuch
02.08.2006	489	RP-A	37		16:15	17:27	72	2,66	Zigarettenrauch	0,82	4,530	Kammerversuch
02.08.2006	490	RP-T	37		16:15	17:27	72	0,33	Zigarettenrauch	0,107	4,552	Kammerversuch
02.08.2006	491	RP-E	37		16:15	17:27	72	0,111	Zigarettenrauch	0,039	4,575	Kammerversuch
02.08.2006	492	GSA	25	0,2	16:15	16:30	15	1	Zigarettenrauch	0,073	4,867	Kammerversuch
02.08.2006	493	GSA	25	0,2	16:30	16:45	15	1	Zigarettenrauch	0,052	3,467	Kammerversuch
02.08.2006	494	GSA	25	0,2	16:45	17:00	15	1	Zigarettenrauch	0,074	4,933	Kammerversuch
26.08.2006	500	RP-A	37		00:00	04:19	259	2,66	Zigarettenrauch	0,548	0,545	Diskotheek
26.08.2006	501	RP-T	37		00:00	04:19	259	0,33	Zigarettenrauch	0,062	0,539	Diskotheek
26.08.2006	502	RP-E	37		00:00	04:19	259	0,111	Zigarettenrauch	0,058	0,569	Diskotheek
01.09.2006	507	RP-A	37		22:09	04:09	359	2,66	Zigarettenrauch	0,542	0,566	Diskotheek
01.09.2006	508	RP-T	37		22:09	04:09	359	0,33	Zigarettenrauch	0,066	0,565	Diskotheek
01.09.2006	509	RP-E	37		22:09	04:09	359	0,111	Zigarettenrauch	0,053	0,592	Diskotheek

Teilchenkonzentration

Messung vom	Tätigkeit Filter Nr., TEM	Beginn:	Ende	Verdünnung CPC	T/cm ³ (CPC)					TEM-Analyse	
					MW	s	Min	Median	Max	A+/A/ml	PT/ml
2.8.06	Zigarette in Kammer CPC1	16:15	16:28	60	503.327	208.566	1.320	523.260	948.060		
2.8.06	62-487 nur starker Kontrast 62-487 alle Partikel	16:15	16:55							208	10.800
2.8.06	Zigarette vor Kammer CPC2	16:24	17:37	1	31.776	19.064	3.420	26.117	143.653	8.330	50.400
11.8.06	Gaststätte Raucherbereich	20:56	21:14	1	198.541	33.879	141.089	190.883	338.930		
11.8.06	Gaststätte Raucherbereich	21:14	21:34	1	260.337	35.601	152.473	257.573	337.609		
11.8.06	Gaststätte Nichtraucher	22:05	23:07	1	237.820	22.272	178.903	238.033	297.266		
25.8.06	Diskotheek	2:54	4:20	50	976.758	506.821	58.400	963.150	3.045.150		
31.8.06	Diskotheek	22:10	4:11	50	513.333	379.318	22.950	448.900	1.578.050		

3.6.2 Experiment in einer Expositions-kammer**3.6.2.1 Massenkonzentration und registrierende Messung**

Am 2.8.2006 wurden Luftproben während eines Experimentes in einer Expositions-kammer mit einem Rauminhalt von 17,5 m³ genommen, in der 3 Zigarettenraucher gemeinsam 5 mal je 1 Zigarette rauchten. Die Massenkonzentrationsbestimmungen erfolgten an zwei GSP-Filtern sowie an einem Satz von 3 Respicon-Filtern. Die Teilchenkonzentration wurde mit CPC1 in der Kammer und mit CPC2 vor der Kammer registriert. Sie konnte mit den ebenfalls in der Kammer mit dem Respicon erfassten Massenkonzentrationen verglichen werden, Abb. 3.62.

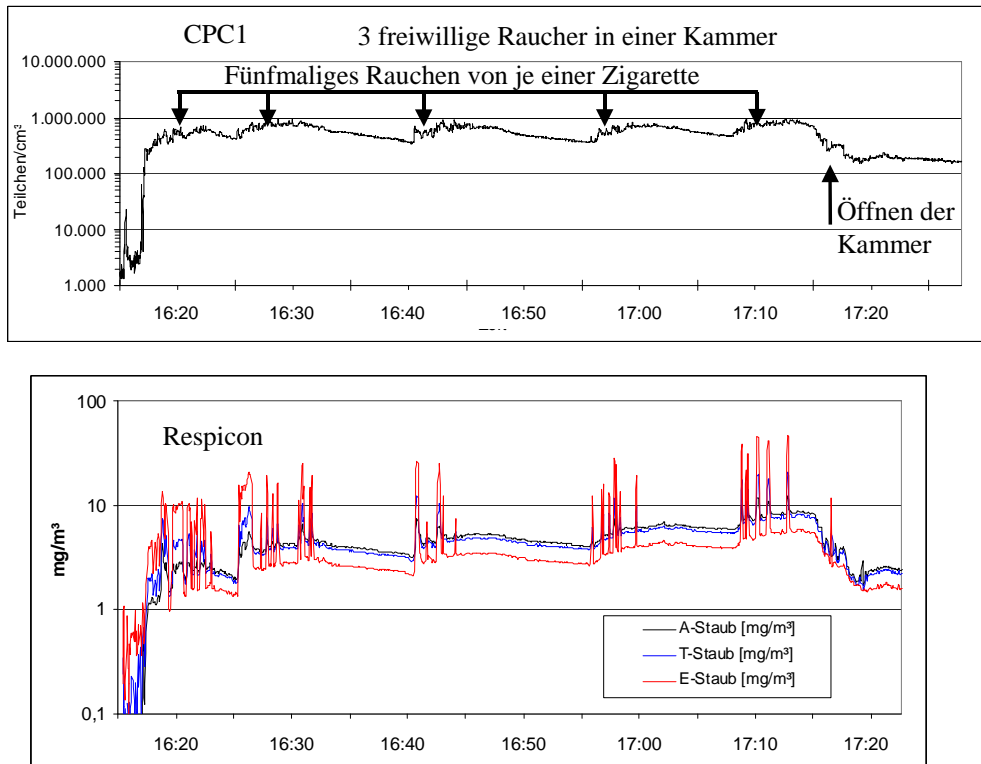


Abb. 3.62 Vergleich zwischen der am 2.8.06 in der Kammer mit dem CPC registrierten Teilchenkonzentration und der mit dem Respicon gemessenen Massenkonzentration.

Das in der Kammer betriebene CPC1 zeigt mit dem Beginn des ersten der 5 Rauchphasen innerhalb von einer Minute einen raschen Anstieg der Teilchenkonzentration von ca. 5000 Teilchen/cm³ auf ca. 500.000 Teilchen/cm³. Während des weiteren Verlaufs der 5 Rauchphasen von jeweils etwa 5 Minuten Dauer resultierten dagegen nur relativ geringe Veränderungen der Teilchenkonzentration zwischen etwa 500.000 und 1.000.000 Teilchen/cm³. Erst beim Öffnen der Kammer nach der 5. Phase erfolgte bis zum Ende der Beobachtung ein etwas stärkerer Rückgang auf ca. 200.000 Teilchen/cm³.

Mit dem Respicon wurde dagegen über die 5 Rauchphasen ein beständig kumulierender Anstieg des Untergrundes von z. B. ca. 2 mg/m³ für die E-Fraktion nach dem ersten Rauchintervall auf ca. 6 mg/m³ nach dem letzten Intervall beobachtet. Während dieser Rauchintervalle war dieser Untergrund jedoch insbesondere für die E-Fraktion von scharfen Spitzenkonzentrationen etwa um eine Größenordnung über dem Grundniveau überlagert. Anders als diese Spitzenkonzentrationen nahm der Untergrund für die A- und T-Fraktion erstaunlicherweise deutlich höhere Werte an als für die E-Fraktion, obwohl A- und T-Fraktion als Teilmengen der E-Fraktion gelten müssen. Offenbar wird dieses widersprüchliche Ergebnis durch die Kalibrierung des Tyndallometerausschlags anhand der Beaufschlagung der Filter verursacht. Während nämlich für den *mittleren Tyndallometerausschlag* das Verhältnis zwischen der E- und der A-Fraktion zunächst 1,5:1 beträgt, sinkt es durch die Kalibrierung auf die *Massenkonzentration* ab 1,01:1 ab. Angesichts der in Tabelle 3.11 ausgewiesenen Filterbelegung von 820 µg für die A-, 107 µg für die T- und 39 µg für die E-Fraktion

kann es sich hierbei nicht maßgeblich um die Unsicherheit der Wägemethode handeln, zumal das „niedrige“ Ergebnis von $4,6 \text{ mg/m}^3$ für die E-Fraktion des Respicon durch die beiden GSP-Messungen mit $3,0 \text{ mg/m}^3$ und $3,3 \text{ mg/m}^3$ bei Belegungen von 420 und $393 \text{ }\mu\text{g}$ sogar noch unterschritten wird. Auch erfährt dieser überraschende Effekt eine Bestätigung durch die beiden Messungen in der Diskothek. Eine Erklärung könnte darin bestehen, dass die flüchtigen Anteile des Zigarettenkondensates bevorzugt in den größten Partikeln der E-Fraktion enthalten sind und sich demzufolge während der über mehrere Tage andauernden Konditionierung der Filter für die Wägung verflüchtigen können. Hinweise auf unterschiedlich beständige Komponenten in den Kondensattröpfchen der Fraktionen des Zigarettenrauches finden sich auch bei BAKER (1999).

Der schnelle Rückgang der Konzentrationsspitzen des E-Staubes und das Fehlen solcher Spitzen bei der Teilchenkonzentration können als Hinweise auf große Kondensattröpfchen und deren spezielles Agglomerations- und Sedimentationsverhalten in Verbindung mit der Korngrößenabhängigkeit der Streulichtmessung interpretiert werden (THORPE, 2006). Die Beobachtung eines kumulativen Effektes nur bei der Massen- aber nicht bei der durch die kleineren Partikel dominierten Teilchenkonzentration überrascht nicht. Sie beruht auf einer Abnahme der Teilchenkonzentration durch Zusammenlagerung, von der die Massenkonzentration nicht beeinflusst wird. Entsprechend wird für Dieselruß bei Abgasuntersuchungen an Dieselfahrzeugen ein annähernd konstanter Verlauf der Massenkonzentration bei gleichzeitig deutlich abfallender Teilchenkonzentration beobachtet, Abschnitt 3.3.

3.6.2.2 Elektronenmikroskopie des Zigarettenrauchaerosols

Die Abbildungen 3.63 und 3.64 zeigen raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der bei dem Kammerversuch beaufschlagten Filter. So lassen die REM-Aufnahmen (Abb. 3.63) erwarten, dass die Massenbelegung des Filters von $420 \text{ }\mu\text{g}$ aus wenigen relativ großen meist flockigen Partikeln besteht. Dabei bleibt es wegen des Fehlens einer Vergleichsmessung ohne Zigarettenrauch fraglich, inwieweit diese Partikel vollständig dem Zigarettenrauch zugeordnet werden können oder ob stattdessen ein Teil der Massenkonzentration von 3 mg/m^3 bereits aufgrund des Aufenthalts von 3 Personen in der engen Kammer zu erwarten ist. Außerdem ist zu bedenken, dass eine Belegung des Filters mit $420 \text{ }\mu\text{g}$ bei einer Dichte von 2 g/cm^3 einer gleichmäßigen Schicht mit einer Dicke von etwa $1 \text{ }\mu\text{m}$ entsprechen würde. Die beobachtete Partikelbelegung erscheint aber geringer. Anders als z. B. beim Hartlöten ergibt auch die Schrägansicht bei hoher Vergrößerung (unten rechts) keine Hinweise auf zusätzliche Strukturen, die aus verlaufenen Kondensattröpfchen entstanden sein könnten. Allerdings lässt die Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung und senkrechter Blickrichtung (unten links) zahlreiche verstopfte Kernporen erkennen. Da die Fläche aller Kernporen etwa 10 % der Filterfläche ausmacht und damit das Volumen aller Kernporen etwa 10 % des Filtervolumens entspricht, können solche Verstopfungen einen Massezuwachs von bis zu 10 % der Filtermasse von mindestens ca. 4 mg und somit auch einen Großteil der beobachteten Filterbelegung verursachen.

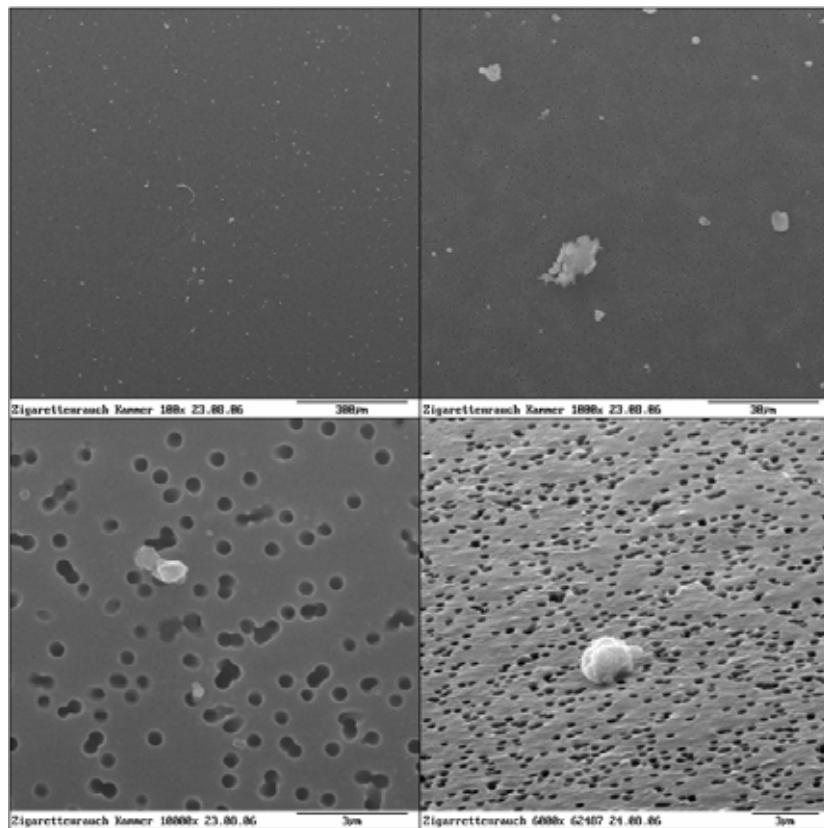


Abb. 3.63 REM-Aufnahmen von Filter 487 bei 100-, 1000- und 10.000facher Vergrößerung sowie (unten rechts) bei Einfall des Elektronenstrahls unter ca. 60° gegen die Oberflächennormale.

Im Vergleich zu dem mit CPC1 in der Kammer resultierenden Mittelwerten von $503.000 \text{ Teilchen/cm}^3$ ergab die TEM-Analyse lediglich Konzentrationen von 208 A+A/cm^3 und 8.330 A+A/cm^3 , je nachdem ob nur die relativ kleinen aber kontrastreichen und stark aggregierten oder auch die größeren weniger stark aggregierten kontrastarmen Strukturen berücksichtigt wurden, Abb. 3.64.

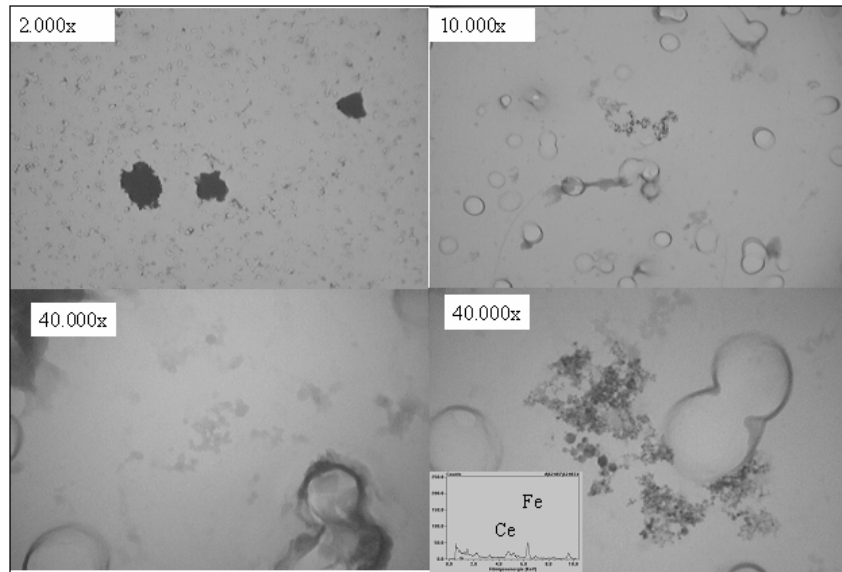


Abb. 3.64 TEM-Aufnahmen von Filter 62-487 bei direkter Präparation. Bereits bei 200facher Vergrößerung sind neben einzelnen μm -großen Partikeln fein verteilt auch kleinere flockige Strukturen erkennbar. Bei 10.000- und 40.000facher Vergrößerung zeigt sich, dass es sich hierbei um A+A handelt, die sich aus ultrafeinen PT zusammensetzen. Nebeneinander werden hierbei A+A aus relativ schwach (unten links) und seltener stärker kontrastierenden PT (unten rechts) beobachtet. Auch die stärker kontrastierenden PT weisen in ihren Elementspektren im Allgemeinen keine Elementpeaks einer Ordnungszahl ≥ 11 (Na) aus. So lässt das Spektrum der A+A nur Spuren von Fe erkennen.

Dieser Unterschied im Kontrast und in der Größe der PT ist gut mit der Annahme vereinbar, dass es sich einerseits um Feststoffpartikel und andererseits um Rückstände zerlaufener Kondensattröpfchen mit geringer Dicke handeln könnte. Letztere werden weit häufiger beobachtet als die kontrastreicheren Feststoffpartikel, können aber zumindest dann, wenn sie vereinzelt auftreten, nicht sicher von Artefakten der Präparation unterschieden werden. Da sie jedoch relativ häufig beobachtet wurden und da auch die Beaufschlagung von TEM-Netzchen mit Zigarettenrauch durch Diffusionsabscheidung das ganz überwiegende Vorhandensein von Aerosoltröpfchen eindrucksvoll belegt (vgl. Abb. 3.66 und 3.67 sowie bei RÖDELSPERGER et al., 2003b, Abb. 4.12), kann die Herkunft eines Großteils dieser Strukturen aus dem Zigarettenrauch als plausibel gelten. Hinzu kommt, dass selbst die Konzentration dieser kontrastschwachen Strukturen lediglich bei 1/60 der mit dem CPC gemessenen Teilchenkonzentration liegt. Dabei muss allerdings auch damit gerechnet werden, dass die Herstellung des Transmissionspräparates aus dem Kernporenfilter unter Einwirkung von Chloroformdampf viele dieser Strukturen zerstört.

3.6.3 Messungen in einer Gaststätte und in einer Diskothek

Bei der Probenahme am 11.8.06 in einer *Gaststätte* war der Nichtraucherbereich im Eingangsbereich und der Raucherbereich im hinteren Teil des Gastraumes angeordnet. Dessen umbauter Raum besaß ein Volumen von ca. 340 m^3 . Während der Messungen hielten sich im Nichtraucherbereich 5 und im Raucherbereich 6 Gäste auf.

Mit dem CPC wurde zunächst im *Raucherbereich* gemessen, wobei sich der Trend eines Anstiegs der Teilchenkonzentration von 199.000 T/cm³ in dem Zeitintervall von 20:56 bis 21:14 auf 260.000 T/cm³ von 21:14 bis 21:34 ergab.

Die nachfolgende Messung von 22:06 bis 23:07 im *Nichtraucherbereich* zeigte einen annähernd konstanten Konzentrationsverlauf von im Mittel 238.000 T/m³, der zwischen den beiden Konzentrationen im Raucherbereich lag.

Auch in der *Diskotheek* wurden wie bei dem Kammerexperiment in den Nächten zum 26.8.06 und zum 1.9.06 nebeneinander CPC- und Respiconmessungen durchgeführt, vgl. Abb. 3.65. Außerdem zeigt Abbildung 3.66 die Belegung eines während dieser Probenahme in der Nacht vom 31.8. auf den 1.9.06 durch Diffusionsabscheidung beaufschlagten TEM-Netzchens mit Trägerfilm aus Kohle.

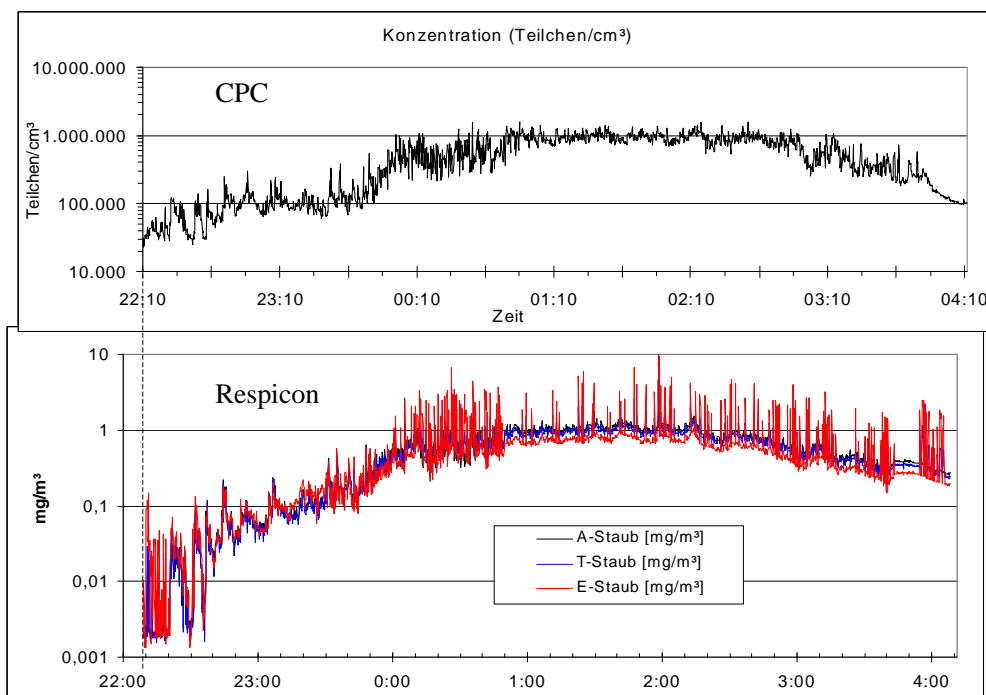


Abb. 3.65 Registrierende Messung der Teilchenkonzentration mit dem CPC (oben) und der Massenkonzentration mit dem Respicon (unten) in einer Diskothek in der Nacht zum 1.9.06.

In Übereinstimmung mit der Frequentierung der Diskothek zeigte sowohl die Teilchenkonzentration als auch die E-Staubmassenkonzentration in beiden Nächten zwischen etwa 0:00 und 3:00 ein breites Maximum mit einer mittleren E-Staubkonzentration von etwa 1 mg/m². Auch hier wurden für die E-Staubmassenkonzentration – anders als für die Teilchenkonzentration – zahlreiche Konzentrationsspitzen beobachtet, die sich dem Untergrundniveau überlagerten. Wie in dem Kammerversuch wurde dabei außerdem der Untergrund für die E-Fraktion – anders als für die Spitzenkonzentration – durch die A- und T-Fraktion sowohl in der Nacht zum 26.8.06 als auch in der Nacht zum 1.9.06 übertroffen. Auch hier ging das Verhältnis zwischen der E- und A-Fraktion, das für den *mittleren Tyndallometerausschlag* 1,52:1 und

1,60:1 betrug, ähnlich wie bei dem Kammerversuch, aufgrund der Kalibrierung mit der Beaufschlagung der Filter für die *Massenkonzentration* auf deutlich kleinere Relationen von lediglich 1,04:1 und 1,05:1 zurück.

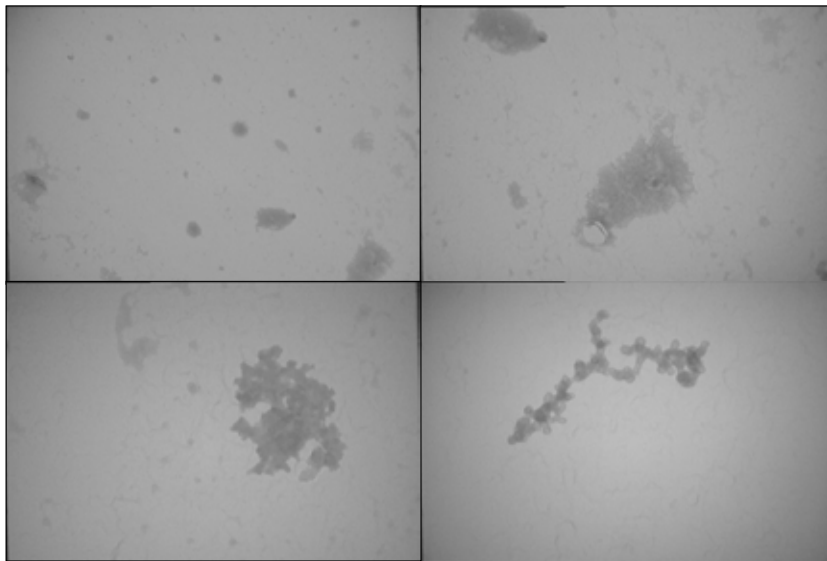


Abb. 3.66 Belegung eines während dieser Probenahme in der Nacht vom 31.8. auf den 1.9.06 durch Diffusionsabscheidung beaufschlagten TEM-Netzchens. Vergrößerung x10.000, x20.000 (oben) und jeweils x40.000 (unten). Die Länge der Bildunterkanten beträgt 21, 4,2 und 2,1 μm .

Nach Abbildung 3.66 zeigt das TEM-Netz aus der Diskothek A+A, die aus zahlreichen feinsten Primärteilchen zusammengesetzt sind. Allerdings weisen die nicht immer klar voneinander abgrenzbaren Konturen dieser Teilchen auf die Möglichkeit der Entstehung aus zusammenfließenden Kondensattröpfchen hin. Dagegen wurden bei einem früheren Versuch im Hauptstrom des Zigarettenrauches unmittelbar nach dessen Erzeugung im Wesentlichen große kreisrunde schwach aber gleichmäßig kontrastierte Flecken beobachtet, die als Relikte von Kondensattröpfchen angesehen wurden (RÖDELSPERGER et al., 2003). Die Wiederholung dieses Versuchs bei relativ langsamer kontinuierlicher Ansaugung des Hauptstroms einer Zigarette in einen Hohlraum ließ sowohl annähernd kreisrunde Kondensattröpfchen als auch kettenförmig ineinander fließende Partikeln erkennen, Abb. 3.67.

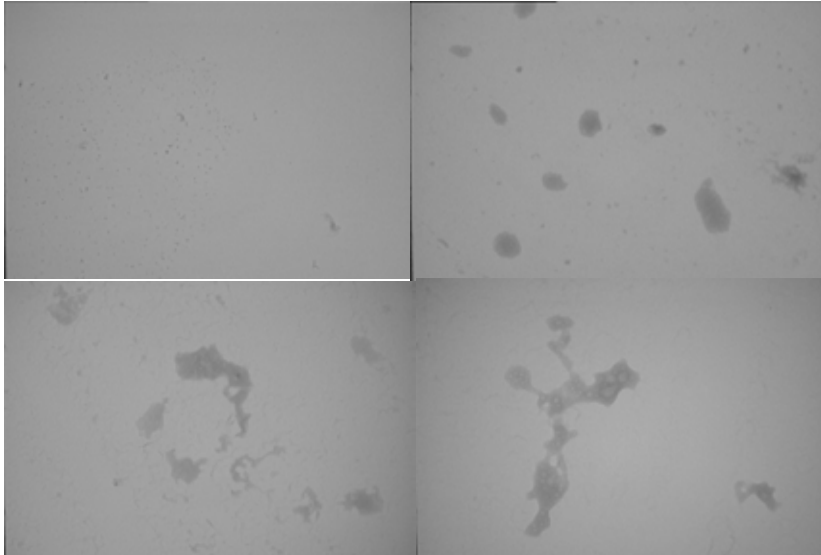


Abb. 3.67 Belegung eines über XY Minuten durch Diffusionsabscheidung beaufschlagten TEM-Netzchens in einem Hohlraum, in den kontinuierlich der Hauptstromrauch einer Zigarette mit Filter (Glimmdauer ca. 7 Minuten/Zigarette) eingesaugt wurde. Vergrößerung x2.000, x10.000, x20.000, x40.000. Die Länge der Bildunterkante beträgt 42, 21, 4,2 und 2,1 μm .

3.7 Untersuchungen an mit Dopamin stabilisierten TiO_2 -Nanoteilchen

3.7.1 Übersicht

Eine Probe stabilisierter Nanoteilchen, als Pulver und in wässriger Suspension einer Konzentration 1 mg/ml, war uns von Herrn Dr. Garnweitner, Max Plack-Institut für Kolloide und Grenzflächen, zur Verfügung gestellt worden, vgl. Abschnitt 2.2.4. Der Versuch, die Proben für eine quantitative TEM-Auswertung zu präparieren, stieß auf erhebliche Schwierigkeiten. So mussten stark verdünnte Proben hergestellt werden, um ein auswertbares Präparat mit kontrastschwachen 5,5 nm großen Teilchen zu erhalten. Offenbar wuchs hierdurch die Gefahr einer Kontamination. So wurden bei einer Präparation Partikel beobachtet, die nicht Titan sondern Calcium als Hauptkomponente erkennen ließen. Hierdurch wurden insbesondere Zusatzuntersuchungen mit dem Philips-Mikroskop LEO906 des Institutes für Anatomie und Zellbiologie mit einer hochwertigen Fotoeinrichtung in Frage gestellt, da dort eine Analyseeinrichtung zur Überprüfung der Identität der Teilchen fehlte. Schließlich gelang es sowohl Filter- als auch Tröpfchenpräparate reproduzierbar herzustellen und diese entweder mit der standardisierten Analysenmethode bei 40.000facher Vergrößerung oder aber durch den Vergleich mit simulierten Niederschlägen auszuwerten.

3.7.2 Simulationen von Niederschlägen aus einheitlichen Nanoteilchen

Für die nur schwach belegten *Filterpräparate* ergeben sich Probleme aus der unzureichenden Erkennbarkeit einzelner PT angesichts des nicht völlig strukturlosen Hintergrundes. Auch können freie Primärteilchen dieser Größe bei der Filtration durch

die Poren mit einem Durchmesser von 100 nm leicht abfließen. Dagegen enthalten die Proben des 19-Stäuberversuchs im Wesentlichen Teilchen \geq ca. 15 nm, die in der Regel als mehr oder weniger große A+A auftreten. Für die stärker belegten *Tropfenpräparate* kann mit einem besseren Hintergrund und dem Fehlen von Filtrationsverlusten gerechnet werden. Dagegen muss die Unsicherheit bei der Angabe der analysierten Masse und die starke Aggregation mit der Möglichkeit der Überdeckung einzelner Teilchen als Fehlerquelle in Kauf genommen werden. Angesichts der insgesamt unzureichenden Erkennbarkeit und Dokumentation der Primärteilchen mit der vorhandenen Fotoeinrichtung wurde versucht, eine Simulation der Niederschläge auf den Filtern und den Netzchen nachzubilden und so im Vergleich mit den Fotos der stark belegten Netzchen die Größenordnung der PT-Konzentration zusätzlich abzuschätzen.

In einem Exceldokument können leicht Streudiagramme von Teilchen definierter Größe durch Zufallszahlen als Koordinaten erstellt werden. Dabei kann die Größe der verwendeten Symbole (Kreisflächen) dem Verhältnis zwischen der Kantenlänge einer elektronenmikroskopischen Aufnahme und der Größe der abgebildeten Teilchen entsprechen. Da aber nicht nur einzelne PT, sondern im Wesentlichen A+A unterschiedlicher Größe auf den Fotos vorhanden sind, müssen die zufällig auf dem Bildfeld ausgesäten PT durch die Anlagerung weiterer PT zu A+A zusammengesetzt werden. Hierzu wird in einem Abstand, der dem Durchmesser eines PT entspricht, ein weiteres PT zufällig um ein bereits vorhandenes PT angeordnet. Alle nachfolgenden PT werden jeweils an das zuletzt angefügte angehängt. Sowohl die Zahl der A+A als auch ihre Größe (Zahl der PT/A+A) kann variiert werden. Auch eine Größenverteilung wäre darstellbar. Die Anwendung dieser Simulation für den Vergleich mit der Aufnahme eines A+A aus einer Tröpfchenpräparation zeigt Abbildung 3.68.

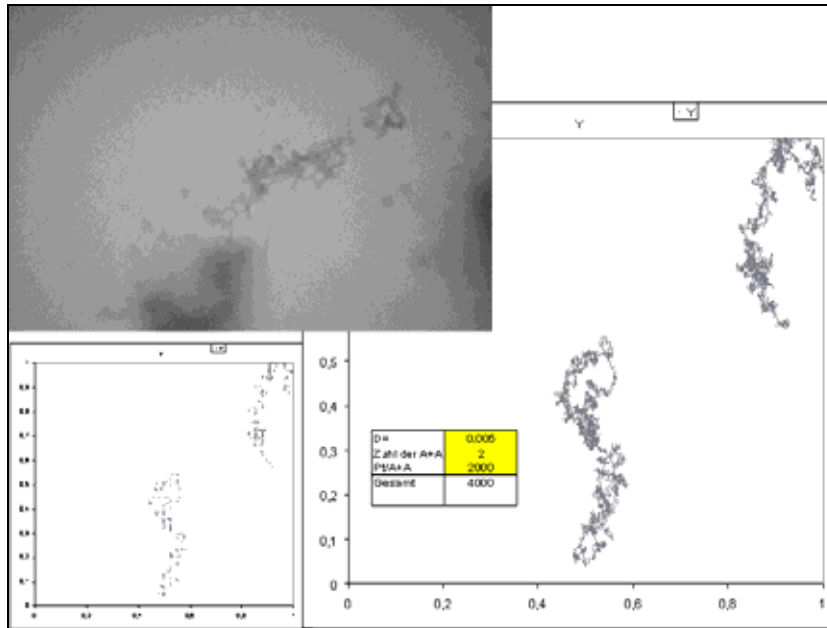


Abb. 3.68 Aufnahme eines A+A in einer verdünnten Tröpfchenprobe (Präparation vom 02.03.2006) bei 40.000facher Vergrößerung. Vergleich mit der Simulation zweier A+A, die jeweils aus 2000 PT gebildet werden. Da die Größe der simulierten A+A etwa der Größe und dem Erscheinungsbild des beobachteten A+A entspricht, wäre anzunehmen, dass dieses aus etwa 2000 PT zusammengesetzt ist. Allerdings ist die Größe des simulierten A+A nicht ganz maßstabsgerecht. So besitzt die Bildunterkante des Fotos eine Länge von 2,1 μm . Demnach ergibt sich zwischen der Bildunterkante und einem Teilchen mit einem Durchmesser von 5,5 nm ein Verhältnis von 382:1 im Vergleich zu 200:1 zwischen der Kantenlänge des Bildfeldes für die Simulation und der Symbolgröße. Damit ist die Simulation in ihrem Maßstab um den Faktor 1,9 zu groß, was einem Faktor 3,6 bei der Fläche entspricht. Maßstabsgerecht wäre das verkleinerte Bild unten links. Das A+A würde sich somit aus etwa 7000 PT ($\approx 2000 \times 3,6$) zusammensetzen.

Abbildung 3.68 zeigt die Simulation von A+A, die aus 2000 PT bestehen. Für eine maßstabgerechte Simulation wären sogar A+A aus 7000 PT erforderlich. Der für den Vergleich wichtige optische Eindruck der Simulation wird bei derart großen A+A auch durch den Überdeckungsgrad der PT bestimmt. Dieser wird natürlich durch die Modellannahmen für die Zusammensetzung der A+A beeinflusst. So ist zu fragen, ob die nicht ausgeschlossene Überdeckung bereits des vorletzten Gliedes der Kette durch das am letzten Glied angefügte PT zu einer unrealistischen Reduktion des sichtbaren Anteils führt. Eine Messung des sichtbaren Anteils der PT lässt in Abhängigkeit von der Größe der A+A ein Absinken erkennen. Dieses erscheint jedoch mit einem Rückgang um den Faktor 3 beim Übergang auf 2000 Glieder als nicht allzu gravierend und wird als einigermaßen realistisch für die ja auch an der Probe auftretende Überdeckung angesehen:

Der Anteil der sichtbaren Fläche in Abhängigkeit von der Größe der A+A liegt bei

85 % für n = 3 PT/A+A	55 % für n = 50 PT/A+A	36 % für n = 500 PT/A+A
70 % für n = 10 PT/A+A	47 % für n = 100 PT/A+A	35 % für n = 1000 PT/A+A
65 % für n = 20 PT/A+A	45 % für n = 200 PT/A+A	34 % für n = 2000 PT/A+A

Zum Vergleich mit realen Aufnahmen werden Simulationen einer großen Anzahl kleiner A+A bzw. einer kleinen Anzahl großer A+A nebeneinander benötigt. Ein Beispiel für die Anwendung solcher Simulationen zur Überprüfung von Zählergebnissen zeigt Abbildung 3.69.

3.7.3 Ergebnisse der standardisierten Auswertung und der Schätzungen

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der standardisierten Auswertung und der Schätzergebnisse im Vergleich mit simulierten Niederschlägen für die TiO₂-Proben gibt Tabelle 3.12.

Tab. 3.12 Pulver und Suspension des oberflächenbehandelten TiO₂. Ergebnisse der standardisierten Auswertung von Filter- und Tropfenpräparaten im Vergleich mit PT-Schätzungen anhand simulierter Niederschläge. Vergleich mit der Erwartung für nicht agglomerierte TiO₂-Primärteilchen.

Nr.	Probe TiO ₂ Dopamin- behandelt	Einwaage mg	Felder	gezählte PT	gezählte A+A	PT/mg	A+A/mg	D(PT) nm	D(A+A) **) nm	PT in A+A mit D<100nm
1.	Pulver (Filter)	0,61	10	647	78	1,36E+13 3,41E+14 *)	1,64E+12	10,4	25,7	100,0%
2.	Suspension (Filter)	1mg/ml	10	1214	80	6,23E+13 1,11E+15 *)	4,11E+12	18,1	69,8	82,3%
3.	Pulver (Tropfen)	0,61	5	2902	132	3,60E+13 3,41E+14 *)	1,64E+12	10,5	26,3	30,1%
4.	Suspension (Tropfen)	1mg/ml	10	7817	40	2,96E+13 1,25E+15 *)	1,51E+11	10,5	57,0	16,8%
5.	Erwartung					3,02E+15 ***)	3,02E+15 ***)			

*) Schätzwert aus dem Vergleich mit der Simulation

**) mittlerer Kugeläquivalenter A+A-Durchmesser

***) Erwartung für einen Durchmesser von 5,5nm und eine Dichte von 3,8g/cm³ ohne Agglomeration

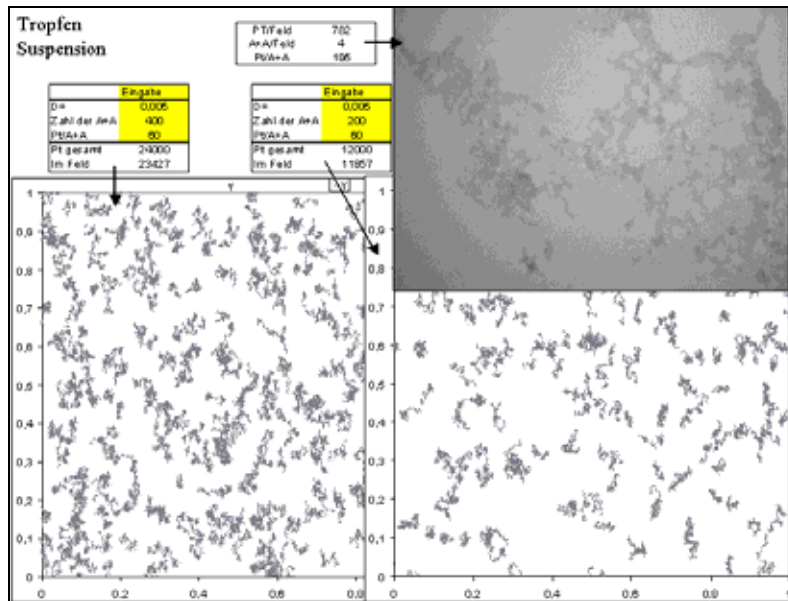


Abb. 3.69 Simulation von Niederschlägen aus einem Tropfen der TiO_2 -Suspension. Bei der Zählung ohne Hilfsmittel waren nur 4 A+A angenommen worden, die insgesamt 782 PT enthalten sollten. Verglichen wird mit Simulationen, die 400 A+A (links) und 200 A+A (rechts) mit jeweils 60 PT/A+A enthalten. Die Belegung des Präparates wird zwischen den Ergebnissen der Simulation mit 400 und 200 A+A, also etwa bei 300 A+A oder 18000 PT insgesamt, eingeordnet. Da die Bildfelder der Simulation quadratisch sind, das Foto aber rechteckig ist, darf nur ein im Verhältnis $\frac{3}{4}$ reduzierter Anteil der Fläche mit $18000 \times \frac{3}{4} = 13500$ PT berücksichtigt werden. Wegen des auch hier falschen Maßstabes erhöht sich diese Zahl um den Faktor 3,6 auf 48600 PT. Dies sind 62-mal mehr PT als bei der Zählung angenommen wurden.

Bei der standardisierten Auswertung werden Konzentrationen zwischen $1,5 \times 10^{11}$ und $4,11 \times 10^{12}$ A+A/mg sowie zwischen $1,36 \times 10^{13}$ und $6,23 \times 10^{13}$ PT/mg beobachtet. Ein einheitlicher Trend ist hierbei weder im Vergleich der Suspensions- und der Pulverproben noch der Filter- und der Tropfenpräparation festzustellen. Allerdings wird bei der Schätzung mit simulierten Niederschlägen stets ein deutlicher Anstieg der PT-Konzentration beobachtet, vgl. Abb. 3.69. Auch ist der Anteil der PT, der in A+A mit $D < 100$ nm angetroffen wird, mit 100 % und 82 % für die beiden Filterproben deutlich höher als mit 30,1 % und 16,8 % für die Präparationen aus den Tröpfchen. Diese Beobachtung ist plausibel, da die Tropfenpräparate aus stärker konzentrierten Suspensionen gewonnen wurden und da es beim Eindampfen der Tropfen zu Zusammenlagerungen kommt. Allerdings zeigt sich dieser Trend nicht für die mittlere Größe der A+A, da diese für die Präparate aus dem Pulver übereinstimmend bei 25,7 und 26,3 nm liegt, für die Präparate aus der Suspension dagegen bei 69,8 und 57,0 nm. Die PT-Durchmesser werden zwischen 10 und 18 nm geschätzt.

3.7.4 Vergleich mit den Proben des 19-Stäubeversuchs

Abbildung 3.70 vergleicht die A+A- und PT-Konzentrationen je mg für die mit Dopamin behandelten TiO₂-Proben mit den Ergebnissen für die im 19-Stäubeversuch verwendeten Proben.

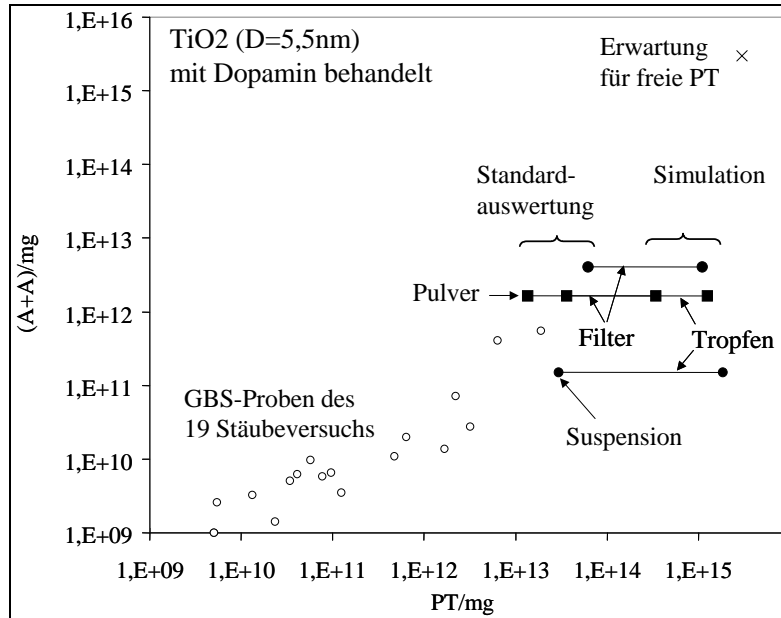


Abb. 3.70 Vergleich der A+A- und PT-Konzentrationen je mg für die im 19-Stäubeversuch verwendeten Proben (leere Kreise) mit den Ergebnissen der quantitativen Auswertungen an den mit Dopamin behandelten TiO₂-Teilchen einer Größe von 5,5 nm für die Präparation aus dem Pulver (gefüllte Rechtecke) und aus der Suspension (gefüllte Kreise) sowohl bei Präparation durch Filtration als auch durch Verdunsten eines Tröpfchens. Diese Symbole sind durch horizontale Striche verbunden, wobei die PT-Konzentrationen rechts durch das standardisierte Auszählen erkennbarer Strukturen und links durch die Simulation gewonnen wurden. Die Erwartung gleicher PT- und A+A-Konzentration beim Fehlen jeglicher Agglomeration oder Aggregation ist durch ein Kreuz dargestellt. Ebenfalls angegeben ist die erwartete Anzahl der PT und A+A, die für die TiO₂-Proben bei Annahme eines PT-Durchmessers von 5,5 nm, einer Dichte von 3,8 g/ml und des Fehlens jeglicher Agglomeration oder Aggregation resultiert.

Einerseits weisen die standardisierten Zählergebnisse für die beiden Filter im Vergleich mit den Proben des 19-Stäubeversuchs die höchsten A+A- und PT-Konzentrationen auf. Andererseits liegen selbst diese Ergebnisse für die PT um mehr als eine und für die A+A um mehr als zwei Größenordnungen unter der Erwartung, die sich für nicht agglomerierte PT ergeben würde. Dabei ist es mit Hilfe der simulierten Niederschläge möglich, die erwarteten PT-Konzentrationen annähernd korrekt abzuschätzen. Angesichts der Analysenbedingungen und der Größe der PT von nur 5,5 nm kann die hierbei noch verbleibende Diskrepanz um bis zu einer Größenordnung nicht überraschen.

3.8 Carbon Nanotubes

3.8.1 Übersicht

Untersucht wurden Multiwell-(MW)-Nanotubes der Fraunhofer TEG Stuttgart. Abbildung 3.71 gibt hierzu die rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung eines Streupräparates sowie transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von luftgetragenen Nanotubes, die durch Diffusion auf einem TEM-Netzchen mit Kohlefilm abgeschieden wurden.

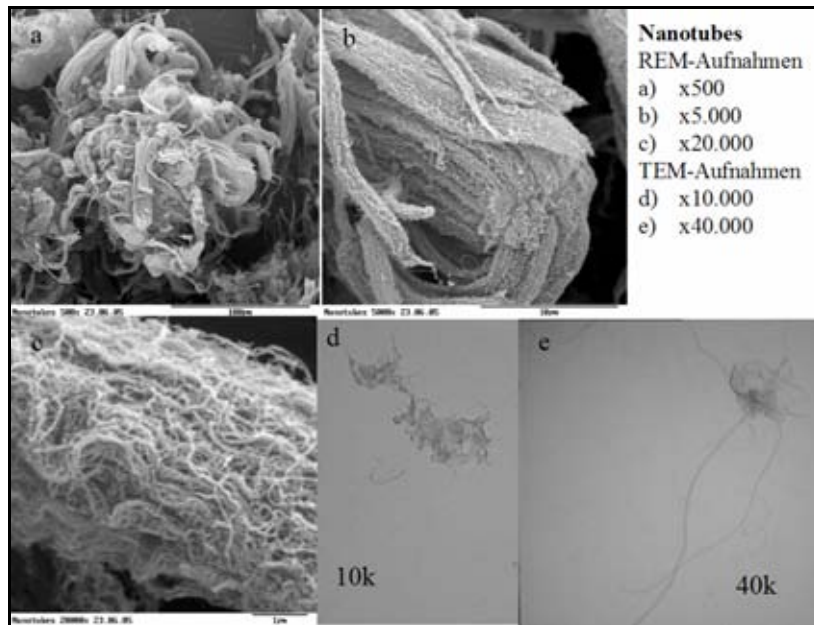


Abb. 3.71 Rasterelektronenmikroskopie eines Streupräparates einer Nanotube-Probe und Transmissionselektronenmikroskopie von Nanotubes, die durch Diffusion auf einem TEM-Netzchen abgeschieden wurden. Die Breite der Bildunterkante der TEM-Aufnahmen d und e liegt bei 3 μm bzw. 1,2 μm .

In dem Streupräparat sind die Nanotubes mit Durchmessern $\ll 1 \mu\text{m}$ offenbar zu μm -breiten Bändern verfilzt, die sich zu mehr als 100 μm dicken Strukturen verknäulen können. Trotzdem sind in der Luft im Probengefäß feinste Verfilzungen und einzelne Nanotubes vorhanden, die bei Positionierung eines mit einem Kohlefilm versehenen TEM-Netzchens im Luftraum über der Probe durch Diffusionsabscheidung abgeschieden werden können.

3.8.2 Zählung der aus Carbon Nanotubes freigesetzten WHO-Fasern

Zur Präparation wurden 0,042 mg Nanotubes in 100 ml Aqua-Bidest über ca. 2 h mit Ultraschall behandelt. Aus der hierbei resultierenden Suspension wurden jeweils 1 ml bzw. 5 ml durch ein Kernporenfilter (25 mm Durchmesser, 0,1 μm Porenweite) filtriert, sodass sich Belegungen von 0,42 μg /Filter bzw. 2,1 μg /Filter ergaben. Aus den Filtern wurden nach der für Lungenstaub eingeführten Methodik Transmissionspräparate gewonnen und analysiert (RÖDELSPERGER et al., 2000).

Die TEM-Zählung von Fasern $L > 5 \mu\text{m}$ erfolgte an dem mit $2,1 \mu\text{g}$ Nanotubes belegten Filter bei 10.000facher Vergrößerung. In je einem Feld des TEM-Netzchens mit den Abmessungen $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ wurden 16 bzw. 10 WHO-Fasern gezählt. Hieraus ergab sich eine mittlere Konzentration von $118.000.000 \text{ F/mg}$. Eine Charakterisierung der Probe sowie der Morphologie und der Abmessungen dieser Fasern geben die Abbildungen 3.72 bis 3.74.

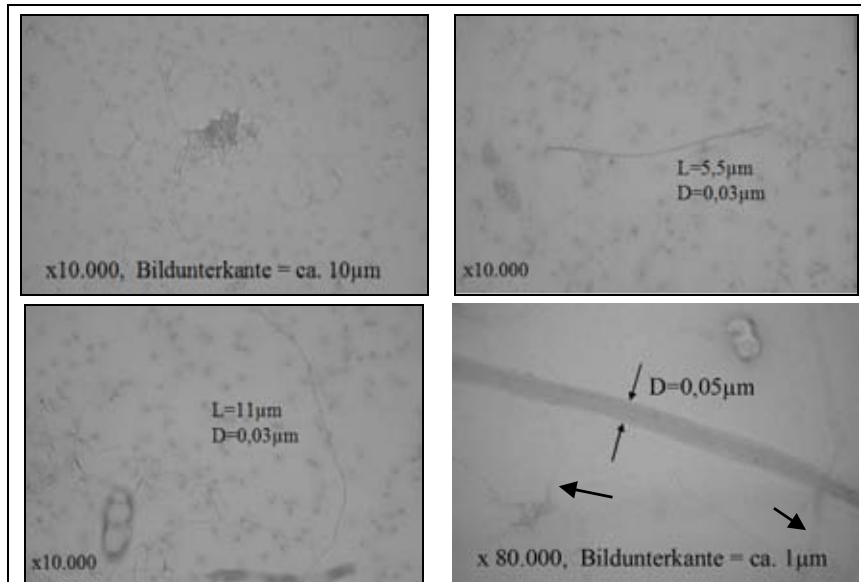


Abb. 3.72 Bildfelder bei 10.000facher und 80.000facher Vergrößerung, die (oben links) ein typisches Faserbündel sowie (oben rechts, unten links) einzelne WHO-Fasern der Nanotubes zeigen, die in dem ausgewerteten Netzfeld angetroffen wurden. Neben der (unten rechts) bei 80.000facher Vergrößerung aufgenommenen Faser sind auch schemenhaft dünnere Nanotubes mit Durchmessern $\leq 0,01 \mu\text{m}$ erkennbar (Pfeile).

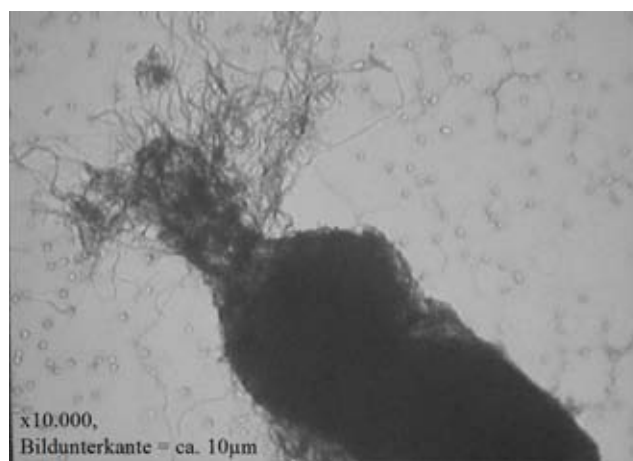


Abb. 3.73 Auch nach der zweistündigen Ultraschallbehandlung finden sich noch Partikel aus verfilzten Nanotubes mit Ausdehnungen im μm -Bereich, die trotz ihrer kleinen Zahl einen ganz erheblichen Teil der Probenmasse repräsentieren.

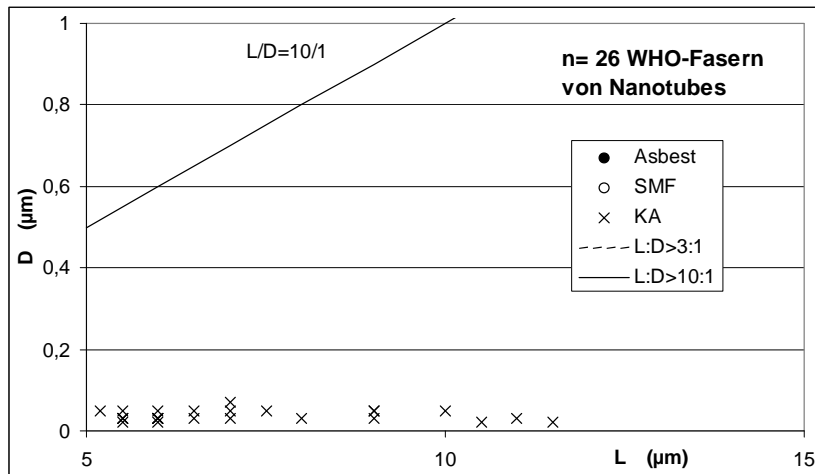


Abb. 3.74 Streudiagramm der 26 WHO-Fasern von Nanotubes aus der Zählung an den beiden Netzfeldern des TEM-Präparates. Bei einem Maximalwert der Länge L von $11,5 \mu\text{m}$ besitzen die Nanotubes eine mittlere Länge L von $7,2 \mu\text{m}$ und einen mittleren Durchmesser D von $0,037 \mu\text{m}$ bei einem Durchmesserbereich zwischen $0,02$ und $0,07 \mu\text{m}$. Hierbei ergeben sich stets L/D -Verhältnisse $\geq 100/1$.

3.8.3 Vergleich zwischen den WHO-Fasern der Nanotubes und von Chrysotil

Die WHO-Faserkonzentration der Nanotubes je mg des mit Ultraschall behandelten Probenmaterials ist etwa sechs mal höher als die für WHO-Fasern von Chrysotil in der Luft am Arbeitsplatz angenommene Äquivalenzkonzentration von $20.000.000 \text{ F/mg}$, die sich überschlägig aus der Gleichsetzung der früher nebeneinander geltenden TRK-Werte für die Luftkonzentrationen der Feinstaubmassen- und Faserkonzentration des Chrysotils von $0,1 \text{ mg/m}^3$ und $2.000.000 \text{ F/m}^3$ ergibt. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass WHO-Fasern von Chrysotil bei der Überwachung des TRK-Wertes lediglich mit dem Lichtmikroskop erfasst wurden und dass es sich hierbei stets um aus Elementarfibrillen zusammengesetzte Büschel handelte, die erst ab einem Durchmesser $\geq 0,2 \mu\text{m}$ sichtbar waren (BGI 505-46). Somit könnten diese WHO-Fasern durch eine entsprechende Ultraschallbehandlung und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Faseranalysen in der Lunge (RÖDELSPERGER et al., 2004b) in eine um mehr als 2 Größenordnungen höhere Anzahl von Elementarfibrillen mit einem Durchmesser von ca. $0,02 \mu\text{m}$ zerfallen. Im Vergleich liegen die Durchmesser der aus den Nanotubes freigesetzten WHO-Fasern bereits in der Größenordnung der Durchmesser dieser Elementarfibrillen von Chrysotil. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass selbst für diese Nanotubes immer noch eine Möglichkeit zur Längsspaltung in noch dünnere Fasern besteht ($D < 0,01 \mu\text{m}$, vgl. Abb. 3.72 unten, rechts). Dabei ist die Länge der Nanotubes mit einem Mittelwert von $7,2 \mu\text{m}$ und einem Maximalwert von $11,5 \mu\text{m}$ im Vergleich mit der Erwartung für die Länge der Chrysotilfasern eher reduziert (RÖDELSPERGER et al., 2004b).

4 Diskussion

4.1 Suche nach wirkungsrelevanten Expositionsparametern

4.1.1 Ausgangssituation

International wird die Frage nach dem richtigen Dosismaß für die Bewertung der biologischen Wirksamkeit der GBS und insbesondere der ultrafeinen Teilchen meist auf die kontrovers diskutierte Entscheidung zwischen „Masse, Oberfläche und Teilchenzahl“ reduziert. Übersichten hierzu finden sich bei RÖDELSPERGER et al. (2003) und bei POTT und ROLLER (2003). So beeinflusst das in der Lunge applizierte Staubvolumen weit eher als die applizierte Masse die Halbwertszeit der alveolaren Clearance und damit auch die Verweildauer in der Lunge und die biologische Wirksamkeit (GREIM, 1997). Andererseits liegen auch Berichte vor, nach denen speziell Entzündungsreaktionen eher durch die Oberfläche als durch das Volumen des Staubes beschrieben werden können (TRAN et al., 2000; OBERDÖRSTER et al., 1994a, b; OBERDÖRSTER, 1996; WITTMACK, 2006). Schließlich wird auch die eng mit der Teilchenanzahl verknüpfte Teilchengröße als wichtiger Parameter angesehen, da diese sowohl den Ort der Abscheidung in der Lunge als auch die Wahrscheinlichkeit der Phagozytose oder Interstitialisierung beeinflusst (POTT und ROLLER, 2003). Daneben wird selbst bei einer neueren Untersuchung noch als Dosismaß die Masse bei der Bestimmung der Dosis-Häufigkeitsbeziehung verwendet (MORFELD et al., 2006). Nach MOSS (2006) gilt die Maskierung der Makrophagenoberfläche durch Nanoteilchen als Einflussfaktor für die alveolare Clearance, die durch Zahl und Größe der Nanoteilchen bestimmt wird.

Unser Projekt der elektronenmikroskopischen Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz dient nicht nur dazu, die Zahl und Größe der Teilchen in der Atemluft zu bestimmen, sondern auch ihre Zusammensetzung aus Primärteilchen und ihren Zerfall in wässriger Suspension. Allerdings stießen diese Ergebnisse bisher bei anderen Messinstituten kaum auf Interesse. Eine vorläufige Messempfehlung, die vielfach umgesetzt wurde, ist ja bereits vorhanden und die vorgeschlagenen Parameter waren bisher nicht durch Wirkungsuntersuchungen begründet. Wir bemühten uns daher, die Relevanz dieser Parameter für die Einschätzung der Wirkung durch eine Reanalyse der im 19-Stäube-Experiment von POTT und ROLLER verwendeten Proben zu demonstrieren. Die hiermit verbundene Suche nach einem optimalen wirkungsrelevanten Expositionsparameter für die Entstehung von Lungenkrebs kann sich an den Erfahrungen orientieren, die bei der Bewertung der Kanzerogenität von Fasern gewonnen wurden, und zwar insbesondere an der bis heute nicht abgeschlossenen Suche nach den Fasern kritischer Abmessungen, die im Folgenden daher kurz dargestellt wird.

4.1.2 Das Beispiel der Suche nach den kritischen Abmessungen krebserzeugender Fasern

Von STANTON et al. wurden in 72 Experimenten je 40 mg beständiger Teilchen intrapleural verabreicht. Die Proben wurden für 12 unterschiedliche Materialarten, darunter 3 Asbestarten und Glasfasern, gewonnen. Die Abmessungen der Staubteilchen der von diesen Arten verabreichten 72 Proben unterschiedlicher Herkunft wurde

in 38 Längen- und Durchmesserklassen dokumentiert, wobei auch isometrische Teilchen ohne einen größeren Unterschied zwischen Länge L und Durchmesser D und kleine Teilchen mit $L < 1 \mu\text{m}$ Berücksichtigung fanden. In jedem der Felder war die zugeordnete Teilchenzahl je μg (X_i) angegeben. Diese wurden entweder einzeln oder zusammengefasst, etwa für die Stantonfasern, d. h. für alle Teilchen in Feldern mit $D < 0,25 \mu\text{m}$ und $L > 8 \mu\text{m}$, mit der „tatsächliche Tumorzinzidenz“ TH für die 72 Proben in einer Regressionsanalyse verglichen.

$$\text{Logit}(\text{TH}) = \ln(\text{TH}/(1-\text{TH})) = A_0 + A_1 \cdot \ln(\sum X_i)$$

Dabei wurden die engsten Korrelationen mit den gleichzeitig dünnen und langen Fasern beobachtet, und zwar insbesondere auch mit den o.g. Stantonfasern (STANTON et al., 1978, 1981). An den 1981 publizierten Daten fanden mehrere Reanalysen, zuletzt von OEHLERT (1991), statt. Zur Bestimmung der Konstanten A_0 und A_1 wurde hierbei die logistische Regression verwendet und neben den Konzentrationen der Fasern bestimmter Abmessungen auch weitere Parameter wie das Verhältnis L/D einbezogen. Auswertungen liegen aber nur univariat für diese Parameter vor. Sie bestätigen die Konzentration der Stantonfasern, aber nicht das L/D-Verhältnis als geeigneten Expositionsparameter. Dabei zeigen die Auswertungen getrennt für jede der 12 Materialarten beträchtliche Unterschiede. Demnach können die von STANTON et al. beobachteten Tumorzinzidenzen nicht lediglich durch die Anzahl und die Abmessungen der Teilchen beschrieben werden. Dies ist plausibel, da ähnlich wie bei den GBS auch die in diesem Experiment nicht erfasste Beständigkeit und die Desagglomeration der Teilchen zu beachten ist, so z. B. die Beständigkeit von Glasfasern im Vergleich zu Amphibolasbestfasern und die Möglichkeit des Zerfalls von Asbestfasern in Elementarfibrillen. Außerdem erlauben die Daten von STANTON et al. es nicht, eine Abgrenzung gegenüber anderen Faserdefinitionen, wie der als Konvention bereits früher eingeführten Definition der WHO-Fasern hinreichend zu begründen, da diese ebenfalls eng mit der Tumorzinzidenz korrelieren. Die Konvention der WHO-Fasern ist daher trotz erheblicher Schwächen insbesondere bei der Abgrenzung von Bruchstücken nichtfaseriger Minerale unverändert etwa seit Beginn der 70er Jahre für die Überwachung von Grenzwerten am Arbeitsplatz in Gebrauch (RÖDELSPERGER et al., 2004b).

Von BERMANN et al. (1995) und US-EPA (2003) konnte eine Reanalyse von Inhalationsexperimenten der Arbeitsgruppe von Davis mit Chrysotil und einigen Amphibolasbestarten vorgenommen werden. Die Expositionen dieser Experimente wurden anhand archivierter Proben reproduziert und die hierbei gewonnenen Luftproben elektronenmikroskopisch ausgewertet. Die Fasern wurden anhand ihrer Abmessungen in $5 \times 5 = 25$ L, D-Intervalle eingeteilt. Aus diesen wurde mit Maximum Likelihood-Methoden nach einem Expositionsmaß gesucht, das besser als die WHO-Fasern geeignet war, die experimentell beobachtete Tumorzinzidenz zu beschreiben. Während die Modellkurve für WHO-Fasern mit $p < 0,0001$ höchst signifikant von der Beobachtung abgegrenzt werden konnte, lag der Unterschied für Fasern $L > 20 \mu\text{m}$ nur noch bei $p = 0,017$. Er war demnach immer noch hochsignifikant. Eine „zufriedenstellende“ Anpassung an die Daten ohne den Nachweis signifikanter Abweichungen konnte für eine einzelne Faserfraktion nicht erreicht werden, sondern nur für eine mit unterschiedlichen Gewichten versehene Kombination mehrerer Fraktionen. So wurde bei multivariater Auswertung mit dem Expositionsindex

$$0.0024 \times C(D < 0.4\mu\text{m}, 5\mu\text{m} < L < 40) + 0.9976 \times C(D < 0.4\mu\text{m}, L \geq 40)$$

eine Anpassung mit $p = 0,09$ an die Daten erzielt und ein weiteres allerdings sehr interpretationsbedürftiges Modell, das zusätzlich noch sehr dicke Fasern mit einbezog, lieferte sogar $p = 0,24$, vgl. hierzu RÖDELSPERGER und BRÜCKEL (2006).

Einen deutlichen Hinweis auf die Notwendigkeit einer Eingrenzung der WHO-Faserdefinition lieferte auch die Reanalyse eines intraperitonealen Injektionsexperimentes mit faserigem und körnigem Siliziumkarbid (RÖDELSPERGER und BRÜCKEL, 2006). Für die aus Whiskern bestehende Faserprobe wurde eine steile Dosis-Häufigkeitsbeziehung der Tumorrates mit der WHO-Faserkonzentration beobachtet. Aber auch das körnige Material, das trotz höchster Dosierungen keine Tumoren erzeugte, enthielt WHO-Fasern, die bei gleicher Wirksamkeit zu einer deutlich nachweisbaren Tumorfrequenz hätten führen müssen. Diese wirkungslosen oder allenfalls nur wenig wirksamen WHO-Fasern waren wesentlich kürzer ($L < 10 \mu\text{m}$) und dicker als die Whisker der WHO-Definition.

4.2 Modell zur Vorhersage des Tumorrisikos aufgrund der Ergebnisse mit 16 GBS

4.2.1 Auswahl des Auswerteverfahrens

Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass die in einem Experiment applizierten GBS mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften, also ihrer Masse, ihrem Volumen, ihrer spezifischen Oberfläche, ihrer Größe und ihrer Teilchenzahl, gleichzeitig nebeneinander zur Wirkung kommen (TRAN et al., 2000; RÖDELSPERGER et al., 2003). Daher ist es in Übereinstimmung mit den von BERMANN et al. für Fasern gewonnenen Erfahrungen sinnvoll, bei der statistischen Analyse die Wirksamkeit der Parameter nicht nur einzeln, sondern auch in Kombination multivariat zu überprüfen. Dies wird durch die in Abschnitt 2.2.5 vorgestellten Ansätze ermöglicht und die Ergebnisse dieser kombinierten Auswertung werden in den Tabellen 3.4 bis 3.6 im Vergleich mit den Ergebnissen univariater Auswertungen präsentiert. Dabei entspricht der „nichtlineare Ansatz“ von Tabelle 3.4 und 3.5 der von STANTON et al. gewählten Vorgehensweise der Einbeziehung des Logarithmus der Summe der Teilchenzahlen in allen relevanten L, D-Klassen. Allerdings werden die Parameter in Tabelle 3.4 und 3.5 durch zusätzliche Faktoren im Rahmen einer multivariaten Auswertung gewichtet. Ein solches additives Modell wurde auch von BERMANN et al. (1995) für seine multivariaten Auswertungen mit der Loglikelihood-Methode verwendet.

Im Vergleich dazu geht bei der in Tabelle 3.6 ebenfalls durchgeführten logistischen Regressionsanalyse bereits jeder einzelne Expositionsparameter logarithmiert in das Modell ein (vgl. Abschnitt 2.3), sodass es durch die Addition dieser logarithmierten Parameter zu deren multiplikativem Zusammenwirken kommt. In Übereinstimmung mit der Vorgehensweise von BERMANN et al. ist aber die Anpassung an die Daten für die nichtlineare Regression von Tabelle 3.5 deutlich besser als für die logistische Regression von Tabelle 3.6. Dies ist allerdings nur für die multivariaten und nicht für die von der Art der Wechselwirkung unbeeinflussten univariaten Auswertungen zu beobachten, die für beide Methoden zu übereinstimmenden Ergebnissen führen.

Die logistische Regressionsanalyse besitzt gegenüber der nichtlinearen Regression den Vorteil, dass sie das von BERMANN et al. propagierte Loglikelihood-Verfahren

anwendet. Sie wurde daher auch von OEHLERT (1991) zur Reanalyse der Daten von STANTON verwendet, aber ebenfalls nur univariat, etwa für die Stantonfasern als einzigen Parameter. Auch für die Auswertung des 19-Stäubeversuchs wurde von POTT und ROLLER (2003, 2005) die logistische Regressionsanalyse eingesetzt. Eine multivariate Auswertung erfolgte zwar für die Kombination aus dem Volumen und der Kategorie-Variablen „Durchmesserklasse“, aber als Ergebnisse dieser Analysen werden lediglich der Nachweis der Signifikanz der Parameter „applizierte Masse“ und „Staubdichte“ und die Odds Ratio für die dichotomen Variablen „Quarz“, „ultrafeine Teilchen“ und „Löslichkeit (ja für amorphe Kieselsäure)“ im Vergleich mit GBS-F diskutiert. Die Autoren weisen weiter darauf hin, dass bei der logistischen Regression an Stelle der Staubmasse der Logarithmus der Staubmasse eingesetzt werden muss, erhalten aber auch dann einen stark hyperlinearen Verlauf, der dazu führt, dass kleine Dosen stets stärker wirken als große. Hierfür sehen sie keine biologische Erklärung.

4.2.2 Auswahl des Expositionsmodells

Die Ergebnisse der univariaten Analyse sowohl mit den makroskopischen Befunden von Tabelle 3.4 als auch mit den mikroskopischen Befunden von Tabelle 3.5 und 3.6 zeigen eindeutig, dass weder mit dem Volumen noch mit der Oberfläche oder der Teilchenzahl (der A+A oder der PT) eine zufriedenstellende Beschreibung der Tumorfrequenz gelingt. Mit den mikroskopischen Befunden liegt für diese Einzelparameter die Varianz R^2 bei nichtlinearer Regression zwischen 0,12 für die Anzahl der PT und 0,40 für die Oberfläche. Dabei lassen die Streudiagramme der Tumorfrequenz in Abhängigkeit von jedem der 4 Expositionsparameter bei linearer Achseneinteilung für die Darstellung der Exposition in der Nähe des Nullpunktes stets eine breite Streuung der Messpunkte mit Tumorfrequenzen zwischen Null und > 80 % erkennen, Abb. 4.1.

Zu höheren Werten hin ergibt sich dagegen ein annähernd funktionaler Zusammenhang, der allerdings nur noch einen flachen Anstieg aufweist. Dieser annähernd stufenförmige Verlauf lässt für jeden der vier Parameter bei dem Wert Null eine gegenüber der Kontrollgruppe (1 Tumor unter 139 Ratten, die wenigstens 26 Wochen überlebt hatten) eine deutlich größere Häufigkeit von Tumoren erwarten. Dieses nach POTT und ROLLER (2006) „unplausible“ Ergebnis ist für die Oberfläche und die Zahl der PT und der A+A stärker ausgeprägt als für das Volumen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Autoren führt die Unterscheidung zwischen den in Abbildung 4.1 durch unterschiedliche Symbole gekennzeichneten 3 Größenklassen insbesondere in der Volumendarstellung zu deutlich unterschiedlichen Punktwolken, die eine Zunahme der Wirksamkeit von großen GBS-F hin zu kleinen GBS-F und GBS-UF erkennen lassen.

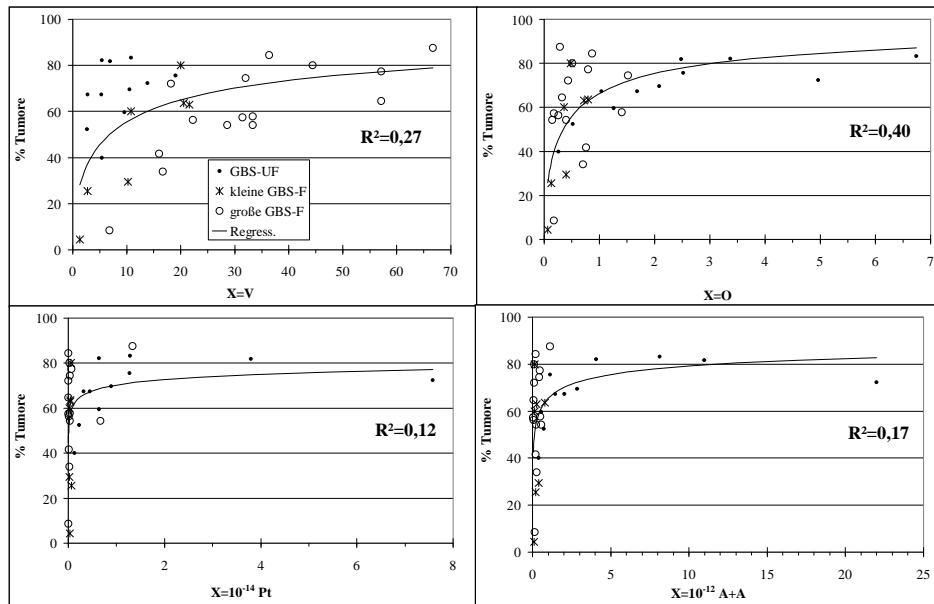


Abb. 4.1 Streudiagramme der aus den histologischen Befunden ermittelten Tumorfrequenz in Abhängigkeit von den 4 hier diskutierten kontinuierlichen Expositionsparametern bei linearer Darstellung. Die Zugehörigkeit zu den Größenklassen „GBS-UF, kleine GBS-F und große GBS-F ist durch die Verwendung unterschiedlicher Symbole für die Messpunkte ersichtlich. Die Regressionskurve ergibt sich bei univariater Auswertung mit der nichtlinearen Regressionsanalyse, vgl. Tab. 3.5 sowie Abschnitt 2.5.

Demgegenüber wird nach Tabelle 3.5 und Abbildung 3.10 ein annähernd linear aus dem Ursprung ansteigender Kurvenverlauf und gleichzeitig ein dramatischer Anstieg von R^2 auf bis zu $R^2 = 0,7$ erzielt, und zwar speziell bei solchen Modellen, die eine Kombination aus Volumen und Oberfläche enthalten. Im Vergleich dazu ergeben sich bei Kombination des Volumens mit der Zahl der applizierten A+A bzw. der A+A und der PT zusammen die Werte $R^2 = 0,61$ (vgl. Abb. 3.10) und $R^2 = 0,62$. Demnach ergibt sich für die bei der Auswertung nur für die Einzelparameter beobachteten erhöhten Tumorraten ungleich Null, trotz einer Exposition nahe bei Null, eine plausible Erklärung. Diese Tumorraten resultiert aus dem außer Acht gebliebenen Einfluss der gleichzeitig wirkenden anderen Parameter. So kann sich für ultrafeine Stäube trotz eines Volumens nahe bei Null aus der Zahl und der Oberfläche der Teilchen dennoch ein hohes Risiko ergeben und andererseits für grobe Stäube aus einem trotz niedriger Teilchenzahl ein erhöhtes Volumen.

POTT und ROLLER (2006) bevorzugen letztendlich ebenfalls die nichtlineare Regression auf der Basis des Weibull-Modells mit der Nebenbedingung, dass die Kurve einen „Quantal-linearen“ Verlauf haben soll. Mit diesem Modell untersuchen sie aber nur die Variablen „Masse“, „Volumen“ und „Oberfläche“ jeweils in Kombination mit der Kategorie der „Teilchengröße“. Hierbei beobachten sie für Masse und Volumen Varianzen von $R^2 = 0,53$ und $R^2 = 0,69$. Bezüglich des Parameters „Oberfläche“ bemängeln sie die geringe Varianz von nur $R^2 = 0,028$ bei univariater Auswertung und den Anstieg auf nur $R^2 = 0,25$, der bei einer Kombination mit der Teilchengröße erzielt wird. Zu Recht verweisen sie außerdem auf die Fragwürdigkeit dieser Kombination,

da ja der Parameter „Oberfläche“ gerade den Einfluss der Teilchengröße erklären soll. Sie folgern: „in any case the fit for the surface area-models is substantially worse than the fit for the volume-size-models“. Sie untersuchen aber nicht die Kombination von Volumen und „Oberfläche“. Vielmehr lehnen sie den Parameter „Oberfläche“ bereits aus theoretischen Gründen ab, da sie es als unplausibel ansehen, dass kleine kompakte und große poröse Teilchen bei gleicher spezifischer Oberfläche die selbe Wirkung besitzen, obwohl sie ja in völlig unterschiedlicher Weise deponiert, phagozytiert und in das Interstitium transportiert werden. Daher wird einzig eine kombinierte Auswertung mit dem Volumen und der Klasse der Teilchengröße als Expositionsparameter propagiert. Tatsächlich ergibt sich für dieses Modell selbst mit der von uns verwendeten logistischen Regression (Modell 13 in Tab. 3.6) mit $R^2 = 0,69$ unter allen Modellen die höchste Varianz. Für die Kombination aus Volumen und Oberfläche findet sich $R^2 = 0,63$ (Modell 6) und $R^2 = 0,67$ (Modell 12) für die Kombination zusätzlich mit den PT und den A+A. Der Wert $R^2 = 0,69$ stimmt mit dem von POTT und ROLLER mit dem Weibull-Modell gewonnenen Ergebnis sogar überein, Abb. 4.2.

Eine Auswertung des Modells von POTT und ROLLER mit der in Tabelle 3.5 beschriebenen nichtlinearen Regression gelingt mit dem SPSS-Software-Paket leider nicht. Da aber der multiplikative Zusammenhang der logistischen Regression bei den dichotomen Variablen des Modells von POTT und ROLLER nicht zur Wirkung kommt, kann auch angesichts der Übereinstimmung mit dem Wert R^2 des Weibull-Modells auf eine solche Auswertung verzichtet werden. Einer Übernahme des auf den 3 Größenklassen beruhenden Modells stehen allerdings die in *Abschnitt 3.2.4* angesprochenen Probleme bei der Einteilung in die Größenklassen entgegen. Diese werden zwar von POTT und ROLLER (2003) in der Fußnote b zu Tabelle 1 eingeräumt, erstaunlicherweise wird aber die Schwierigkeit bei der Bestimmung der Teilchenzahl an realen Stäuben mit breiten Teilchengrößenverteilungen als größer angesehen als bei einer Einordnung dieser Stäube in Größenklassen.

Schließlich wird der Vergleich mit den R^2 -Werten als Maß für die Güte der Anpassung im Vergleich mit den anderen Modellen auch durch die komplexe Aufteilung der Daten in 3 Gruppen mit einer im Mittel um den Faktor 3 reduzierten Fallzahl und damit mit entsprechend reduzierten Zahlen von Freiheitsgraden in Frage gestellt. Bei gleichem Signifikanzniveau sind dann höhere Anforderungen an R^2 zu stellen. Auch ist zu beachten, dass die Einteilung in 3 Größenklassen insbesondere für die GBS-UF viel zu grob ist. So demonstriert Abbildung 4.3 für die Kategorie der GBS-UF, dass diese in Verbindung mit dem deponierten Volumen V alleine (nach dem Modell von POTT und ROLLER) schlechter beschrieben wird als durch eine Kombination von V mit einem der drei Parameter O , PT oder $A+A$.

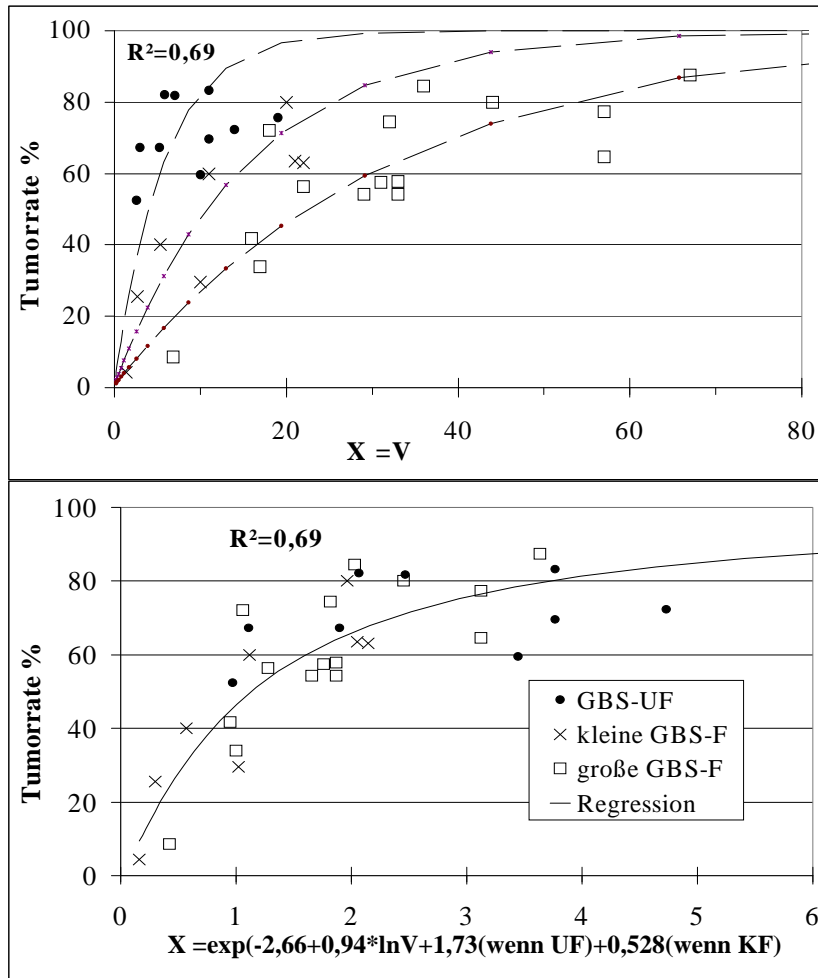


Abb. 4.2

Modell von ROLLER und POTT. Anwendung auf die Daten der histologischen Auswertung. *Oben:* Vergleich der tabellarisch dokumentierten experimentellen Daten mit den in multivariater Analyse anhand des Weibull-Modells gewonnenen Gleichung aus ROLLER und POTT (2005). Da diese Gleichungen ebenso wie die Darstellung in den Abbildungen für das retinierte Volumen je Gramm Kontrolllunge formuliert wurden, während in den Tabellen nur das Volumen je Lunge tabelliert ist, wurden die aus Gleichungen resultierenden Kurven für ein Gewicht der Lunge von 1,5 Gramm umgerechnet. *Unten:* Anwendung von Modell 13 aus Tabelle 3.6. Die aus der logistischen Regression gewonnene Auswertung erzeugt durch den Parameter X für alle Messpunkte der drei Durchmesserklassen einen einheitlichen funktionalen Zusammenhang, der mit $R^2 = 0,69$ denselben Korrelationskoeffizienten erzielt wie das von ROLLER und POTT verwendete Weibull-Modell.

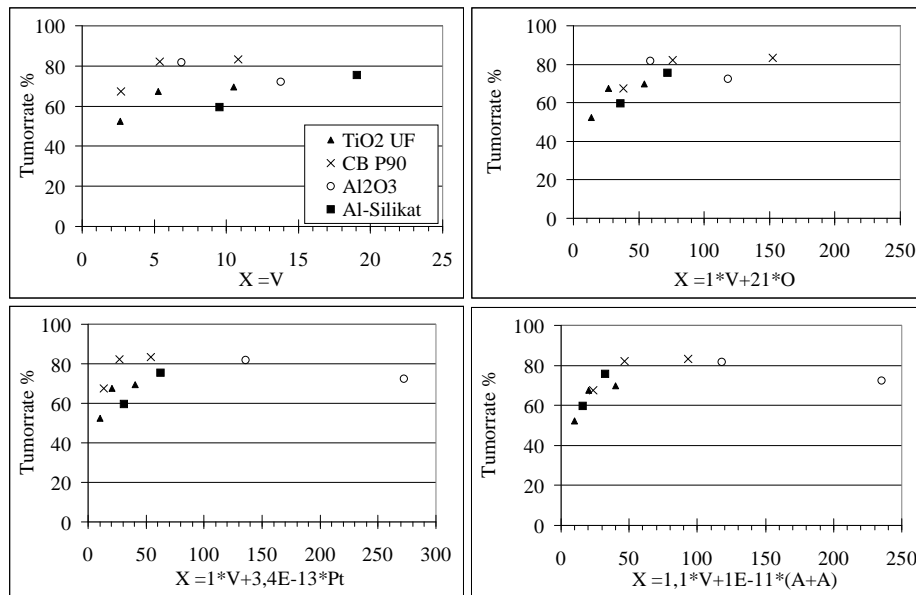


Abb. 4.3 Streudiagramm der Tumorfrequenz für **GBS-UF** für unterschiedliche Expositionsmodelle. Für $X = V$ (oben, links) ist ein funktionaler Zusammenhang weit weniger zu erkennen, als für jeden der drei kombinierten Parameter X .

Schließlich ist bei der beschränkten Datenlage der konkret untersuchten Stäube zu beachten, dass eine Unterscheidung zwischen den Beiträgen der diskutierten Parameter mit statistischen Methoden nur eingeschränkt möglich ist. So besteht eine enge Beziehung zwischen der Teilchengröße einerseits und der deponierten Oberfläche und der Zahl der PT und der A+A andererseits. Hinweise auf die Nützlichkeit dieser Parameter in Kombination mit dem Volumen können sich daher insbesondere auch aus speziellen Einzelbeispielen wie z. B. für den Tonerstaub oder den Furnaceruß im Vergleich der unterschiedlichen Modelle ergeben, vgl. Abb. 3.10.

4.3 Dosis-Häufigkeitsbeziehungen

4.3.1 Substanzspezifische Unterschiede

Abbildung 4.4 zeigt für jeden der 16 GBS den Anteil des Volumens an dem Expositionsparameter X im Vergleich der Zusammensetzung von X als Kombination einerseits von V und O und andererseits von V und $A+A$.

Für die Kombination $X(V, O)$ reicht der %-Anteil des Volumens von 7 % für Furnaceruß P90 bis zu 92 % für Tonerstaub. Demnach ist der Expositionsparameter X und damit der Wirkungsbeitrag für Furnaceruß bei Einbeziehung der Vorhersage aufgrund der spezifischen BET-Oberfläche 14-mal größer als die Vorhersage, die sich aus dem Volumenbeitrag alleine ergibt. An Platz 2 folgt Al_2O_3 mit einem immer noch 8,6fach größeren Gesamtwert von X . Währenddessen wird für Toner mit dem Faktor 1,09 der niedrigste Zuwachs erwartet.

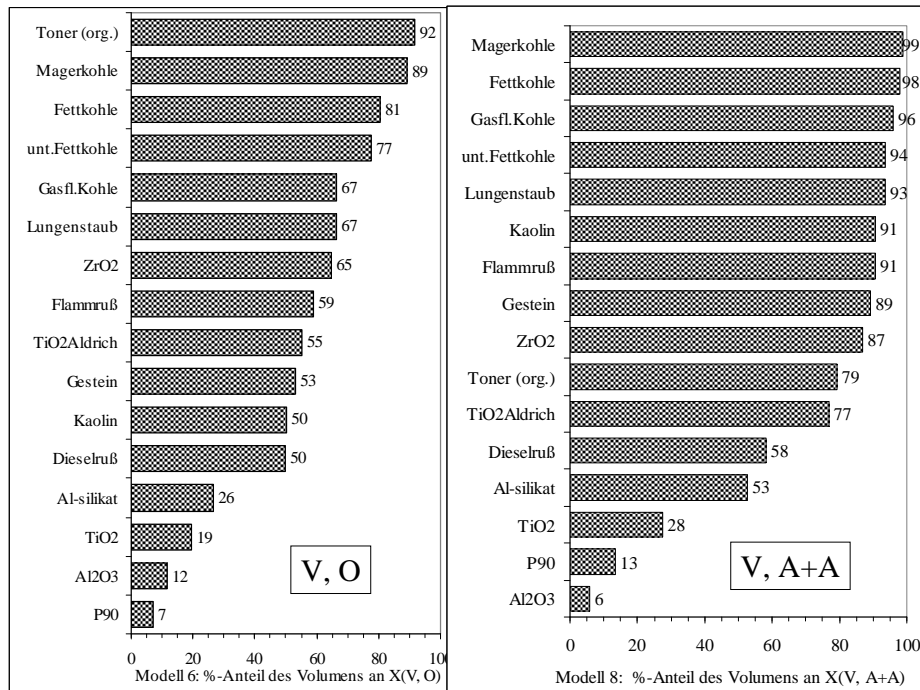


Abb. 4.4 Anteil des Volumens an dem Expositionsparameter X, der aus der nichtlinearen Regression mit den histologischen Befunden für die 16 GBS ermittelt wurde (Tab. 3.5). Vergleich für die Kombination von V und O (links) sowie V und A+A (rechts). Die Proben sind nach dem %-Anteil des Volumens geordnet.

Für die Kombination $X(V, A+A)$ ergibt sich der niedrigste %-Anteil mit 6 % für Al_2O_3 und der höchste mit 99 % für Magerkohle. Demnach ist für Al_2O_3 der Wirkungsbeitrag 16,8-mal größer als aufgrund des Volumens vorhergesagt. Für Mager- und Fettkohle ergibt sich die Wirkung dagegen fast ausschließlich aus dem Volumenbeitrag. Während Tonerstaub für die Kombination $X(V, O)$ an Platz 16 rangiert, erreicht er für $X(V, A+A)$ Platz 7. Auch dann liegt der Volumenbeitrag allerdings immer noch bei 79 %.

4.3.2 Einfluss der Wahl des Expositionsparameters

Durch die in Tabelle 3.5 vorgenommene Normierung der Ergebnisse der SPSS-Auswertung ist die Wirkung von großen Partikeln, die ausschließlich durch den Volumenbeitrag bestimmt wird, in Abhängigkeit von X in allen Modellen annähernd gleich. In Abbildung 4.5 kann daher die Dosis-Häufigkeitsbeziehung in Abhängigkeit von X aus den Regressionskurven für die Erwartung des Tumorrisikos für drei unterschiedliche Expositionsmodelle bei einheitlicher Skalierung in $\mu\text{l/Lunge}$ verglichen werden. Zusätzlich angegeben sind die für $X = 1 \mu\text{l/Lunge}$ mit diesen 3 Modellen erzielten Tumorfrequenzen. So ergeben sich bei diesem Wert von X, der für grobe Stäube der Wirkung eines deponierten Volumens von $1 \mu\text{l/Lunge}$ entspricht, die Tumorfrequenzen je μl

- für $X(V)$ zu 24,75 %/ μl ;
- für $X(V, A+A)$ zu 6,44 %/ μl und
- für $X(V, O)$ zu 3,02 %/ μl .

Offenbar ist der Dosis-Wirkungszusammenhang von dem gewählten Expositionsmodell abhängig. Außerdem nimmt der Quotient aus Wirkung und Exposition mit der Zunahme von X ab, und zwar für X(V) am stärksten und für X(V, O) am geringsten. So ergibt bereits die Retention von 7 µl/Lunge, die als niedrigste Dosierung mit dem Staub aus der Gruppe der großen GBS-F, nämlich von Zirkoniumdioxid, verabreicht wurde, für X(V) und X(V, A+A), nicht jedoch für X(V, O), deutlich niedrigere Tumorfrequenzen je µl

- für X(V) zu 50,3 % oder 7,19 % je µl
- für X(V, A+A) zu 30,6 % oder 4,37 % je µl und
- für X(V, O) zu 20,8 % oder 2,97 % je µl.

Demnach wird für das Modell X(V, O), das die Daten am besten beschreibt, bei einer Deposition sowohl von 1 µl/Lunge als auch von 7 µl/Lunge annähernd eine Tumorfrequenz von 3 % je µl erwartet. Währenddessen sinken für das Modell X(V, A+A) die entsprechenden Tumorfrequenzen von 6,44 % auf 4,37 % je µl und für das Modell X(V) von 24,75 % auf 7,19 % je µl ab.

Da selbst die GBS-UF mit retinierten Volumina von 3 bis 22 µl (Furnaceruß P90), 2,6 bis 11 µl (TiO₂), 7 µl bis 14 µl (Al₂O₃) und 10 µl bis 19 µl (Al-Silikat) verabreicht wurden, können die nach Abbildung 4.4 ausgewiesenen Zuwächse der Wirkung gegenüber dem Volumenbeitrag am ehesten auf die Applikation dieser Volumina bezogen werden. Außerdem ist bei ihrer Anwendung der gekrümmte Verlauf der Dosis-Häufigkeitsbeziehung zu beachten. So würde bei ultrafeinen GBS mit dem Modell X(V, O) aufgrund des Beitrags der Oberfläche O ein Zuwachs bis zum 14fachen des Volumenbeitrags oder 3 %/µl x 14 = 42 %/µl für Furnaceruß P90 erwartet – und zwar sowohl ausgehend von einer Volumenretention von 7 als auch von 1 µl/Lunge. Mit dem Modell X(V, A+A) werden aufgrund des Anteils der A+A für Al₂O₃ bereits bei der Volumenretention von 7 µg/Lunge bis zu 4,37 %/µl x 17 = 74 %/µl erwartet und bei 1 µl/Lunge sogar > 100 %/µl. Allerdings beruht diese Interpretation auf der Annahme, dass ausgehend von einer Volumenretention von 1 µl dann sehr viel größere Werte von X = 14 bzw. 17 µl resultieren. Die für diese Werte an den Kurven von Abbildung 4.5 abgelesenen Tumorfrequenzen sind aber deutlich kleiner als die aus dem steilen Anstieg für X = 1 µl also bei einer Volumenretention von 1/14 µl bzw. 1/17 µl – durch Extrapolation vorhergesagten Werte. Der erwartete Anstieg von 42 bzw. 62 %/µl ist demnach nur für eine Volumenretention << 1 µl gültig. Im Vergleich zu diesen Tumorfrequenzen werden von ROLLER und POTT (2005) und POTT und ROLLER (2006)

- 4,6 % je µl/g Kontrolllunge für große GBS-F
- 9,6 % je µl/g Kontrolllunge für kleine GBS-F und
- 25,9 % je µl/g Kontrolllunge für GBS-UF

entsprechend einem Verhältnis von 1:2, 2:5, 6 zwischen diesen drei Fraktionen ermittelt. Dabei entspricht 1 µl/g Kontrolllunge etwa 1,5 µl/Lunge, vgl. Abb. 4.2. Das für das Modell X(V, O) aus dem Volumenbeitrag von 1 µl/Lunge resultierende Risiko von ca. 3 % würde also mit 4,5 % je µl/g Lunge gerade dem von POTT und ROLLER für grobe GBS-F angenommenen Risiko entsprechen, könnte aber für GBS-UF wesentlich höhere Werte von bis zu 63 % je µl/g Lunge (bei einer Volumenretention <<1 µl) erreichen. Für das Modell X(V, A+A) würde dagegen ein etwa doppelt so großes Risiko erwartet werden.

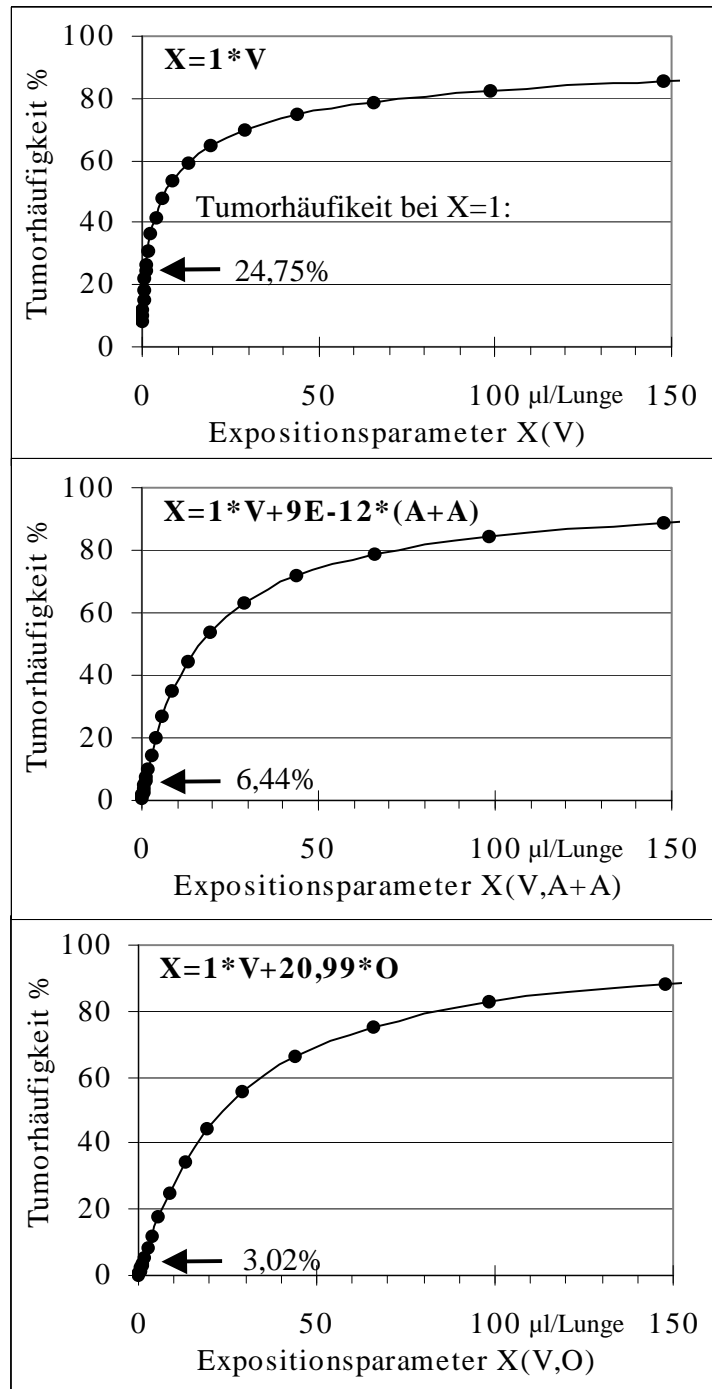


Abb. 4.5

Erwartung der Tumorfrequenz in Abhängigkeit von dem Expositionsparameter X in der Maßeinheit $\mu\text{/Lunge}$. Aufgetragen ist die Regressionskurve für die mit dem Koeffizienten 1 auf das Volumen normierten Modelle $X = V$ (oben), $X = V + 9 \cdot 10^{-12} (A+A)$ (Mitte) und $X = V + 20,99 \cdot O$ (unten).

4.3.3 Zur Frage eines Schwellenwertes

Die in den Abbildungen 4.1 und 4.2 sowie in Abbildung 4.5 dargestellten Modellkurven weisen nach POTT und ROLLER einen hyperlinearen Verlauf auf, der am Nullpunkt stark ansteigt und zu höheren Expositionsparametern hin abflacht und sich asymptotisch einem Maximalwert der Tumorfähigkeit annähert, vgl. Abb. 4.6.

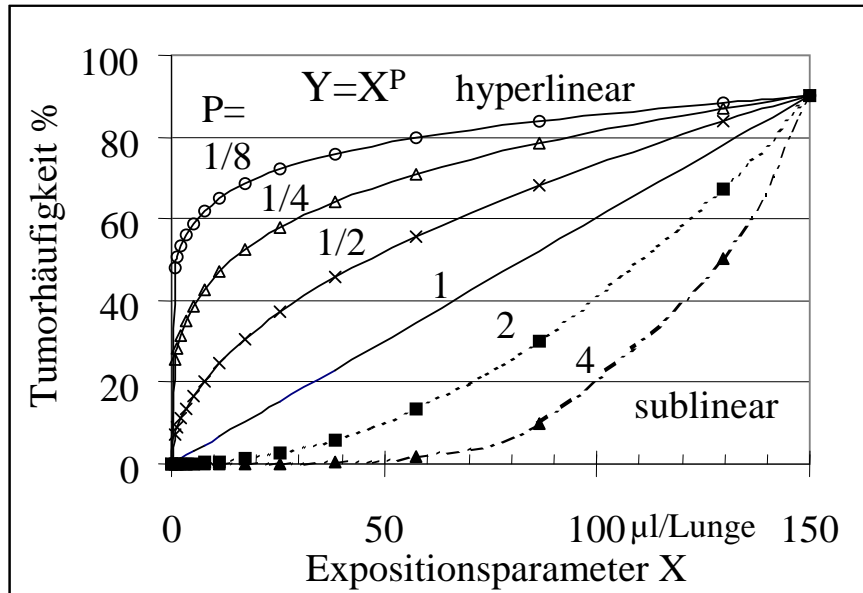


Abb. 4.6 Beispiel des Zusammenhangs $Y = X^p$ zwischen der Tumorfähigkeit Y und dem Expositionsparameter X . Dabei ist die Tumorfähigkeit für $X = 150 \mu\text{l/Lunge}$ stets auf 90 % normiert. Im Vergleich zu dem linearen Zusammenhang $p = 1$ ergeben sich für $p = 1/2, 1/4, 1/8, \dots$ zunehmend hyperlineare und für $p = 2, 4, \dots$ zunehmend sublineare Beziehungen.

Dieser Verlauf ist für die zusammengesetzten Expositionsparameter $X(V, A)$ und $X(V, O)$ weniger stark ausgeprägt als für $X = V$. In allen Modellen bleibt er jedoch hyperlinear und ist damit eindeutig gegenläufig zu dem sublinearen Verlauf eines Schwellenwertmodells. Der Vergleich von Abbildung 4.6 mit Abbildung 4.5 zeigt, dass die am stärksten hyperlineare Modellkurve $X = V$ zwischen $p = 1/4$ und $p = 1/8$ verläuft, während das kombinierte Modell $X(V, O)$ zwischen $p = 1/2$ und $p = 1/4$ einzuordnen ist.

Angesichts des völligen Fehlens von Hinweisen auf sublineare Kurvenverläufe ist es bemerkenswert, dass an einer Teilmenge dieser Daten von MORFELD et al. (2006) ein Dosis-schwellenwert ermittelt wurde. Die Autoren diskutieren als GBS die 3 Rußsorten (Diesel-, Flamm- und Furnaceruß) und die beiden TiO_2 -Stäube (fein und ultrafein) des 19-Stäubeversuchs getrennt von den übrigen Ergebnissen, weil ihnen hierzu Befunde zur Pathologie der Tumoren vorliegen. Währenddessen beruhte die Veröffentlichung von POTT und ROLLER (2003) nur auf makroskopischen Befunden. Das zunächst mitgeführte unbeständige amorphe SiO_2 blieb bei der Endauswertung außer Acht. Als Expositionsparameter wurden an diesem eingeschränkten Datensatz lediglich das Volumen, die Oberfläche und die Masse überprüft, und zwar nur einzeln, aber nicht in Kombination. Die Streudiagramme zwischen jedem der 3 einzel-

nen Parameter und der Tumorzahlfrequenz zeigt Abbildung 4.7. Sie können anhand der Tabelle 1 bei MORFELD et al. gezeichnet werden.

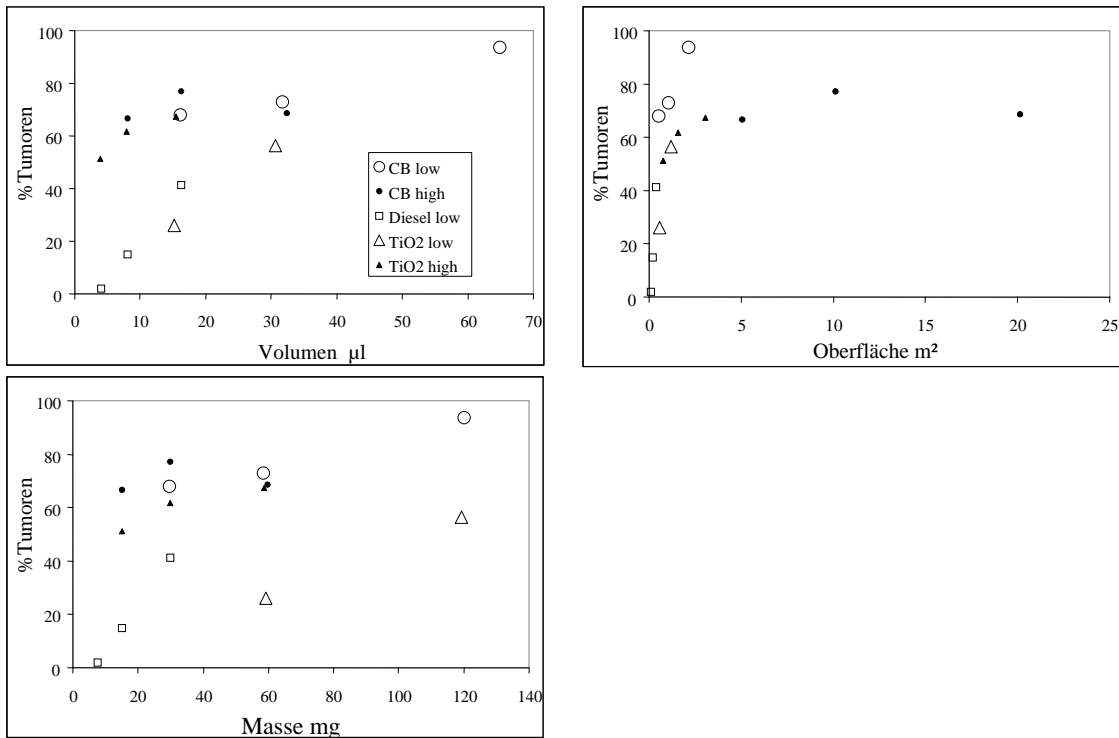


Abb. 4.7 Lage der Messpunkte, gezeichnet für die 3 Dosisparameter nach Tabelle 1 bei MORFELD et al. (2006). Bei CB high und TiO₂ high handelt es sich um die ultrafeinen GBS und bei CB low, Diesel low und TiO₂ low um die feinen.

Trotz innovativer statistischer Methoden konnten keine signifikanten Unterschiede in der Beschreibung durch die 3 Parameter beobachtet werden. Allerdings ergab sich für die ultrafeinen im Vergleich mit den feinen GBS auch hier, wie bei POTT et al. (2003 und 2005), eine signifikant erhöhte Tumorzahlfrequenz. Angesichts dieser Datenlage ist allerdings nicht ersichtlich, warum ausgerechnet die bisher nirgendwo propagierte Masse und nicht das für die Verlangsamung der Clearance verantwortliche applizierte Volumen oder die mit der Teilchengröße verknüpfte applizierte Oberfläche für die nachfolgende Schwellenwertanalyse herangezogen wurde. Für die in Abbildung 4.7 unten links dargestellte Massenabhängigkeit wurde dann ein Schwellenwert bei 10 mg (5 bis 15 mg) und ein Sättigungseffekt oberhalb von 20 mg angegeben. Die Schwelle soll hauptsächlich mit den feinen GBS resultieren, sei aber auch für die ultrafeinen erkennbar. Angesichts der in Abbildung 4.7 dargestellten Datenlage sind diese Ergebnisse aber wenig überzeugend. Darüber hinaus muss insbesondere auch die Beschränkung der Analyse auf eine Teilmenge von jeweils nur 3 feine und 2 ultrafeine GBS und die unzureichend begründete Wahl eines Expositionsparameters kritisiert werden. So resultieren die Daten der feinen GBS für Dieselruß, Flammruß und TiO₂ und der GBS-UF für Furnaceruß und TiO₂. Unterschiede zwischen den Stoffen, wie sie aufgrund der strittigen Einordnung insbesondere für Dieselruß zu erwarten sind, können daher ohne Kontrollmöglichkeit in die Form der Dosis-Häufigkeitsbeziehung Eingang finden. Bei einer zuvor von BORM et al. (2004) an diesen

Daten „intuitiv“ durchgeführten Auswertung war noch im Vergleich mit einer früheren Darstellung von DRISCOLL (1996) ein Schwellenwert für die deponierte Oberfläche bei 0,2 bis 0,3 m² gesehen worden. Beide male wurde jedoch anders als in Abbildung 4.7 eine logarithmische Skalierung für die Darstellung der Oberfläche verwendet, die selbst bei dem hier vorliegenden hyperlinearen Kurvenverlauf einen Schwellenwert vorzutäuschen vermag, vergleiche RÖDELSPERGER und ROLLER (2003), POTT und ROLLER (2003).

Entsprechend demonstrieren die auf den histologischen Daten beruhenden Abbildungen 3.10 und 4.5 eindrucksvoll die Unterschiede, die sich in der Dosis-Häufigkeitsbeziehung in Abhängigkeit von der Wahl des Expositionsparameters ergeben. Die Suche nach einem Schwellenwert kann daher erst in Angriff genommen werden, wenn ein ausreichend begründeter Expositionsparameter vorhanden ist. Die in den Abbildungen 3.10 und 4.5 dargestellten Expositionsparameter können den Zusammenhang mit dem Tumorrisiko mit Korrelationskoeffizienten von bis zu $R^2 = 0,7$ am besten beschreiben. Sie lassen jedoch keinen Hinweis auf einen Schwellenwert erkennen.

4.4 Anwendbarkeit der Modelle

4.4.1 Ermittlung von Oberfläche und Teilchengröße

Nach Abschnitt 4.2.2 kommen insbesondere kombinierte Modelle für die Beschreibung des Tumorrisikos in Frage, bei denen die Exposition durch das Volumen und die Oberfläche des Staubes oder durch das Volumen und die Zahl der A+A als Dosismaß beschrieben wird.

Für den von POTT und ROLLER (2003 und 2006) u. a. aufgrund von Unterschieden bei Phagozytose und Penetration ins Interstitium theoretisch begründeten Einfluss der Teilchengröße ergeben sich nach Abschnitt 3.2.4 bereits im Rahmen des 19-Stäube-Experiments Schwierigkeiten mit der konsistenten Einordnung in Durchmesserklassen. Hier bieten die Einbeziehung der Oberfläche und die elektronenmikroskopische Untersuchung Alternativen zur konsistenten Bildung von mit dem Volumen kombinierten Expositionsparametern, wobei die Korrelation zwischen Dosis und Tumorzahlfrequenz zwischen den Modellen keine allzu großen Unterschiede aufweist. Auch stehen die durchgängig für alle Proben vergleichbar ermittelten Parameter der Anzahl der PT und der A+A je mg und der spezifischen Oberfläche trotz der im Einzelfall etwa für Tonerstäube beobachteten Unterschiede offenbar in einem engen reziproken Zusammenhang mit dem mittleren Durchmesser sowohl der PT als auch der A+A. Sie kommen demnach inhaltlich dem Wunsch einer Berücksichtigung des in Tabelle 2.2 nur mit einer unscharfen Definition angegebenen „Teilchendurchmessers“ nach.

Bei Anwendung dieser Dosismaße am Arbeitsplatz ist noch mit weit größeren Schwierigkeiten zu rechnen als bei ihrer Anwendung für die im Tierversuch verabreichten Materialproben. So wird bereits die Angabe eines Volumens problematisch, wenn anstelle von Industrieprodukten wie Metalloxiden oder Industrierußen bekannter Dichte heterogene Löt- oder Schweißrauche beurteilt werden sollen, die aus Teilchen unterschiedlicher Dichte zusammengesetzt sind.

Auch die BET-Oberfläche luftgetragener Teilchen kann nicht ohne weiteres bestimmt werden, da hierfür große Mengen von Partikeln auf den Analysenfiltern gesammelt werden müssten. Diese stehen aber bei Luftmessungen am Arbeitsplatz im Allgemeinen nicht zur Verfügung. Inzwischen wurde allerdings ein Gerät zur registrierenden Bestimmung der Oberfläche luftgetragener Partikel (tracheobronchial oder alveolengängig) durch das Aufsprühen elektrischer Ladungen entwickelt (TSI Nanoparticle surface area monitor model 3550), das sich zurzeit in Erprobung befindet (KUHNBUSCH und FISSAN, 2005). Nach unseren Ergebnissen ist für die Gewinnung eines wirkungsrelevanten Expositionsparameters aus solchen Messungen allerdings unabdingbar zu fordern, dass gleichzeitig auch die Massenkonzentration und damit das Volumen des Staubes registriert werden sollte.

4.4.2 Die A+A- und PT-Konzentration der vorliegenden Arbeitsplatzmessungen

Eine entsprechende Kombination der gleichzeitigen Bestimmung der Massenkonzentration und der Zahl der A+A und der PT je mg Staub aus wässriger Suspension bei Arbeitsplatzmessungen mit der Elektronenmikroskopie ist durch unser in Abschnitt 2.1 beschriebenes Konzept der Bestimmung der E-Staubmassenkonzentration in Verbindung mit einer nachgehenden elektronenmikroskopischen Auswertung nach indirekter Präparation bereits gegeben. Für alle mit diesem Verfahren aus Arbeitsplatz- und Prüfstandmessungen gewonnenen Ergebnisse können demnach die Massen- und Volumenkonzentration ebenso wie die Zahl der A+A und der PT je mg Staub abgeschätzt und ein kombinierter Expositionsparameter gebildet werden. So präsentiert Abbildung 4.8 die A+A- und PT-Konzentrationen je mg für die 16 GBS aus dem 19-Stäubeversuch im Vergleich mit den Ergebnissen an den bei Arbeitsplatzmessungen gewonnenen E-Staubproben und an einer Suspension, die oberflächenbehandelte TiO₂-Nanoteilchen einer Partikelgröße von 5,5 nm enthält, vgl. Abschnitt 3.7.

Die Oberfläche der TiO₂-Nanoteilchen wurde zur Herabsetzung der Neigung zur Agglomeration mit Dopamin behandelt. Für dieses speziell für nanotechnische Anwendungen entwickelte Material werden bei weitem die höchsten Konzentrationen von $4 \cdot 10^{12}$ A+A/mg gemessen. Die in Abbildung 4.8 für dieses Material angegebene PT-Konzentration von $3 \cdot 10^{15}$ PT/mg ist dagegen aus Teilchengröße und Dichte hochgerechnet, vgl. Abschnitt 3.7. Im Vergleich hierzu werden selbst für die beiden feinsten GBS-UF des 19-Stäubeversuchs (Al₂O₃ und Furnaceruß) weit niedrigere A+A- und PT-Konzentrationen beobachtet. Der von den GBS-UF abgedeckte Bereich wird am Arbeitsplatz nur für den Dieselruß und einige der Schweißrauche erreicht. Dabei fällt auf, dass der aus dem Aerosol am Arbeitsplatz gewonnene Dieselruß trotz indirekter Präparation merklich schwächer agglomeriert ist als der Dieselruß des 19-Stäube-Experiments. Bei den Schweißrauchen wird zwischen dem Grundwerkstoff Stahl oder Al und speziell für Stahl dem Fehlen (1) oder Vorhandensein (2) gefüllter oder umhüllter Elektroden unterschieden, da deren Zusammensetzung z. B. aus SiO₂ und TiO₂ dann wesentlich für die Zusammensetzung des Schweißrauches verantwortlich ist. Hierbei ist zu beachten, dass für das Stahlschweißen (1) bei direkter Probenahme im Nachhinein auf Fotos zahlreiche freie PT festgestellt wurden, die bei der standardisierten Zählung wegen ihres geringen Kontrastes gegen den Untergrund nicht berücksichtigt worden waren.

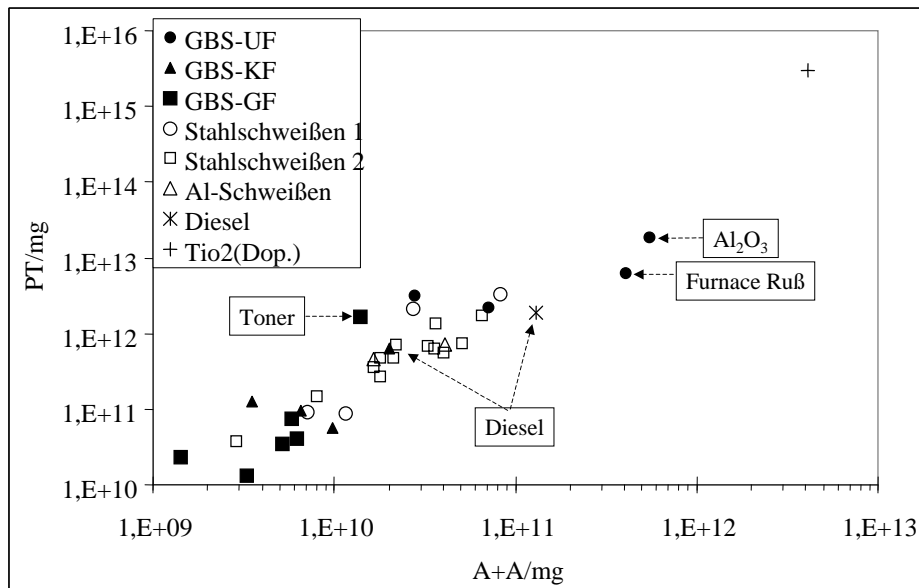


Abb. 4.8 Vergleich der A+A- und der PT-Konzentrationen je mg E-Staub für die bei den Arbeitsplatzmessungen gewonnenen Proben sowie je mg Einwage für die 16 GBS aus dem 19-Stäubeversuch und für eine Suspension, die oberflächenbehandeltes TiO_2 einer Partikelgröße von 5,5 nm enthält. Für diese TiO_2 -Probe wurde die Zahl der in der Suspension nach Ultraschallbehandlung vorhandenen A+A gemessen, die Zahl der PT aber aus der Durchmesserangabe von 5,5 nm und für eine Dichte von $3,8 \text{ g/cm}^3$ hochgerechnet.

4.4.3 Wirkungsunterschiede aufgrund des Anteils der A+A am Arbeitsplatz

Schließlich besteht für jede der Staubarten auch die Möglichkeit, im Vergleich mit dem bei Grobstaub allein wirksamen Beitrag des Volumenanteils auch den bei feinen und ultrafeinen Stäuben zusätzlich wirksamen Beitrag der A+A-Konzentration in Anlehnung an Abbildung 4.4 abzuschätzen, Abb. 4.9.

Für die Berechnung des Volumenanteils je mg E-Staub sind Annahmen zur Dichte erforderlich, die bei der Bezeichnung der Aerosole in Abbildung 4.9 mit angegeben sind. Im Einzelnen wurden folgende vorläufige Festlegungen getroffen:

- Für Dieselruß und TiO_2 werden die von POTT und ROLLER (2003) angegebenen Werte von $1,85$ und $3,9 \text{ g/cm}^3$ verwendet, Tab. 2.1.
- Für das Schweißen von Aluminium wird die Dichte mit $2,5 \text{ g/cm}^3$ angenommen. Im Vergleich liegt die Dichte von Al und Mg bei $2,7$ und $1,7 \text{ g/cm}^3$, die von Al_2O_3 und MgO aber bei $3,4$ und $3,6 \text{ g/cm}^3$.
- Für das Schweißen von Stahl mit dem Laser mit der WIG-Methode und das Plasmaschneiden wird wegen des Fehlens leichtflüchtiger Elektrodenbestandteile mit 7 g/cm^3 annähernd die Dichte von Fe ($7,9 \text{ g/cm}^3$) eingesetzt.
- Für das Schweißen von Stahl mit umhüllten oder gefüllten Elektroden wird dagegen ein Wert von $3,5 \text{ g/cm}^3$ angenommen, da dort nur geringe Mengen Fe und stattdessen vorwiegend Bestandteile der Elektrode wie Si ($2,3 \text{ g/cm}^3$) und TiO_2 (etwa 4 g/cm^3) im Schweißrauch enthalten sind.

Die zwischenzeitlich für Schweißrauche ausgewerteten Elementspektren lassen allerdings bei den wenigen vorliegenden Messungen beim WIG-Schweißen und Plasmaschneiden von Stahl aufgrund der konkreten Gegebenheiten wie verzinkten Blechen, Eintrag von Nachbararbeitsplätzen und Bearbeitung unterschiedlicher Werkstoffe neben Fe stets auch weitere Elemente erkennen, die zumindest an diesen Arbeitsplätzen auch Teilchen geringerer Dichte erwarten lassen, Abb. 3.33 und 3.35.

Der Volumenanteil an dem Parameter X und damit an der tumor erzeugenden Wirkung sinkt von 91,7 % für das Autogenschweißen von Baustahl auf 31,7 % für Dieselruß, 16 % für das Plasmaschneiden und 0,7 % für das oberflächenbehandelte TiO_2 ab. Entsprechend sollte die gesamte tumor erzeugende Wirksamkeit vom 1,1fachen auf das 145fache des für grobe Stäube ohne einen wesentlichen Beitrag der A+A erwarteten Risikos liegen. Auch hier sollte beim WIG-Schweißen die Möglichkeit der unzureichenden Erfassung der bei direkter Präparation beobachteten kontrastschwachen freien PT beachtet werden. Hervorzuheben ist außerdem, dass durch die definierte Ultraschallbehandlung in wässriger Suspension insbesondere auch die bei neu entwickelten Nanoprodukten gezielt herbeigeführten Unterschiede im Agglomerationsverhalten erfasst werden. Angesichts der Zukunftschancen, die solchen Produkten eingeräumt werden, sollte diese Information besonderes Interesse finden. Allerdings ist anzustreben, die im Vergleich zu den A+A- und PT-Konzentrationen der GBS aus dem 19-Stäubeversuch bei diesen neuen Materialien erforderliche Extrapolation des Wertebereiches durch weitere Experimente abzusichern.

Elektronenmikroskopische Messungen am Arbeitsplatz, die in Anlehnung an die Abbildungen 4.8 und 4.9 zur Bewertung der angetroffenen Aerosole dienen, können wegen des hohen Messaufwandes allerdings nur exemplarisch erfolgen. Um eine bessere Praktikabilität zu erreichen, sollte allerdings versucht werden, die aufwendige Elektronenmikroskopie durch weniger arbeitsintensive Methoden, wie die Laser rückstreuung oder Messungen mit der Scheibenzentrifuge, zu ersetzen. An den bereits elektronenmikroskopisch vermessenen Proben des 19-Stäube-Experimentes könnte dann einerseits geprüft werden, ob die Zahl und die Größe der nach Ultraschallbehandlung in wässriger Suspension enthaltenen A+A mit diesen Methoden abgeschätzt werden kann und andererseits ob die gewonnenen Parameter auch unmittelbar im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen die Konstruktion eines kombinierten Expositionsparameters erlauben, der für die Vorhersage des Tumorrisikos geeignet ist. Erste Versuche hierzu wurden mit einer CPS-Scheibenzentrifuge an Suspensionen der 16 GBS bei der Firma Oriol in Darmstadt zusammen mit Herrn Wittmer durchgeführt.

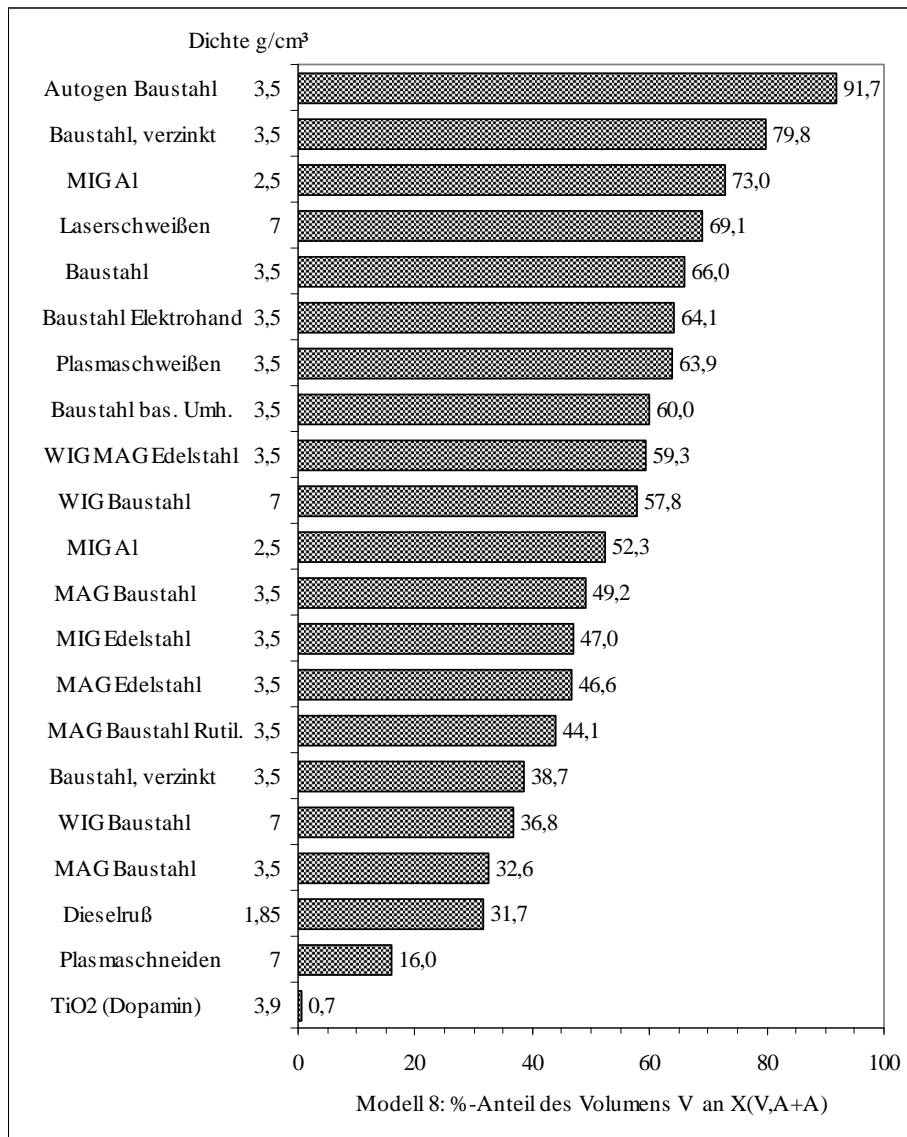


Abb. 4.9 Anteil des Volumens an dem Expositionsparameter X (V, A+A), der aus der nichtlinearen Regression resultiert (Tab. 3.5, Modell 8). Anwendung für die bei den Arbeitsplatzmessungen gewonnenen E-Staubproben sowie für eine Suspension, die oberflächenbehandeltes TiO₂ einer Partikelgröße von 5,5 nm enthält.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

5.1 Die Reanalyse des 19-Stäubeversuchs

5.1.1 Grundlagen

Fragestellung

Für Nanoteilchen wird nach den Empfehlungen der DFG und einiger Messinstitute die Anzahlkonzentration mit einem Diffusionsäquivalentdurchmesser < 200 nm in der Luft bestimmt. Dies ist angesichts des noch unzureichenden Kenntnisstandes eine vorläufige Konvention zur Gewährleistung einer einheitlichen Vorgehensweise. Ähnlich wie die Messung kanzerogener Fasern nach der WHO-Definition bedarf sie dringend einer Überprüfung durch eine über die Empfehlung hinausgehende umfassende Charakterisierung der Aerosole und durch Wirkungsuntersuchungen.

Zur Erkenntnissituation

Messungen der Form und der Größe der Teilchen im Aerosol und der Massenkonzentrationen der A-, T- und E-Fraktion sind die Grundlage für die Beschreibung des Eindringens und der Abscheidung von Teilchen im Atemtrakt. Hierbei kann jedoch nicht zwischen kompakten Teilchen und A+A gleicher Größe unterschieden werden, die aus ultrafeinen PT zusammengesetzt sind. Nach der Abscheidung aus dem Luftstrom etwa im Alveolarbereich hängt die biologische Wirksamkeit aber entscheidend von ihrer Löslichkeit in den Lungenflüssigkeiten und im Falle der Zusammenlagerung biobeständiger Teilchen von der Möglichkeit der Desagglomeration und der Freisetzung von Partikeln (PT oder Aggregate) mit einem Durchmesser $D < 100$ nm ab. Nach der Deposition kommen grobe Teilchen insbesondere durch ihr Volumen zur Wirkung, welches die Clearance durch die Makrophagen beeinträchtigt. Bei kleineren Teilchen treten zusätzlich die Oberflächeneigenschaften einschließlich der meist eng mit der Zusammensetzung aus den PT verknüpften spezifischen Oberfläche und die Teilchenzahl in den Vordergrund. Dabei liegt es nahe, dass die Wirkung von in der Atemluft befindlichen Teilchen durch die Kombination sämtlicher Parameter beschrieben werden muss, welche die wirkungsrelevanten Prozesse beeinflussen, da ja sämtliche charakteristische Eigenschaften wie Masse, Volumen, spezifische Oberfläche, Größe und Anzahl nebeneinander zur Wirkung kommen.

Das Beispiel der tumorerzeugenden Wirksamkeit von Fasern

Als gut untersuchtes Beispiel kann die tumorerzeugende Wirksamkeit von beständigen Fasern kritischer Abmessungen gesehen werden. Offenbar kommt es zu einer besonderen Wirksamkeit, wenn sich die eingeatmeten WHO-Fasern wie bei Chrysotil in der Lunge durch Längsspaltung in zahlreiche dünnere Fasern aufspalten können, da sie aus Elementarfibrillen zusammengesetzt sind. Gleichzeitig ist es der Anteil langer Fasern, der wegen der Beeinträchtigung der Phagozytose zur verstärkten Störung der Clearance und Entzündung führt.

Die Wahl der Präparationsmethode

Der Versuch, diese Desagglomeration invitro z. B. durch die Einwirkung von Surfactant-Komponenten oder von Ultraschall vorherzusagen, kann stets angezweifelt werden. Eine Validierung kann aber durch Anwendung in Wirkungsuntersuchungen möglichst unterschiedlicher Wirkungsparameter erfolgen. Hierbei kann auch einem

Expositionsparameter der Vorzug gegeben werden, der aus einem unphysiologischen Invitro-Prozess wie der Behandlung mit Ultraschall gewonnen wurde, oder einem in unphysiologischem Milieu im Vakuum gemessenen Parameter wie der BET-Oberfläche. Voraussetzung ist, dass die damit erzielte Charakterisierung der Proben eine Korrelation mit der Wirkung eher erkennen lässt als ein zum Scheitern verurteilter Versuch, die komplexen in Vivo-Bedingungen „physiologisch“ z. B. mit einem Surrogat für das Surfactant zu simulieren.

5.1.2 Experimentelle Basis der Suche nach dem richtigen Expositionsmaß

Der 19-Stäubeversuch von POTT und ROLLER

Für die Suche nach dem richtigen Expositionsmaß standen die in den 19-Stäubeversuchen von POTT und ROLLER verabreichten Proben zur Verfügung. Hierbei erfolgte die elektronenmikroskopische Reanalyse von 16 feinen und ultrafeinen "granulären biobeständigen Stäuben ohne wesentliche spezifische Toxizität" (GBS), die an der Ratte in diesem Versuch auf ihre Kanzerogenität getestet worden waren (POTT und ROLLER, 2003, 2005). Als Wirkungsdaten dienten die nach intratrachealer Instillation bei den Ratten für diese 16 GBS in 37 Dosisgruppen aufgrund der makroskopischen und der histologischen Diagnose veröffentlichten Tumorziffern.

Präparation und TEM-Auswertung

Alle 16 GBS wurden ebenso wie die anderen Materialproben bei Ultraschalleinwirkung im Bad (0,2 W/ml über 1 h) bei einer Konzentration $\leq 1 \mu\text{g/ml}$ in eine wässrige Suspension überführt. Für die Dispersion wurde ebenso wie bei der Verabreichung im Tierexperiment Tween 80 zugesetzt. Zum Vergleich wurden die 4 ultrafeinen GBS-UF, sowie Dieselruß in einer weiteren Präparation, zusätzlich mit einem Ultraschallstab (20 min, $> 1 \text{ Watt/ml}$) behandelt. Aus der Suspension wurden dann Kernporenfilter (0,2 μm Porenweite) beaufschlagt und Transmissionspräparate für die Analyse hergestellt. Versuchsweise wurden Suspensionen auch ohne Ultraschalleinwirkung in destilliertem Wasser, das mit der Surfactant-Komponente DPPC versetzt war, erzeugt. Wegen Schwierigkeiten bei der Filtration wurden alternativ auch Tropfen der Suspension auf mit Kohlefilm versehene TEM-Netzchen aufgebracht, die nach Verdunsten der Flüssigkeit untersucht werden konnten. Die TEM-Auswertung erfolgte mit dem auch bei Arbeitsplatzmessungen eingesetzten standardisierten Verfahren bei 40.000facher Vergrößerung.

Statistische Auswertung

Auch das Konzept der Suche nach wirkungsrelevanten Expositionsparametern orientierte sich an dem Beispiel elektronenmikroskopischer Untersuchungen zur mesotheliom erzeugenden Wirksamkeit biobeständiger Fasern in Abhängigkeit von Länge und Durchmesser. Als Parameter der GBS-Exposition wurden von POTT und ROLLER (2003) die applizierte Masse, die Dichte, die spezifische Oberfläche (BET) und der mittlere Durchmesser übernommen. Hieraus wurde dann das in der Lunge retinierte Volumen (V), die retinierte Oberfläche (O) und die drei Größenklassen der GBS "UF, F-Klein, F-Groß" abgeleitet. Aus unserer Reanalyse ergab sich zusätzlich die Anzahl der A+A und der PT je mg und aus dieser die Zahl der in die Lunge instillierten und retinierten A+A und PT. Als Wirkungsparameter diente die Tumorziffer TuH und deren „Logit“ $Y = \ln(\text{TuH}/(1-\text{TuH}))$. Die Regressionsanalyse erfolgte mit SPSS. Gesucht wurde nach einer für die Beschreibung von Y optimalen Kombination X der

Expositionsparameter V, O, A+A und PT im Vergleich zu dem Modell von POTT und ROLLER, in dem V mit den 3 Größenklassen verknüpft ist.

5.1.3 Ergebnisse der Elektronenmikroskopie an den 16 GBS

Vergleich der Ultraschallbehandlung mit Bad und Stab

Von den Proben des 19-Stäubeversuchs wurden zunächst nur die 4 als „ultrafein“ klassierten GBS sowie zusätzlich Dieselruß untersucht. Die größte Anzahl der A+A ergab sich erwartungsgemäß durch Behandlung mit einem Ultraschallstab mit hoher Leistung (ca. 1 Watt/ml) bei hoher Verdünnung. Die Präparation ohne Ultraschallbehandlung nur mit DPPC war dagegen nicht erfolgreich.

Einer Übernahme der Präparation mit dem Stab stand allerdings entgegen, dass die Ultraschallbehandlung bei allen Arbeitsplatz- und Prüfstandmessungen sowohl des ersten als auch des zweiten Teils des Projektes nicht mit dem Stab, sondern nur in dem Bad (ca. 0,2 W/ml) erfolgt war. Daher wurden die Untersuchungen an den 5 GBS mit der bisher üblichen Präparation lediglich in dem Bad wiederholt. Zwischen den Ergebnissen beider Behandlungsmethoden ergab sich eine sehr enge Korrelation sowohl für die PT ($R^2 = 97\%$) als auch die A+A ($R^2 = 99\%$). Auch im Vergleich mit der Tumorfrequenz des Tierexperimentes wurde die Korrelation nicht entscheidend beeinflusst. So wurden für die Beziehung zwischen Tumorraten und Anzahl der applizierten A+A mit $R^2 = 66\%$ bei Präparation mit dem Stab und mit $R^2 = 58\%$ dem Bad annähernd gleiche Korrelationskoeffizienten beobachtet.

Untersuchungen der 16 GBS im Ultraschallbad

Alle 16 GBS wurden schließlich bei Ultraschalleinwirkung (0,2 W/ml über 1 h) in eine wässrige Suspension für die ultrafeinen Stäube und für die Ruße möglichst im Konzentrationsbereich $\leq 1 \mu\text{g/ml}$ überführt. Es wurden Konzentrationen der PT je mg zwischen 5×10^9 bei Magerkohle und $1,9 \times 10^{13}$ bei Al_2O_3 beobachtet. Die Zahl der PT je A+A reichte von 2,1 für Gasflammkohle bis 120 für Toner. Der anzahlgewichtete mittlere Primärteilchendurchmesser $D(\text{PT})$ lag zwischen 15,4 nm für Al-Silikat und 279 nm für ZrO_2 und der mittlere kugeläquivalente Durchmesser $D(\text{A+A})$ zwischen 52 nm für Toner und 570 nm für ZrO_2 .

Die Durchmesserangaben von POTT und ROLLER

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass die PT von Tonerstaub im Median Durchmesser $< 20 \text{ nm}$ besitzen und dass je mg fast ebenso viele A+A (mittlerer kugeläquivalenter Durchmesser 52 nm) und eine deutlich größere Zahl von PT angetroffen werden als bei Dieselruß. Für Tonerstaub war nach den Daten von POTT und ROLLER (2003) bei einem 70-mal größeren „mittleren Teilchendurchmesser“ von $3,5 \mu\text{m}$ die BET-Oberfläche mit nur $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich aller 19 Stäube am niedrigsten. Auch REM-Aufnahmen wiesen Tonerstäube als μm -große Partikel aus. Eine Einordnung als *große GBS-F* erschien damit als unstrittig. Eine Untersuchung des Widerspruchs zu unseren Beobachtungen zeigt, dass die Nanoteilchen zunächst in kompakten Hüllen enthalten sind und somit als μm -große Teilchen wahrgenommen werden. Bei Ultraschallbehandlung oder elektrischer Aufladung im Elektronenstrahl werden sie aus den Umhüllungen freigesetzt und als dominierende Komponente beobachtet.

Auch die Angabe eines „mittleren Teilchendurchmessers“ von 200 nm und die Klassierung als *kleine GBS-F* für Dieselruß wirft Fragen auf, da der Durchmesser für PT hier bei 31 nm und für A+A bei 120 µm liegt. Übereinstimmung besteht daher allenfalls mit dem *A+A-Durchmesser*. POTT und ROLLER bestätigen in ihrem Bericht, dass Dieselruß PT-Durchmesser zwischen 0,01 und 0,05 µm besitzt und beziehen die Klassierung stattdessen auf die A+A-Durchmesser. Demgegenüber wird für Furnaceruß aufgrund von Herstellerangabe (übereinstimmend mit unserer Beobachtung an den PT) ein „mittlerer Durchmesser“ von 14 nm und eine Zuordnung zu *GBS-UF* vorgenommen, obwohl hier bei Luftmessungen sogar verstärkt A+A-Durchmesser > 100 nm angetroffen werden. Damit ist erkennbar, dass die Durchmesserangaben von POTT und ROLLER nicht einheitlich definiert und nicht untereinander vergleichbar sind.

5.1.4 Die Suche nach dem wirkungsrelevanten Expositionsparameter

Übersicht

Bei der Suche nach dem am besten geeigneten wirkungsrelevanten Expositionsparameter wurden die vier Dosisparameter „Volumen, Oberfläche, Zahl der A+A und Zahl der PT“ in 12 Modellen sowohl einzeln als auch kombiniert zunächst an allen Versuchsgruppen im Vergleich mit der makroskopischen Diagnose und später auch bei der etwas reduzierten Zahl von Versuchsgruppen mit histologisch abgesicherten Diagnosen sowohl mit der nichtlinearen als auch mit der logistischen Regression untersucht, und zwar mit letzterer auch die von POTT und ROLLER propagierte Kombination aus Volumen und Durchmesser.

Auswertung nur für die Einzelparameter

Sämtliche Ergebnisse zeigen, dass weder mit dem Volumen noch mit der Oberfläche oder der Teilchenzahl (der A+A oder der PT) alleine eine zufriedenstellende Beschreibung der Tumorfrequenz gelingt. So liegt bei nichtlinearer Regression mit den mikroskopischen Befunden R^2 für diese Einzelparameter zwischen 0,12 für die Anzahl der PT und 0,40 für die Oberfläche. Dabei lassen die Streudiagramme der Tumorfrequenz in Abhängigkeit von jedem der 4 Expositionsparameter bei linearer Achseneinteilung für die Darstellung der Exposition in der Nähe des Nullpunktes stets eine breite Streuung der Messpunkte mit Tumorfrequenzen zwischen Null und > 80 % erkennen. Zu höheren Werten hin ergibt sich dagegen ein annähernd funktionaler Zusammenhang, der dann allerdings nur noch einen flachen Anstieg aufweist. Dieser nach POTT und ROLLER (2006) „unplausible“ annähernd stufenförmige Verlauf, der für jeden der vier Parameter bei dem Wert Null eine gegenüber der Kontrollgruppe deutlich erhöhte Häufigkeit von Tumoren erwarten lässt, ist für die Oberfläche und die Zahl der PT und der A+A stärker ausgeprägt als für das Volumen.

Kombinierte Expositionsparameter

Demgegenüber wird mit Modellen, die eine Kombination aus Volumen und Oberfläche enthalten, ein annähernd linear ansteigender Kurvenverlauf und gleichzeitig ein deutlicher Anstieg von R^2 bei nichtlinearer Regression auf bis zu $R^2 = 0,7$ erzielt. Im Vergleich dazu ergeben sich bei Kombination des Volumens mit der Zahl der applizierten A+A bzw. der A+A und der PT zusammengenommen die Werte $R^2 = 0,61$ und $R^2 = 0,62$. Dabei kann die bei Auswertung nur für die Einzelparameter beobachtete erhöhte Tumorratenrate ungleich Null trotz einer Exposition nahe Null leicht durch das gleichzeitige Wirken der anderen Parameter erklärt werden. So

kann sich trotz eines Volumens nahe bei Null aus der großen Anzahl und Oberfläche ultrafeiner Teilchen dennoch ein hohes Risiko ergeben und andererseits trotz niedriger Teilchenzahl aus einem großen deponierten Volumen grober Stäube.

Das Expositionsmaß von POTT und ROLLER

POTT und ROLLER (2006) propagieren letztendlich ebenfalls die nichtlineare Regression und als einziges Expositionsmaß die Kombination aus Volumen und Klasse der Teilchengröße. Auch für dieses Modell ergibt sich in Übereinstimmung mit der von uns überprüften Anwendung bei logistischer Regression mit $R^2 = 0,69$ eine hohe Varianz. Allerdings erfolgt die Einordnung in die Größenklassen nicht nach einheitlichen Kriterien. Außerdem wird zumindest innerhalb der Gruppe der GBS-UF das Tumorrisiko deutlich besser durch die Kombination mit der Oberfläche und den A+A beschrieben als durch das Volumen alleine.

5.1.5 Die Dosis-Häufigkeitsbeziehung

Volumenanteil an der Wirkung als Maß für substanzspezifische Unterschiede

Das Tumorrisiko je mg eines der 16 GBS kann für einen anschaulichen Vergleich auf den Volumenbeitrag eines groben Staubes mit vernachlässigbarer Wirkung von Oberfläche und Teilchenzahl bezogen werden. Der Anteil von V an dem Expositionsparameter $X(V, O)$ bzw. $X(V, A+A)$ ist dann 100 %. Für $X(V, O)$ reicht der %-Anteil des Volumenbeitrags von 7 % für Furnaceruß P90 bis zu 92 % für Tonerstaub. Demnach ist der Expositionsparameter X und damit der Wirkungsbeitrag für Furnaceruß bei Einbeziehung der Vorhersage aufgrund der spezifischen BET-Oberfläche 14-mal größer als die Vorhersage, die sich aus dem Volumenbeitrag alleine ergibt. Für $X(V, A+A)$ ergibt sich der niedrigste %-Anteil mit 6 % für Al_2O_3 und der höchste mit 99 % für Magerkohle. Demnach ist für Al_2O_3 der Wirkungsbeitrag 16,8-mal größer als aufgrund des Volumens vorhergesagt.

Einfluss der Wahl des Expositionsparameters

Die Wahl des Expositionsparameters bewirkt demnach gravierende Unterschiede im Verlauf der Dosis-Häufigkeitskurven. Dabei nimmt der Quotient aus Wirkung und Exposition für alle erprobten Modelle stets mit der Zunahme von X ab, ist also hyperlinear und damit gegenläufig zu der für einen Schwellenwert charakteristischen Hockeystick-Kurve. So ergibt sich bei dem Wert $X = 1 \mu\text{l/Lunge}$, der für grobe Stäube der Wirkung eines retinierten Volumens von $1 \mu\text{l/Lunge}$ entspricht, jeweils die größte Tumorfrequenz je μl , und zwar

- für $X(V)$ 24,75 %/ μl ,
- für $X(V, A+A)$ 6,44 %/ μl und
- für $X(V, O)$ 3,02 %/ μl .

Demnach wird für das Modell $X(V, O)$, das die Daten am besten beschreibt, bei Deposition sowohl von $1 \mu\text{l/Lunge}$ annähernd eine Tumorfrequenz von 3 % je μl erwartet. Dieser Wert kann bei ultrafeinen GBS aufgrund des Beitrags der Oberfläche O bis zum 14fachen (= 42 %) zunehmen. Im Vergleich dazu werden von POTT und ROLLER Tumorfrequenzen von

- 4,6 % je $\mu\text{l/g}$ Kontrolllunge für große GBS-F,
- 9,6 % je $\mu\text{l/g}$ Kontrolllunge für kleine GBS-F und
- 25,9 % je $\mu\text{l/g}$ Kontrolllunge für GBS-UF

entsprechend einem Verhältnis von 1:2, 2:5, 6 zwischen diesen drei Fraktionen ermittelt. Da 1 µl/g Kontrolllunge etwa 1,5 µl/Lunge entspricht, stimmt das Ergebnis für große GBS-F mit dem oben genannten Wert für X(V, O) gut überein, während das Modell X(V, A+A) höhere Risiken vorhersagt. Insbesondere in der Gruppe der GBS-UF ergeben sich außerdem im Vergleich zu der Pauschalangabe erheblich höhere Maximalwerte. So resultiert für Furnaceruß mit dem vom tatsächlich applizierten Volumen am wenigsten beeinflussten Modell X(V, O) ein Risiko von

- $3,02 \text{ } \mu\text{l/g} * 14 = 42 \text{ } \mu\text{l/g} \cong 63 \text{ } \mu\text{l/g}$ Kontrolllunge.

Schwellenwertdiskussion MORFELD et al.

Angesichts des hyperlinearen Kurvenverlaufs mit $R^2 = 0,7$ bei der stoffübergreifenden Auswertung der 16 Stäube ist es bemerkenswert, dass an einer Teilmenge dieser Daten (für Diesel-, Flamm- und Furnaceruß) von MORFELD et al. (2006) ein Dosis-schwellenwert ausgerechnet für das Dosismaß „Masse“ ermittelt wurde. Als Expositionsparameter wurden an diesem eingeschränkten Datensatz das Volumen, die Oberfläche und die Masse überprüft, und zwar nur einzeln, aber nicht in Kombination. Dabei lassen die Streudiagramme zwischen jedem der 3 Einzelparameter und der Tumorfrequenz, die jeweils nur wenige Messpunkte enthalten, die in Anlehnung an POTT und ROLLER nach dem Durchmesser in die Kategorien „low“ und „high“ eingeteilt werden, nur eine völlig unzureichende Korrelation erkennen.

5.2 Die Arbeitsplatzmessungen

5.2.1 Zielsetzung

Ziel der Arbeitsplatzmessungen ist es, die Massenkonzentrationen des E-Staubes (bzw. des A-, T- und E-Staubes mit dem Respicon) und die Teilchenkonzentrationen mit dem CPC so zu gewinnen, dass sie für die Exposition des Beschäftigten als möglichst repräsentativ gelten kann. Außerdem sollen diese mit den elektronenmikroskopischen Auswertungen an gleichzeitig beaufschlagten Filtern verglichen werden. Bei dieser TEM-Auswertung wird schließlich die Vergleichbarkeit mit der für die Reanalyse des 19-Stäubeversuchs verwendeten Methode angestrebt.

5.2.2 Probenahme und registrierende Messung

Konzept der Probenahme

Aufgabe der Messungen war es, arbeitsplatztypische Expositionen sowohl mit dem CPC als auch mit dem Respicon und durch Probenahmen auf Kernporenfiltern vergleichbar nebeneinander zu erfassen. Zur Gewährleistung eines Bezuges auch zur persönlichen Exposition wurde die E-Staubprobenahme auf Kernporenfiltern zweifach durchgeführt, und zwar einerseits stationär zusammen mit den anderen Messgeräten und andererseits personenbezogen am Beschäftigten. Diese E-Staubprobenahmen erfolgten über jeweils ca. eine Stunde auf Kernporenfiltern und dienten zunächst der Bestimmung der Massenkonzentration. Sie konnten aber auch elektronenmikroskopisch – wegen der starken Filterbelegung im Allgemeinen allerdings nur nach indirekter Präparation – ausgewertet werden. Weitere Kurzzeitprobenahmen über 1 bis 2 Minuten mit offenem Filterhalter wurden personenbezogen oder ebenfalls am Ort der stationären Probenahme vorgenommen. Sie konnten im TEM auch nach direkter Präparation ausgewertet werden. Zur Begleitung ortsveränderlicher

Arbeiten wurde das CPC zusammen mit einem Verdüner, dem Respicon und dem E-Staubsammler auf einem kleinen Messwagen platziert. Dabei waren alle Probenkopfe unmittelbar beieinander an ein bewegliches Gestänge montiert, das möglichst nahe bei dem Beschäftigten positioniert werden sollte.

Registrierende Messung der Massen- und der Anzahlkonzentration

Das Respicon TM der Firma Helmut Hund GmbH Wetzlar erlaubt es, die Massenkonzentration des E-, des T- und des A-Staubes aus der Beaufschlagung dreier Teflonfilter zu bestimmen und während dieser Probenahme durch Streulichtmessungen auch die Konzentrationsverläufe dieser 3 Fraktionen zu registrieren. Die Streulichtmessungen können anhand der Beaufschlagung der Filter kalibriert werden.

Der Kondensationskernzähler (CPI) Modell 3007 der Firma TSI erlaubt es, 1 bis ca. 500.000 Teilchen/ml, sowohl fest als auch flüssig, in einem Größenbereich von 0,01 bis $> 1 \mu\text{m}$ zu registrieren. Da am Arbeitsplatz weit höhere Konzentrationen auftreten können, ist in der Regel ein Verdüner erforderlich (dynamisches Verdünnungssystem DDS 560 der Topas GmbH, Dresden). Zwar erfasst der Kondensationskernzähler auch Teilchen $D \geq 100 \text{ nm}$, bei nebeneinander bestimmten Massen- und Teilchenkonzentrationen und bei bekannter Dichte kann jedoch der massengewichtete mittlere Teilchendurchmesser (MGM) bestimmt und damit auch der numerische Anteil ultrafeiner Teilchen $D < 100 \text{ nm}$ abgeschätzt werden.

5.2.3 Präparation und Auswertung

Gravimetrie und Präparation

Die Wägungen beaufschlagter und unbeaufschlagter Filter erfolgten zusammen mit Referenzfiltern. Für die TEM-Auswertung wurde dann bei direkter Präparation das unmittelbar durch die Luftprobenahme beaufschlagte Filter bzw. bei indirekter Präparation ein aus der Suspension der abgespülten Luftprobe nach Ultraschallbehandlung beaufschlagtes Kernporenfilter mit Kohle bedampft. Ein Stanzling aus dem Filter wurde auf ein TEM-Netz montiert und das Filtermaterial wurde mit Chloroformdampf aufgelöst. In Einzelfällen wurden auch mit Kohlefilm versehene TEM-Netzchen durch Diffusionsabscheidung „direkt“ beaufschlagt oder „indirekt“ aus der wässrigen Suspension mit einem Tropfen aus einer Mikropipette.

Auswertung im Elektronenmikroskop

Die standardisierte Auswertung erfolgte im Allgemeinen bei 40.000facher Vergrößerung im TEM für jeweils bis zu 25 Gesichtsfelder. Hierbei werden in einer Urliste die in jedem A+A enthaltenen PT in eine von 7 Größenklassen eingeordnet. Ein einzelnes PT wird hierbei als „Ein-Teilchen-A+A“ dokumentiert. Mit den Angaben dieser Urliste wird in einem Excel-Formular u. a. die Massenkonzentration, die A+A- und PT-Konzentration sowie der mittlere PT-Durchmesser und die Größe der A+A bestimmt.

5.2.4 Schweißerarbeitsplätze

Mittlere E-Staubmassen und CPC-Teilchenkonzentration

Mit den E-Staub-Köpfen werden personenbezogen und stationär bei 40 Messungen in 20 Arbeitsbereichen im Mittel niedrige bis mittlere *E-Staubmassenkonzentrationen* für das Laser-, das Autogen- und das WIG-Schweißen (0,4, 1,6 und $3,9 \text{ mg/m}^3$) sowie für das MIG-Löten und das Plasmaschneiden ($1,9$ und $1,8 \text{ mg/m}^3$) beobachtet.

Höhere Werte ergeben sich für das EH-Schweißen ohne Absaugung ($8,0 \text{ mg/m}^3$) sowie das MIG- und MAG-Schweißen von Bau- und Edelstahl ($5,1 \text{ mg/m}^3$) und Al ($7,0 \text{ mg/m}^3$). Hohe *Teilchenkonzentrationen* werden beim Plasmaschneiden ($561.000 \text{ Teilchen/ml}$) sowie beim EH-, MIG- und MAG-Schweißen von Stählen und Aluminium (314.000 , 324.000 und $269.000 \text{ Teilchen/ml}$) und auch beim WIG-Schweißen ($254.000 \text{ Teilchen/ml}$) beobachtet. Niedrigere Werte ergeben sich beim Autogenschweißen ($197.000 \text{ Teilchen/ml}$) sowie beim MIG-Löten und Laserschweißen (73.000 bzw. $20.000 \text{ Teilchen/ml}$). Je mg E-Staub resultieren die höchsten Teilchenkonzentrationen für das Plasmaschneiden sowie das Autogen- und das WIG-Schweißen. Streudiagramme von nebeneinander halbstationär oder personenbezogen gewonnenen E-Staubmassenkonzentrationen sowie dieser Massenkonzentrationen mit den Teilchenkonzentrationen zeigen mit Korrelationskoeffizienten zwischen $0,07$ und $0,33$ keine oder nur eine sehr geringe Korrelation. Der Vergleich einerseits nur zwischen den nebeneinander am gleichen Ort durchgeführten „halbstationären“ Probenahmen und andererseits zwischen diesen „halbstationären“ und den „personenbezogenen“ Probenahmen für den E-Staub führt dabei nicht zu einem merklichen Unterschied.

Elektronenmikroskopie im Vergleich zur CPC-Teilchenkonzentration

Für die PT-Konzentration im Vergleich sowohl mit der A+A-Konzentration als auch der CPC-Teilchenkonzentration zeigt sich mit Medianwerten der Verhältnisse von $60:1$ bzw. $69:1$ bei direkter und $21:1$ bzw. $6,0:1$ bei indirekter Präparation der erwartete Unterschied. Auch hier wird im Vergleich zur CPC-Teilchenkonzentration stets das Fehlen einer Korrelation registriert ($R^2 < 1 \%$). Eine gute Korrelation zeigt sich aber beim Vergleich zwischen den bei direkter oder indirekter Präparation am selben Filter gewonnenen PT- und A+A-Konzentrationen ($R^2 = 84 \%$ und $R^2 = 87 \%$). Offenbar besteht selbst bei der halbstationären Messung am selben Ort eine massive Störung durch die Bedingungen der Probenahme und das Agglomerationsverhalten im Nahbereich der Schweißrauchentstehung. Es verwundert daher nicht, dass die von RÖDELSPERGER et al. (2003) aus standardisierten Prüfstandversuchen in einem Strömungskanal bei einem definierten Abstand von der Quelle berichteten systematischen Unterschiede zwischen der Konzentration der A+A bei direkter und indirekter Präparation und der CPC-Teilchenkonzentration nicht bestätigt werden. Einige der beim MIG- und MAG-Schweißen von Bau- und Edelstahl beaufschlagten Filter zeigen aber den aufgrund des Zerfalls der A+A in wässriger Suspension erwarteten Anstieg der A+A- im Vergleich zur CPC-Teilchenkonzentration auf bis zu $57:1$. Auch führt die indirekte im Vergleich zur direkten Präparation fast durchgängig zu kleineren A+A-Durchmessern. Der Zerfall der A+A in wässriger Suspension tritt demnach zwar auf, wird aber durch die unzureichende Vergleichbarkeit der Probenahmen maskiert. In Übereinstimmung mit den hohen CPC-Teilchenkonzentrationen je mg E-Staub werden beim WIG-Schweißen bei direkter Präparation auch die höchsten Anteile von PT in kleinen A+A mit einem kugeläquivalenten Durchmesser $< 100 \text{ nm}$ beobachtet und ebenso wie beim WIG-Löten auch bei indirekter Präparation. Speziell beim WIG-Schweißen werden diese Rauche aber oft nur mit niedriger Massenkonzentration freigesetzt.

Registrierende Messung der Teilchenkonzentration

Die mit dem CPC am Arbeitsplatz gemessene Teilchenkonzentration kann während der Schweiß- und Schneidarbeiten ausgehend von einer Untergrundkonzentration von z. B. $30.000 \text{ Teilchen/ml}$ um mehr als 2 Größenordnungen auf Spitzenkonzentra-

tionen oberhalb von 10.000.000 Teilchen/m³ ansteigen. Die gleichzeitige Hintergrundmessung mit einem 2. Gerät ergibt zwar außerhalb der Arbeitsprozesse ähnlich hohe Untergrundkonzentrationen, während der Arbeiten werden aber abhängig vom Abstand des Aufstellungsortes von der Quelle und der Güte der Absaugung entweder gar keine oder weitaus geringere Anstiege der Konzentration beobachtet.

Vergleich mit registrierenden Messung der E-, T- und A-Staubmassenkonzentration

Nur während der unmittelbar beim Schneiden oder Schweißen durch frisch erzeugten Schweißrauch auftretenden E-Staubkonzentrationsspitzen werden vergleichbar steile Anstiege sowohl der Teilchen- als auch der A-Staubmassenkonzentration beobachtet. Außerhalb der Schneidprozesse brechen diese Spitzen insbesondere für die Anzahl- und die A-Staubkonzentration gleichermaßen abrupt innerhalb von Sekunden zusammen. Als Ursache wird die schnelle Agglomeration freier Primärteilchen zu größeren A+A bzw. die Zusammenlagerung von A-Staub zu T- und E-Staub angesehen. Demgegenüber wird für den E-Staub und zum Teil auch für Hintergrundmessungen der Teilchenkonzentration außerhalb der Spitzen ein relativ langsamer annähernd exponentieller Abfall mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung von einer Minute beobachtet, der nicht aus der Agglomeration, sondern aus Luftwechsel und Abscheidung resultiert.

Feinste PT beim WIG-Schweißen

TEM-Aufnahmen von beim WIG-Schweißen nach Kurzzeitprobenahmen beaufschlagten Filtern zeigen bei direkter Präparation neben den kontrastreichen auch besonders feine kontrastschwache Strukturen, die auf Referenzfiltern fehlen. So sind zahlreiche einzelne Primärteilchen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm erkennbar, die zum Teil bei der standardisierten TEM-Analyse nicht berücksichtigt wurden. Ihre Einbeziehung in das Ergebnis der standardisierten TEM-Analyse führt zu einer um mehr als den Faktor 10 größere Konzentration von etwa 10.000.000 A+A je ml, die meist aus freien PT bestehen. Dieser bei einer Probenahmedauer von 1 min gewonnene Wert entspricht etwa der mit dem CPC beobachteten Spitzenkonzentration.

Elementzusammensetzung

Beim Vergleich zwischen den Schweißrauchen und den zugeordneten Drähten fällt auf, dass in den Drähten, anders als in den Schweißrauchen, stets das jeweils bearbeitete Grundmaterial Al oder Fe, letzteres in einigen Drähten zusammen mit Kupfer, dominiert. In den Schweißrauchen sind dagegen zusätzlich auch Elemente wie Si, Ti oder Cr und Ni angereichert, die in den Drähten allenfalls als Nebenkomponenten festzustellen sind. Beim Plasmaschneiden wird ebenso wie beim WIG-Schweißen ein fehlender bzw. nur geringer Einfluss des Schweißdrahtes auf die Zusammensetzung des Schweißrauches erwartet. Jedoch lassen auch die Spektren dieser Rauche im Vergleich zu den Spektren der Werkstücke eine Anreicherung der Nebenkomponenten und Reaktionsprodukte gegenüber den Grundwerkstoffen erkennen. Besonders auffällig ist das Auftreten von Zinkoxidnadeln beim Bearbeiten verzinkter Stahlbleche.

5.2.5 Rauche beim Weich- und Hartlöten von Kupfer

Weichlöten

Die an einem Arbeitsplatz registrierten Massenkonzentrationen liegen im Bereich der Nachweisgrenze der Wägemethode. Die CPC-Konzentration von 59.000 Teilchen/ml

steht elektronenmikroskopisch A+A- und PT-Konzentrationen von jeweils 37.000/ml resultierend bei direkter Präparation aus einer Belegung aus wenigen freien PT gegenüber. In der Rauchfahne einer Lötstation findet sich bei einer E-Staubkonzentration von 2 mg/m^3 eine Anzahlkonzentration von im Mittel 256.000 Teilchen/ml. Dabei handelt es sich nach den Ergebnissen der Elektronenmikroskopie fast ausschließlich um Löttröpfchen aus organischem Material. Es ergeben sich Hinweise, dass diese durch die Zusammenlagerung nanoskaliger Tröpfchen entstehen.

Die registrierenden Messungen zeigen während des Schmelzens von Lötzinn Konzentrationsspitzen, in denen wie beim Schweißen A-, T- und E-Staubkonzentration gleich groß sind. In den Lötphasen kommt es zu einem kontinuierlichen exponentiellen Abfall der E-Staubmassenkonzentration. Darüber hinaus wird für den A- und T-Staub ein abrupter Rückgang der Konzentration durch Zusammenlagerung sichtbar. Demgegenüber verläuft die CPC-Teilchenkonzentration relativ kontinuierlich. Es kann daher erwartet werden, dass auch in den Pausen von der verzinnnten Lötkolbenspitze noch Löttrauche mit nanoskaligen Löttröpfchen freigesetzt werden.

Hartlöten

Beim Hartlöten zeigen sich überraschend hohe Messwerte. Einer E-Staubkonzentration von ca. 8 mg/m^3 steht eine Anzahlkonzentration von im Mittel 6.000.000 CPC-Teilchen/ml gegenüber. Im Elektronenmikroskop ergeben sich gleichermaßen 780.000 A+A und PT je ml. Erneut bestehen demnach die A+A ausschließlich aus freien PT. Die registrierende Messung zeigt einen kontinuierlichen Anstieg sowohl der Massen- als auch der Teilchenkonzentration, der wohl auch durch eine Änderung des Abstands der Probenahme von der Emissionsquelle beeinflusst wird. Außerdem zeigt sich, dass die Anzahlkonzentration deutlich zu niedrig registriert wurde. Die Einstellung des Verdünners musste nämlich aufgrund von klaren Hinweisen auf Messbereichsüberschreitungen mehrfach hochgeschaltet werden.

Außergewöhnlich ist bei der ersten Sichtung auch die geringe Teilchenbelegung der Filter im Elektronenmikroskop und im Respicon der große Unterschied zwischen den Mittelwerten der Streulichtsignale bei Standardkalibrierung und der tatsächlichen Massebelegung der Filter mit A-, T- und E-Staub. Allerdings lässt die Elektronenmikroskopie Hinweise auf einzelne besonders große und massereiche Partikel und auf an der Filteroberfläche zerlaufende Tröpfchen erkennen. Wie beim WIG-Schweißen werden jedoch auch hier besonders kleine kontrastschwache freie Primärteilchen beobachtet, deren Einbeziehung in die standardisierte Auswertung die A+A-Konzentration etwa um eine Größenordnung erhöhen und damit in die Nähe der mit dem CPC registrierten Teilchenkonzentration rücken würde.

5.2.6 Dieselruß am Arbeitsplatz und in der Umwelt

Bedeutung für die Wirkungsdiskussion

Die Partikelbelastung der Außenluft, insbesondere aus Verbrennungsprozessen, wird aufgrund von epidemiologischen Erkenntnissen als Ursache einer erhöhten Mortalität der Gesamtbevölkerung gesehen. Zum Schutz der Bevölkerung wird daher der „Feinstaub (PM10)“ z. B. mit kostenträchtigen Verkehrslenkungsmaßnahmen reguliert. Aus diesem Grund ist die Charakterisierung von ultrafeinen Dieselruß-Aerosolen von besonderem Interesse. Dabei kann anhand der hier eingesetzten Messgeräte ein Vergleich zwischen dem mit der T-Fraktion des Respicon übereinstimmenden

„Feinstaub (PM10)“ und der mit der Dieselrußfreisetzung und ihrer Wirkung besonders eng korrelierten Teilchenkonzentration erfolgen.

Bestimmung der A-, T- und E-Staubmassenkonzentration

Für die E-Staubmassenkonzentration werden bei Außenluftmessungen zwischen 80 und 430 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und in Kfz-Werkstätten zwischen 90 und 219 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ beobachtet sowie 1,07 und 1,28 mg/m^3 bei zwei Messungen in einer Tunnelbaustelle. Dabei macht der Anteil des nach Abschnitt 1 als „Feinstaub (PM10)“ regulierten T-Staubes stets mehr als die Hälfte der E-Staubmasse aus.

Bei den Dieselrußmessungen mit dem Respicon werden für den mittleren Tyndallometerausschlag der A-, T- und E-Fraktion bei Kalibrierung anhand der Filterbeaufschlagung Konzentrationswerte gewonnen, die anders als für Schweiß- und Lötrauche oder Zigarettenrauch keine systematischen Abweichungen von der Standardkalibrierung aufweisen. Wohl aber zeigen sie aufgrund der Filterbelegung im Bereich der Nachweisgrenze eine starke Streuung. Für die Massenkonzentrationen im Tunnelbau ergeben sich die Filterbelegungen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze und es besteht eine gute Übereinstimmung. Allerdings ist hier die Partikelbelastung nicht nur durch Dieselruß, sondern verstärkt auch durch Mineralpartikel gegeben.

CPC-Teilchenkonzentration

Registrierende CPC-Messungen der Teilchenkonzentrationen stehen von Innenraum- und Außenluftmessungen, an einem Hubschrauberlandeplatz und bei Dieselrußexposition am Arbeitsplatz zur Verfügung. Sowohl der Vergleich der stationären Messungen als auch der Übergang zwischen innen und außen bei den Rundgängen lässt wie erwartet einen Rückgang der Exposition im Gebäudeinneren erkennen. Innenraumkonzentrationen werden zwischen 2046 T/cm^3 für eine der Messungen an einem Kopierer und 10.000 T/cm^3 in einem Labor während allgemeiner Arbeiten angetroffen. Bei Rundgängen im Freien ergeben sich Mittelwerte von 17.000 und 29.000 T/cm^3 und in einer Unterführung zwischen 33.000 und 69.000 T/cm^3 . Spitzenkonzentrationen konnten bei Anfahrten von Autokolonnen, aber auch durch Kleinkrafträder und für einen Rasenmäher bis zu etwa 400.000 T/cm^3 erreichen und damit bereits die Obergrenze des ohne Verdünnung zulässigen Messbereiches überschreiten. Ein Mittelwert von 88.000 T/cm^3 wurde bei Autobahnfahrten am Seitenfenster registriert. Insbesondere beim Überholen von bergauf fahrenden Lastwagen wurde die Messbereichsobergrenze von 400.000 T/cm^3 mehrfach überschritten. Bei langsamer Fahrt in Staus gingen dagegen die Werte trotz der weit geringeren Abstände zwischen den Fahrzeugen meist deutlich zurück. Im öffentlichen Nahverkehr wurden in einem Regionalzug und einer U-Bahn nur ca. 6000, in einem Bus auf einer belasteten Ausfallstraße aber 30.000 T/cm^3 , zum Teil mit hohen Spitzenwerten während der Tür-Öffnung, registriert. Ein epidemiologischer Befund, wonach die Verwendung öffentlicher Verkehrsmittel das Herzinfarkttrisiko erhöhen würde, kann daher nicht pauschal auf die Teilchenbelastung im Nahverkehr zurückgeführt werden.

Vergleich mit der Elektronenmikroskopie

Einzelne elektronenmikroskopische Auswertungen an mit Dieselruß beaufschlagten Filtern können mit zuordenbaren Teilchenkonzentrationen von CPC-Messungen verglichen werden. Die Anzahlkonzentration der A+A/ml beträgt bei den Außenluftmessungen unter der Brücke sowohl im August als auch im Dezember mit 2.500 bzw. 6.700 A+A/ml jeweils nur 1/10 der mit dem CPC gewonnenen Teilchenkonzentrationen.

nen von 24.500 bzw. 69.000 T/ml. Außerdem werden bei insgesamt 6 CPC-Messungen an diesem Ort stets zwischen 33.000 und 69.000 T/ml registriert. Aufgrund dieses Unterschiedes und der Hinweise aus den Konzentrationsverläufen der registrierenden Messungen muss an diesem Messort mit dem überwiegenden Registrieren tröpfchenförmiger Aerosole unmittelbar während der Vorbeifahrt von Dieselfahrzeugen gerechnet werden. Eine Messung während eines Abgastestes in einer Halle lässt dagegen 12 m entfernt vom Auspuff bei gleicher Messdauer mit 11.000 A+A nach indirekter Präparation und 15.000 CPC-Teilchen je ml keinen Unterschied erkennen, der hier einen größeren Anteil von Aerosoltröpfchen nahe legt.

Registrierende Messung der Massen- und Teilchenkonzentration

Während des Abgastestes wird ein Anstieg der Teilchenkonzentration bereits im Leerlauf beobachtet, ein Anstieg der Massenkonzentration aber erst bei Vollgas. Bei abgestelltem Motor verharrt die Massenkonzentration über einen Zeitraum von 30 min annähernd konstant bei $0,2 \text{ mg/m}^3$. Für die Teilchenkonzentration resultiert dagegen, ausgehend von einem Wert von $50.000 \text{ Teilchen/m}^3$, ein Abfall mit einer Halbwertszeit von 18 min. Diese Halbwertszeit übersteigt die Erwartung für 10 nm-Teilchen nur um den Faktor 2. Da für den gleichzeitig resultierenden massengewichteten mittleren Durchmesser von 150 nm ein ganz überwiegender Anteil ultrafeiner Teilchen anzunehmen ist, liefert die Messung eine gute Bestätigung der erwarteten Koagulation.

Überwachung der Feinstaubgrenzwerte

Bereits die seit 2005 einklagbare Einhaltung des derzeitigen Grenzwertes für Feinstaub führt zu schwerwiegenden Konsequenzen. Die bis 2010 vorgesehene Absenkung auf $20 \mu\text{g/m}^3$ als Jahresmittelwert erscheint daher als unrealistisch. Gravierend ist insbesondere die fehlende Unterscheidung der Verbrennungsprodukte von den als weniger wirksam geltenden geogenen Stäuben, die etwa in der Landwirtschaft oder bei Bauarbeiten entstehen. Die Teilchenkonzentration korreliert dagegen deutlich besser mit dem lokalen Kraftfahrzeugverkehr als die Feinstaubmassenkonzentration. Sowohl die Elektronenmikroskopie als auch die kombinierte Messung der CPC-Teilchen und der Massenkonzentration zeigen, dass luftgetragene Dieselrußteilchen im Median einen Durchmesser $< 100 \text{ nm}$ besitzen und damit selbst als A+A die Definition ultrafeiner Stäube erfüllen. Daher kann die Anzahlkonzentration insbesondere auch als Maß für das Auftreten ultrafeiner Stäube angesehen werden, denen ja aufgrund experimenteller Erkenntnisse eine besondere Wirkung zugeschrieben wird. Allerdings muss auch hier der Einwand gelten, dass CPC-Zählungen nicht zwischen kompakten Teilchen und großen A+A unterscheiden können, die aus zahlreichen PT zusammengesetzt sind. Zu bedenken ist dabei insbesondere, dass sich die Größe der Rußteilchen in Abhängigkeit von Konzentration, Korngrößenverteilung, Aufenthaltsdauer und atmosphärischen Bedingungen durch Agglomeration verändert. Es ist daher vordringlich, z. B. mit dem Elektronenmikroskop, zu prüfen, mit welchem Anteil der an kritischen Stellen überwachte Feinstaub solche A+A aus Verbrennungsabgasen enthält und ob diese mit dem Verkehrsaufkommen und lokalen Emittenten zusammenhängen.

Einige der zur Absenkung der Feinstaubmassenkonzentration ergriffenen Maßnahmen, wie das Reinigen und Befeuchten der Straßen mit kostenträchtigen Sprühsaugfahrzeugen, die während ihres Einsatzes selbst Dieselruß ausstoßen, erscheinen bereits jetzt als fragwürdig. Geschwindigkeitsbeschränkungen auf Autobahnen kön-

nen offenbar zur lokalen Absenkung der Teilchenkonzentration führen. Zu bedenken ist jedoch die dann erhöhte Fahrtzeit und längere Dauer der Emission und die hieraus resultierenden Auswirkungen auf den Verkehrsfluss. Als zielführend kann der Einsatz von Rußfiltern gelten.

5.2.7 Tonerstaubexposition beim Betrieb von Kopierern

Die Analyse sowohl der experimentellen Tonerprobe als auch einer Probe aus einem in Betrieb befindlichen Kopierer zeigt, dass Tonerstäube entgegen der bisherigen Auffassung aus ultrafeinen PT mit einem Durchmesser von 10 bis 20 nm bestehen können, die durch Ultraschallbehandlung in wässriger Suspension in kleinere A+A zerfallen. Im 19-Stäubeversuch zeigt der Toner eine kanzerogene Wirkung, die besser durch die Kombination des applizierten „Staubvolumen“ mit der „Zahl der A+A“ oder der „Oberfläche“ als mit der „Zahl der PT“ beschrieben wird. Erste Luftmessungen mit dem Kondensationskernzähler lassen allerdings trotz eines deutlichen Anstieges der CPC-Teilchenkonzentration während der Erstellung von Kopien eine über die Hintergrundbelastung, z. B. durch den Straßenverkehr, hinausgehende Gefährdung nicht erkennen. Es ist nämlich aufgrund des Vergleichs mit elektronenmikroskopischen Auswertungen davon auszugehen, dass es sich bei den registrierten Partikeln überwiegend nicht um feste Tonerteilchen handelt, sondern um Kondensattröpfchen, die sich dem elektronenmikroskopischen Nachweis entziehen. Das mit dieser Emission für den großen Kreis der Anwender verbundene Risiko ist an anderer Stelle abzuklären.

5.2.8 Charakterisierung der Partikelfreisetzung aus dem Zigarettenrauch

Im Rahmen der aktuellen Diskussionen zum Nichtraucherschutz wurden umfangreiche Streulichtmessungen zur Massenkonzentration lungengängiger Partikeln (PM_{2,5}) in Gaststätten mit und ohne Raucherbereiche und in Diskotheken durchgeführt. Zigarettenrauch besteht jedoch überwiegend aus Kondensattröpfchen, die nicht aufgrund ihrer Partikeleigenschaften, sondern durch ihre Inhaltsstoffe wirksam werden. Daher sind Streulichtmessungen der Teilchenkonzentration zumindest dann fragwürdig, wenn nur die biobeständigen ultrafeinen Rußteilchen bestimmt werden sollen. So ergaben sich im Kammerversuch aus den CPC-Messungen im Mittel 500.000 T/ml. Die mit dem TEM am Filter bestimmte A+A-Konzentration lag aber nur bei 1/60 dieses Wertes. Entsprechend wurde beim direkten Einziehen von Zigarettenrauch sogar nur ein Verhältnis von 1/87 registriert (RÖDELSPERGER et al., 2007b).

Auch für die Massenkonzentration des T-Staubes liefern Streulichtmessungen erst nach individueller Kalibrierung, für die das Respicon eingerichtet ist, richtige Absolutwerte. Die Kalibrierung des Respicons lässt erkennen, dass die E-Fraktion größere Anteile flüchtiger Bestandteile enthält als die A-Fraktion. Nach der Kalibrierung zeigt sich zwischen A-, T- und E-Fraktion kein größerer Unterschied, sodass ein solcher auch gegenüber der vorgenannten PM_{2,5}-Fraktion, die gegenüber der A-Fraktion nochmals etwas feiner ist, kaum bestehen dürfte.

Der Vergleich zwischen den Messungen in der Diskothek und der Referenzmessung in einer rauchfreien Kantine führt mit 6:1 für die Massenkonzentration zu einem weit

geringeren Unterschied als mit 100:1 für die Teilchenkonzentration (RÖDELSPERGER et al., 2007b).

5.2.9 Nanoteilchen mit verminderter Neigung zur Agglomeration

An eine Probe von stabilisierten Nanoteilchen eines Durchmessers von 5,5 nm als Pulver und in wässriger Suspension konnte wegen der unzureichenden Erkennbarkeit im Elektronenmikroskop bei 40.000facher Vergrößerung nur die Konzentration der A+A aber nicht die der PT durch die standardisierte Auszählung korrekt ermittelt werden. Der Vergleich der Strukturen in dicht belegten Präparaten mit Computersimulationen von zweidimensionalen Niederschlägen aus Kreisen mit einem Durchmesser, der 5,5 nm entsprach, erbrachte Schätzwerte zwischen 1/9 und 1/3 des erwarteten PT-Gehaltes.

Für die A+A-Konzentrationen wird für jede von zwei Filterproben und eines von zwei Tröpfchenpräparaten ein über die Höchstwerte des 19-Stäubeversuchs bis zum Faktor 10 hinausgehender Wert nachgewiesen. Wegen der großen Schwierigkeiten bei Präparation und Auswertung kann auch eine deutlich größere Zahl von sehr kleinen A+A nicht ausgeschlossen werden. Da die maßgebliche Präparation erst 1 1/2 Monate nach dem Erhalt erfolgte, gilt dies insbesondere im Hinblick auf frisch hergestellte Proben. Der *Gehalt an PT* liegt aufgrund des Vergleichs mit den Simulationen bereits etwa um 2 Größenordnungen über dem Höchstwert aus dem 19-Stäubeversuch. Außerdem werden bei der Filtration bereits 82 % bzw. 100 % der PT in A+A mit einem Kugeläquivalentdurchmesser ≤ 100 nm angetroffen.

5.2.10 Carbon Nanotubes

Multiwell-(MW)-Nanotubes werden in einem Streupräparat mit Durchmessern $\ll 1$ μm angetroffen. Diese Elementarfibrillen verfilzen sich zu μm -breiten Bändern und können sich zu mehr als 100 μm dicken Strukturen verknäulen. Allerdings sind im Probengefäß im Luftraum über der Probe einzelne Nanotubes vorhanden, die auf mit Kohlefilm versehenen TEM-Netzchen aufgefangen werden können.

In wässriger Suspension werden mit Ultraschall je mg Probenmaterial etwa 120.000.000 WHO-Fasern freigesetzt. Dies sind 6-mal mehr WHO-Fasern als sich durch den für Chrysotil in der Luft am Arbeitsplatz angenommenen Gehalt von 20.000.000 WHO-Fasern je mg „Feinstaub“ ergeben würden. Allerdings liegt der Relation für Chrysotil lediglich die Erkennbarkeit im Lichtmikroskop zugrunde. Es werden also im Allgemeinen luftgetragene Chrysotilfaserbüschel erfasst, die in der Lunge in eine um mehr als 2 Größenordnungen größere Anzahl von Elementarfibrillen mit einem Durchmesser von ca. 0,02 μm zerfallen können.

Die Durchmesser der aus den Nanotubes freigesetzten und mit dem TEM registrierten WHO-Fasern liegen dagegen bereits in der Größenordnung der Durchmesser dieser Elementarfibrillen, sodass hier eine weitere Längsspaltung nur in weitaus geringerem Maße erfolgen kann. Bei gleicher Massenkonzentration des einatembaren Staubes kann demnach selbst für die mit Ultraschall freigesetzte Menge als Maßstab auf eine gegenüber Chrysotil herabgesetzte Gefährdung geschlossen werden. Auch mit dieser Einschätzung ist jedoch dringend eine weitere Abklärung erforderlich.

5.3 Wirkungsbezogene Interpretation der Messergebnisse

5.3.1 Vergleich der 16 GBS und der Proben vom Arbeitsplatz

Nach den Ergebnissen der hier vorgestellten Reanalyse des 19-Stäubeversuchs gelingt eine Vorhersage des Tumorrisikos insbesondere für die Kombination des Volumens mit der Oberfläche ($R^2 = 0,7$) oder des Volumens mit der Zahl der A+A ($R^2 = 0,61$) in dem applizierten Staub. Die für die Anwendung dieser Kombination notwendigen Informationen sind bei unseren Arbeitsplatzmessungen durch die gleichzeitige Bestimmung der Massenkonzentration und der Zahl der A+A und der PT je mg Staub nach Präparation aus wässriger Suspension bereits weitgehend vorhanden. Der Niederschlag, der von den am Arbeitsplatz mit E-Staubsaugern beaufschlagten Filtern abgewaschen wird, wird dabei mit derselben Präparations- und Analysenmethode untersucht wie bei der Reanalyse des 19-Stäubeversuchs.

5.3.2 PT und A+A je mg E-Staub am Arbeitsplatz und im 19-Stäubeversuch

Für die mit diesem Verfahren aus Arbeitsplatz- und Prüfstandmessungen gewonnenen Ergebnisse können demnach die Massen- und Volumenkonzentration ebenso wie die Zahl der A+A und der PT je mg Staub abgeschätzt und ein kombinierter Expositionsparameter gebildet werden. So zeigt der Vergleich der für die 16 GBS aus dem 19-Stäubeversuch gewonnenen A+A- und PT-Konzentrationen je mg mit den Gehalten in den am Arbeitsplatz gesammelten E-Staubproben, dass nur der untere Bereich der von den GBS-UF erreichten A+A- und PT-Konzentrationen auch von einigen der Dieselruße und Schweißrauche am Arbeitsplatz erreicht wird. Dagegen zeigt eine Suspension oberflächenbehandelter TiO_2 -Nanoteilchen einer Partikelgröße von 5,5 nm mit von $4 \cdot 10^{12}$ A+A/mg auch im Vergleich mit den GBS-UF die bei weitem höchste A+A-Konzentration.

5.3.3 Wirkungsunterschiede aufgrund des Anteils der A+A am Arbeitsplatz

Schließlich besteht wie bei den GBS für jede der Staubarten auch die Möglichkeit, im Vergleich mit dem bei Grobstaub alleine wirksamen Beitrag des Volumenanteils auch den bei feinen und ultrafeinen Stäuben zusätzlichen Beitrag der A+A-Konzentration abzuschätzen. Für die Berechnung des Volumenanteils je mg E-Staub sind allerdings Annahmen zur Dichte erforderlich, die insbesondere bei den Schweißrauchen nur näherungsweise möglich sind. Der Volumenanteil an dem Parameter X und damit an der tumor erzeugenden Wirkung sinkt von 91,7 % für das Autogenschweißen von Baustahl auf 31,7 % für Dieselruß, 16 % für das Plasmaschneiden und 0,7 % für das oberflächenbehandelte TiO_2 ab. Entsprechend steigt die tumor erzeugende Wirksamkeit insgesamt vom 1,1fachen auf das 3,2-, 6,3- und 145fache des für grobe Stäube ohne einen Beitrag der A+A erwarteten Risikos an: Beim WIG-Schweißen und Plasmaschneiden wurden bei direkter Präparation kontrastschwache freie PT beobachtet, die bei der indirekten Präparation mit ihrem Wirkungsbeitrag möglicherweise unzureichend erfasst werden. Dabei ist hervorzuheben, dass auch neu entwickelte Nanoprodukte und Aerosole an Nanoarbeitsplätzen durch die definierte Ultraschallbehandlung in wässriger Suspension in ihrem Agglomerationsverhalten und der Stabilität ihrer A+A erfasst werden können. Angesichts der Zukunftschancen, die solchen Produkten eingeräumt werden, sollte diese Information besonderen Interesses sein.

5.4 Ausblick

5.4.1 Möglichkeit weiterer Auswertungen der Daten

Im Verlauf des Projektes von der ursprünglich vorgesehenen standardisierten Charakterisierung ultrafeiner Stäube auch an Arbeitsplätzen der Nanotechnik wegen der geringen Resonanz auf Kooperationsangebote eine Schwerpunktverlagerung auf die Suche nach wirkungsrelevanten Expositionsparametern und die Freisetzung von Nanoteilchen nicht nur an Arbeitsplätzen, sondern auch in der Außenluft und in Innenräumen erfolgen. Hierdurch entstand eine Vielfalt von Ergebnissen sowohl zur Auswahl eines wirkungsrelevanten Expositionsparameters als auch zur Charakterisierung ultrafeiner Stäube, die im Nachhinein anhand dieser Parameter bewertet werden konnten. Weiterhin lieferten die registrierenden Messungen einen mit diesem Informationsgehalt nicht erwarteten Zugang zu den Prozessen der Aerosolentwicklung und es eröffneten sich Perspektiven etwa zur Ausschöpfung der komplexen Zusammenhänge zwischen der mittleren Teilchenmasse und der logarithmisch normalen Form der Durchmesser-Verteilung, die auch im Hinblick auf die Anwendung des Vorschlags eines kombinierten wirkungsrelevanten Expositionsparameter, z. B. bei der Bewertung von Dieselruß, von Interesse sind. Angesichts des begrenzten zeitlichen Rahmens konnten diese Möglichkeiten nicht alle aufgegriffen werden, stehen also für weiterlaufende und zukünftige Auswertungen zur Verfügung. Es sei angemerkt, dass die hier gewonnenen Erkenntnisse auf dem Vergleich zwischen synthetischen und ungewollt hergestellten Nanoteilchen beruhen. Währenddessen erlaubt die Beschränkung auf neue synthetisch hergestellte Nanoteilchen derzeit offenbar noch keine Aussagen über mögliche Wirkungen am Arbeitsplatz (KRUG et al., 2007).

5.4.2 Weitere Absicherung der Expositionsparameter

Auch wenn die experimentelle Bestätigung des Konzeptes der Kombination wirkungsrelevanter Expositionsparameter als naheliegendes und plausibles Ergebnis erscheint, kann eine Umsetzung im Arbeitsschutz angesichts der schmalen experimentellen Grundlage einerseits und der Tragweite einer solchen Festlegung andererseits nur mit Bedacht erfolgen. Insbesondere sind die Ergebnisse zunächst international zur Diskussion zu stellen. Bei künftigen Wirkungsuntersuchungen besteht dann die Möglichkeit, auch die Vorhersagen dieses Modells zur Wirkung von Nanoteilchen zu überprüfen. Schließlich erscheint es aussichtsreich, eine Absicherung des Wirkungsbezuges des Konzeptes eines kombinierten Expositionsparameters an weiteren Zielkriterien wie der Clearance-Verlangsamung oder der Entzündungsreaktion unter Verwendung vorhandener Daten zu überprüfen.

5.4.3 Möglichkeiten der Umsetzung

Allgemeine Problematik

Für die widersprüchlich definierte Teilchengröße ergeben sich bereits im Rahmen des 19-Stäube-Experimentes Schwierigkeiten der konsistenten Einordnung in Durchmesser- Klassen. Die Einbeziehung der Oberfläche und die elektronenmikroskopische Untersuchung bieten hier konsistentere Alternativen zur Bildung von mit dem Volumen kombinierten Expositionsparametern. Bei Anwendung dieser Dosismaße am Arbeitsplatz ist aber mit noch weit größeren Schwierigkeiten zu rechnen als bei ihrer Anwendung für die gut untersuchte und zum Teil bereits durch Herstellerangaben

charakterisierten Materialproben für den Tierversuch. So wird bereits die Angabe eines Volumens problematisch, wenn anstelle von Industrieprodukten wie Metalloxiden oder Industrierußern bekannter Dichte heterogene Löt- oder Schweißrauche beurteilt werden sollen.

Expositionsparameter bei Kombination mit der Oberfläche $X(V, O)$

Die BET-Oberfläche luftgetragener Teilchen kann nicht ohne weiteres bestimmt werden, da hierfür große Mengen von Partikeln auf den Analysenfiltern gesammelt werden müssten. Diese stehen aber bei Luftmessungen am Arbeitsplatz im Allgemeinen nicht zur Verfügung. Inzwischen wurde allerdings ein Gerät zur registrierenden Bestimmung der Oberfläche luftgetragener Partikel (der T- oder der A-Fraktion) durch das Aufsprühen elektrischer Ladungen entwickelt (TSI Nanoparticle surface area monitor model 3550). Dieses befindet sich zurzeit in Erprobung (KUHLEBUSCH und FISSAN, 2005). Nach unseren Ergebnissen ist für die Gewinnung eines wirkungsrelevanten Expositionsparameters aus solchen Messungen allerdings dringend zu fordern, dass gleichzeitig auch die Massenkonzentration und damit das Volumen des Staubes registriert werden sollte. Orientierende Messungen hierzu sind in Vorbereitung.

Expositionsparameter bei Kombination mit der Teilchenzahl $X(V, A+A)$, $X(V, A+A, PT)$

Die kombinierte Bestimmung der Massenkonzentration und der Zahl der A+A und der PT je mg Staub aus wässriger Suspension bei Arbeitsplatzmessungen mit der Elektronenmikroskopie ist durch die Bestimmung der E-Staubmassenkonzentration in Verbindung mit einer nachgehenden elektronenmikroskopischen Auswertung nach indirekter Präparation gegeben. Die Massen- und, bei bekannter Dichte, auch die Volumenkonzentration sowie die Zahl der A+A und der PT je mg Staub kann abgeschätzt und daraus der kombinierte wirkungsrelevante Expositionsparameter gebildet werden. Dieses Konzept konnte in dem Projekt bereits erprobt werden. Da auch neu entwickelte Nanoprodukte und Aerosole an Nanoarbeitsplätzen durch die definierte Ultraschallbehandlung in wässriger Suspension in ihrem Agglomerationsverhalten und der Stabilität ihrer A+A erfasst werden können, bleibt die Forderung bestehen, diese Analysemethoden auch bei der Freisetzung gezielt hergestellter Nanoteilchen anzuwenden.

Elektronenmikroskopische Messungen am Arbeitsplatz können wegen des hohen Messaufwandes nur exemplarisch erfolgen. Um eine bessere Praktikabilität zu erreichen, sollte versucht werden, die Elektronenmikroskopie durch weniger aufwendige Methoden, wie die Laserrückstreuung oder Messungen mit der Scheibenzentrifuge, zu ersetzen. An den bereits elektronenmikroskopisch vermessenen Proben des 19-Stäube-Experimentes könnte einerseits geprüft werden, ob die Zahl und die Größe der nach Ultraschallbehandlung in wässriger Suspension enthaltenen A+A mit diesen Methoden abgeschätzt werden kann. Andererseits können die gewonnenen Parameter aber auch unmittelbar dazu verwendet werden, im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen die Konstruktion eines kombinierten Expositionsparameters zu versuchen, der für die Vorhersage des Tumorrisikos geeignet ist. Erste Versuche hierzu wurden bereits mit einer CPS-Scheibenzentrifuge an Suspensionen der 16 GBS bei der Firma Oriol in Darmstadt im Rahmen einer Gerätevorführung durch Herrn Wittmer durchgeführt.

Zu den derzeitigen Empfehlungen für Arbeitsplatz- und Außenluftmessungen

Am Arbeitsplatz führt die besondere Wirksamkeit ultrafeiner Teilchen eines diffusionsäquivalenten Durchmessers < 100 nm zu der Empfehlung, weniger die Masse als die *Anzahlkonzentration der ultrafeinen A+A im Größenbereich < 200 nm* zu erfassen. Dabei zeigen die Untersuchungen an Schweiß- und Lötgeräuschen, dass bei den hohen Massenkonzentrationen von mehreren mg am Arbeitsplatz freie ultrafeine Teilchen nur unmittelbar während der Entstehung der Rauche und nur in kurzer Entfernung von der Quelle vorhanden sind. In den Pausen stellt sich dagegen durch Koagulation innerhalb von Sekunden sogar ein extrem niedriger Anteil des A-Staubes und damit insbesondere auch der freien ultrafeinen Teilchen ein. Es verwundert daher auch nicht, dass selbst bei der Produktion von ultrafeinem Carbon Black bei der Beschränkung auf < 200 nm keine ultrafeinen Teilchen am Arbeitsplatz beobachtet wurden. Dagegen können aus Dieselfahrzeugen ultrafeine Teilchen < 100 nm am Arbeitsplatz und in vergleichsweise hoher Anzahlkonzentration selbst bei Massenkonzentrationen $< 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auch in der Außenluft beobachtet werden. Diese sind eng mit dem Verkehrsaufkommen korreliert. Auch hier wird ein Einfluss auf die Mortalität der Allgemeinbevölkerung hauptsächlich durch Rußpartikel aus Verbrennungsprozessen, darunter insbesondere durch Dieselruß, erwartet und zum Anlass für die präventiven Verkehrslenkungsmaßnahmen genommen. Für die Steuerung solcher Maßnahmen und für die Bewertung des Gefahrenpotentials wird jedoch nicht die Teilchen-, sondern nur die *Feinstaubmassenkonzentration (PM10 oder T-Fraktion)* verwendet, die maßgeblich auch durch nicht ultrafeine Stäube mitbestimmt wird. Der Vorschlag eines Kombinationsparameters könnte sowohl an Arbeitsplätzen als auch in der Außenluft zur einheitlichen wirkungsbezogenen Erfassung ultrafeiner A+A führen.

6 Literatur

Bake, D.; Moriske, H.J.: Untersuchungen zur Freisetzung feiner und ultrafeiner Partikel beim Gebrauch von Laserdruckgeräten. *Umweltmed. Forsch. Prax.* (2006) 11(5), 301-308

Baker, R.R.: Smoke Chemistry. In: Davis, D.L., Nielsen, M.T. (eds.): *Tobacco: production, chemistry and technology.* Blackwell Science, Oxford (1999) 398-439

Berman, D. W.; Crump, K. S.; Chatfiel, E. J.; Davis J. M. G.; Jones A. D.: The Sizes, Shapes, and Mineralogy of Asbestos Structures that Induce Lung Tumors or Mesothelioma in AF/HAN Rats Following Inhalation. *Risk Analysis* 15 (2)(1995)181-195

BGI 505-46: Verfahren zur getrennten Bestimmung der Konzentrationen von anorganischen Fasern in Arbeitsbereichen – Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren (BGI 505-46). Carl Heymanns Verlag, Köln, April 2004

Borm, P.J.A.; W. Kreyling: Toxikologische Risiken von inhalierten Nanopartikeln. *Umwelt-Medizin-Gesellschaft* (2003) 256-267

Borm, J.A.; Schins R.P.F.; Albrecht, C.: Inhaled particles and lung cancer, part B: paradigms and risk assessment. *Int. J. Cancer* 110 (2004) 3-14

Bruckmann, P.: (Fein)staub auf Länderebene. Landesumweltamt Nordrhein Westfalen. Berlin (8.-9.11. 2004)

Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG): Ultrafeine Aerosolteilchen, deren Agglomerate und Aggregate. *Aerosole.* In: *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten.* (H. Greim, Hrsg.) (1998) 1 – 4. Verlag Chemie, Weinheim

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): Nickel und Nickelverbindungen (in Form atembare Stäube/Aerosole). In: *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten.* (H. Greim, Hrsg.) 32. Lieferung, Nachtrag 2001, 1-23, Wiley- Verlag Chemie, Weinheim

Deutsches Krebsforschungszentrum (Hrsg.): Tabakrauchbelastung in deutschen Gastronomiebetrieben und in Fernreisezügen. Heidelberg (2006)

Donaldson, K.; Stone, V.; Tran, C.K.; Kreyling, W.; Borm, P.J.A.: Nanotoxicology. *Occup. Environ. Med.* 61 (2004) 727-728

Driscoll, K.E.: Role of inflammation in the development of rat lung tumors in response to chronic particle exposure. *Inhal. Toxicol.* 8 (1996) 139-53

Eikmann, T.; Herr, C.: Feinstaub – ein Kommentar aus umweltmedizinischer Sicht. *Hessisches Ärzteblatt* 7 (2005) 441-443

Ewes, U.; Nowak, D.: Erkrankungen durch Emissionen aus Laserdruckern und Kopiergeräten. Gefahrstoffe Reinhalt. Luft 66(2006) 203-210

Gehrig, R.: Anteil des Straßenverkehrs an den PM10- und PM2,5-Immissionen in der Schweiz. Chemische Zusammensetzung des Feinstaubes und Bayrisches **Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.):** Quellenzuordnung mit einem Rezeptormodell. In: Feinstaub-(PM10)-Immissionen Schwerpunkt Verkehr. Fachtagung (20.6.2001) 27-41

Gminski, R.; Mersch-Sundermann, V.: Gesundheitliche Bewertung der Exposition gegenüber Tonerstäuben und gegenüber Emissionen aus Laserdruckern und Kopiergeräten - aktueller Erkenntnisstand. Umweltmed. Forsch. Prax. (2006) 11(5), 269-300

Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit: GSF: Großes Netzwerk für kleine Teilchen. Aerosolforschung in der GSF. GSF-. Abteilung Öffentlichkeitsarbeit. Neuherberg (2005)

Harrison, R.M.; Smith, D.J.T.; Kibble, A.J.: What is responsible for the carcinogenicity of PM_{2.5}. Occup. Environ. Med. (2004) 61: 799-805

Käfferlein, H.U.; Wiethage, T.; Brüning, T.: Tonerstäube. Wissenschaftliche Begutachtung bisheriger Erkenntnisse. BGFA-Info (02/2006) 10-11

Koch, W.; Dunkelhorst, W.; Lödding, H.: Respicon TM-3F: ein neues persongetragenes Mehrfraktionen-Staubmesssystem für die Staubmessung im Arbeitsschutz. Gefahrstoffe Reinhalt. Luft 57(1997)177-184

Koch, W.: Dynamisches Verhalten von ultrafeinen Aerosolen. BIA-Report, St. Augustin HVBG (2003) 89-100

Krug, H.F.; Diabaté, S.: Ultrafeine Partikel: Gesundheitsrisiko versus Therapiechance!? Umwelt-Medizin-Gesellschaft 16 (2003) 250-255

Krug, H.F.; Diabaté, S.; Wörle-Knirsch, J.M.; Mülhopt, S.; Paur, H.-R.: Synthetische Nanopartikel am Arbeitsplatz und in der Umwelt. Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 42 (2007) 4-14

Künzli, N.; Kaiser, R.; Medina, S.; Studnicka, M.; Chanel, O.; Filiger, P.; Horak, F.; Puybonnieux-Textier, V.; Quenel, Q.; Schneider, J.; Seethansler, R.; Vergnaud, J.C.; Sommer, H.: Public-health impact of outdoor and traffic related air pollution: a European assessment. The Lancet 356 (2000) 795-801

Kuhlbusch und Fissan: Ultrafeine Partikel an industriellen Arbeitsplätzen. BIA-Report, Sankt Augustin. HVBG (2003) 141-150

Kuhlbusch und Fissan: Messtechnische Möglichkeiten und Grenzen der Bestimmung von Nanopartikeln. Dialog zur Bewertung von synthetischen Nanopartikeln in Arbeits- und Umweltbereichen, Bonn Oktober 11-12 (2003)

Laden, F.; Neas, L.; Schwartz, J.: The association of crystal particles in the fine particulate fraction with daily mortality in six cities. *Am. Respir. Crit. Care Med.* (1999) 159:A 332

Laden, F.; Neas, L.M.; Dockery, W.; Schwartz, J.: Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six US cities. *Environ. Health Perspect.* 108 (2000) 941-947

Lausch, H.: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen der Zusammensetzung und Struktur von oxidischen Komponenten in freigesetzten Stäuben in der Arbeitsluft bei der Herstellung und Verarbeitung nickelhaltiger Werkstoffe - nickelhaltige Stäube.“ Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG) St. Augustin (1999) ISBN: 3-88383-539-0

Lausch, H.: Zusammensetzung und Strukturen nickelhaltiger Stäube aus der Verarbeitung metallischer Werkstoffe. *Gefahrstoffe Reinhalt. Luft.* 60 (2000) 25-32

Luther, W.; Melanowski, N.: Große Aufmerksamkeit für kleine Welten - Nanotechnologie und ihre Folgen. *Technologiefolgeabschätzung Nr. 2.* 13 (2004) 26-33

Maynard, A. D.: Experimental determination of ultrafine TiO₂ desagglomeration in a surrogate pulmonary surfactant: Preliminary results. *Ann. Occup. Hyg* 46 Supplement I (2002) 197-202

Morfeld, P.; Albrecht, C.; Drommer, W.; Borm, P.J. A.: Dose-Response and threshold analysis of tumour prevalence after intratracheal instillation of six types of low- and high-surface-area particles in a chronic rat experiment. *Inhalation Toxicology* 18 (2006) 215-225

Moss, O.R.: Insights into the health effects of nanoparticles: why numbers matter. *CIIT Activities* 26 (2006) no.2, 1-7

Muhle, H.; Creutzenberg, O.; Bellmann, B.; Heinrich, U.; Mermelstein, R.: Dust overloading of lungs: Investigation of various materials, species differences, and irreversibility of effects. *J. Aerosol Medicine* 1990 Vol.3 (Suppl.1)111-128

Muhle, H.; Bellmann, B.; Creutzenberg, O.; Dasenbrock, C.; Ernst, H.; Kilpper, R.; MacKenzie, J.C.; Morrow, P.; Mohr, U.; Takenaka, S.; Mermelstein, R.: Pulmonary response to toner upon chronic inhalation exposure in rats. *Fundam-Appl-Toxicol.* 1991 Aug; 17(2):280-299

Oberdörster, G.; Ferin, J.; Lehnert, B.E.: Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environ. Health Perspect.* 102 (suppl. 5) (1994 a) 173-179

Oberdörster, G.; Ferin, J.; Soderholm, S.; Gelein, R.; Cox, C.; Gaggs, R.; Morrow, P.E.: Increased pulmonary toxicity of inhaled ultrafine particles: due to lung overload alone? *Ann. Occup. Hyg.* 38 (suppl) 1) (1994 b) 295-302

Oberdörster, G.: Significance of particle parameters in the evaluation of exposure-dose-response relationships of inhaled particles. *Inhal Toxicol.* (1996) 8 Suppl: 73-89

Oberdörster, G.: Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International archives occupational and environmental health* (2001) 1-8

Oehlert, G.W.: A reanalysis of the Stanton et al. pleural sarcoma data. *Environmental research* 54 (1991) 194-205

Pitzko, S.; Wehner, B.; Johnen, A.: Qualitative und quantitative Erfassung von Schweißrauchen als Grundlage für die Bewertung der inneren Manganbelastung (Biomonitoring) *Gefahrstoffe Reinhalt. Luft* 66 (2006)) 25 - 32

Pohl, M.S.; Hogeckamp, N.Q.; Hoffmann, H.P.; Schuchmann: Dispergieren und Desagglomerieren von Nanopartikeln mit Ultraschall. *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004) 392-396

Pope, C. A.; Hill, R. W.; Villegas, G.M.: Particulate air pollution and daily mortality on Utah's Wasatch Front. *Environ. Health Perspect.* 107 (1999) 567-573

Pope, C.A.: Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: Biological mechanisms and who's at risk? *Environ. Health. Perspect.* 108 (2000) 217-223

Pott, F.; Roller, M.: Untersuchungen zur Kanzerogenität granulärer Stäube an Ratten – Ergebnisse und Interpretationen. Kurzbericht über das Projekt F1843 der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, veröffentlicht (28.08.2003) im Internet unter <http://www.baua.de/de/Publikationen/Fachbeitraege/Gd1.html>

Pott, F.; Roller, M.: Carcinogenicity study with nineteen granular dusts in rats. *Eur. J. Onc.* Vol 10, n. 4 (2006) 249-281

Rabl, P.: EU-Grenzwerte und allgemeine Situation in Bayern. In: Bayrisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.) Feinstaub-(PM10)-Immissionen Schwerpunkt Verkehr. Fachtagung am (20.6.2001) 5-12

Rödelsperger, K.; Brückel, B. (unter Mitwirkung des berufsgenossenschaftlichen Arbeitskreises „Lungenstaubanalytik“): Bestimmung von anorganischen Fasern im menschlichen Lungengewebe (transmissionselektronenmikroskopische Methode mit Präparation durch Kaltveraschung-TEM-Methode). *BIA-Arbeitsmappe*, 24. Lfg. III/00 (2000) 7489

Rödelsperger, K.; Brückel, B.; Podhorsky, S.; Dahmann, D.; Hartfiel, G. D.; Woi-towitz, H.-J.: Characterisation of ultrafine particles with electron microscopy. In: Heinrich, V.; Mohr, V. (eds): *Crucial issues in inhalation research - mechanistic, clinical and epidemiologic.* INIS Monographs (2002) 221-232

Rödelsperger, K.; M. Roller: Pulmonale Kanzerogenität granulärer biobeständiger Stäube ohne wesentliche spezifische Toxizität (GBS): Relevanz für den Arbeitsschutz. *BIA-Report*, St. Augustin. *HVBG* (2003) 175-191

Rödelsperger, K.; Podhorsky, S.; Brückel, B.; Dahmann, D.; Hartfiel, G. D.; Woitowitz, H.-J.: Charakterisierung von ultrafeinen Partikeln für den Arbeitsschutz. Abschlussbericht für das Projekt F1804. Hersg. Bundesanstalt für den Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Dortmund/Berlin/Dresden (2003a) ISBN 3-88261-050-6

Rödelsperger, K.; Podhorsky, S.; Brückel, B.; Dahmann, D.; Hartfiel, G. D.; Woitowitz, H.-J.: Physical characteristics and definitions of granular insoluble dusts. Eur. J. Oncol. 8 (2003 b) 103-112

Rödelsperger, K.; Podhorsky, S.; Brückel, B.; Dahmann, D.; Hartfiel, G. D.; Woitowitz, H.-J.: Beschreibung ultrafeiner Partikeln durch die Elektronenmikroskopie. BIA-Report, St. Augustin. HVBG (2003c) 115-125

Rödelsperger, K.; Roller, M.; Woitowitz, H.-J.: Die kanzerogene Wirksamkeit feiner und ultrafeiner granulärer biobeständiger Stäube ohne wesentliche spezifische Toxizität (GBS) im Vergleich mit der kanzerogenen Wirksamkeit von Quarz. 43. Jahrestagung der Dtsch. Ges. f. Arbeitsmed. und Umweltmed. e.V., Dresden, Rindt-Druck, Fulda (2003d) 466-472

Rödelsperger, K.; Podhorsky, S.; Brückel, B.; Dahmann, D.; Hartfiel, G. D.; Woitowitz, H.-J.: Charakterisierung Aerosole ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz. 43. Jahrestagung der Dtsch. Ges. f. Arbeitsmed. u. Umweltmed. e.V., Dresden, Rindt-Druck, Fulda (2003e) 631-634

Rödelsperger, K.; Podhorsky, S.; Brückel, B.; Woitowitz, H.-J.: Elektronenmikroskopie von Nanostäuben am Arbeitsplatz und in der Umwelt. 44. Jahrestagung der Dtsch. Ges. f. Arbeitsmed. u. Umweltmed. e.V., Innsbruck, Rindt-Druck, Fulda (2004a) 173-178

Rödelsperger, K.; Brückel, B.; Turowski, S.; Podhorsky, S.; Weller, E.; Woitowitz, H.-J.: Actinolite/Tremolite and other Inorganic Fibers from a Gabbro Quarry. In: Effects of Air Contaminants on the Respiratory Tract – Interpretations from Molecules to Meta Analysis. Editor: Heinrich, U. I N I S Monographs. Fraunhofer IRB-Verlag (2004b) 31-41, ISBN 3-8167-6478-9

Rödelsperger, K.; Podhorsky, S.; Roth, E.: Registrierende Teilchenkonzentrationsmessungen und die Umweltbelastung durch Feinstaub. Gefahrstoffe Reinhalt. Luft 65 (2005a)) 463-467

Rödelsperger, K.; Brückel, B.; Podhorsky, S.: Wirkungen und elektronenmikroskopische Charakterisierung ultrafeiner Stäube am Arbeitsplatz und in der Umwelt. In: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (Hrsg.): Arbeitsbedingte Erkrankungen der Atemwege. Epidemiologische Forschung und Umsetzung in der Praxis. Tagungsbericht Tb 143. Wirtschaftsverlag NW Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven (2005b) 68-71, ISBN 3-86509-405-8

Rödelsperger, K.; Brückel, B.: The Carcinogenicity of WHO fibers of silicon carbide. SiC whiskers compared to cleavage fragments of granular SiC. Inhalation Toxicology, 18 (2006) 623-631

Rödelsperger, K.; Brückel, B.; Podhorsky, S.: Wirkungsbezogene Messung von Nanoteilchen. Wissenschaftliche Ausstellung. Dokumentation zur 46. Jahrestagung der Dtsch. Ges. f. Arbeitsmed. u. Umweltmed. e.V., Hannover (2006) R. Wrbitzky, M. Bader, Hrsg. DGAUM, ISSN1861-6577, ISBN 3-87247-693-7

Rödelsperger, K.; Brückel, B.; Podhorsky, S.; Schneider J.: Ultrafeine Teilchen in Tonerstäuben. Wissenschaftliche Ausstellung. Dokumentation zur 47. Jahrestagung der Dtsch. Ges. f. Arbeitsmed. u. Umweltmed. e.V., Mainz (2007a) im Druck

Rödelsperger, K.; Brückel, B.; Podhorsky, S.; Roth, E.; Schneider J.: Raumluftmessungen an ultrafeinen Zigarettenraucherosolen. Wissenschaftliche Ausstellung. Dokumentation zur 47. Jahrestagung der Dtsch. Ges. f. Arbeitsmed. u. Umweltmed. e.V., Mainz (2007b) im Druck

Roller, M.; Pott, F.: Lung tumour risk estimate from rat studies with not specifically toxic granular dusts. Manuscript accepted without changes for inclusion in the Annals of the New York Academy of Sciences proceedings of the „Living in an Chemical Worl“ conference held September (2005)

Ross, O.R.: Insights into the health effects of nanoparticles: Why numbers matter. CIIT activities. 26 (2) (2006)1-7

Schwartz, J. G.; Norris, T.; Larson, L.; Shepard, C.; Claiborne, J.; Koenig: Episodes of high coarse particle concentrations are not associated with increased mortality. Environ Health Perspect (1999) 107:339-342

Siegmann, S.; Jansing, P.-J.: Innenraumbelastung durch Laserdrucker und Fotokopiergeräte. Prakt. Arb. Med., (2005) 2:6-11

Spiegel-Ciobanu, V. E.: Beurteilung der Gesundheitsgefährdung durch Schweißrauche. VMBG Vereinigung der Metallberufsgenossenschaften. BGI 616 (2005)

Stanton, M. F.; Layard, M.: The carcinogenicity of fibrous minerals. In: Proceedings of workshop on asbestos: Definitions and measurement methods. Eds. Gravatt, C. C.; La Fleur, P. D.; Heinrich, K. F. J., Washington, D. C.: U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards (1978) 143-151

Stanton, M.F.; Layard, M.; Tegeris, A.; Miller, E.; May, M.; Morgan, E.; Smith, A.: Relation of particle dimension to carcinogenicity in amphibole asbestos and other fibrous minerals J. Nat. Cancer Inst. 67 (1981) 965-975

Thorpe, A.: Assessment of personal direct-reading dust monitors for the measurement of the airborne inhalable dust. Ann. Occup. Hyg. (2006) 1-16

Tran, C.L.; Buchanan, D.; Cullen, R.T.; Searl, A.; Jones, A. D.; Donaldson, K. F.: Inhalation of poorly soluble particles. II. Influence of particle surface area on inflammation and clearance. Inhalation Toxicology 12 (2000 a).1113-1126

US-EPA: Final Draft: Technical Support Document For A Protocol To Assess Asbestos-Related Risk. Office of Solid Waste and Emergency Response. U. S. Environmental Protection Agency. Washington, DC 20460. EPA # 9345 (2003) 4-06
<http://permanent.Access.gpo.gov/websites/epagov/www.epa.gov/superfund/programs/risk/asbestos/>

Umweltbundesamt (UBA) Hrsg.: Hintergrundpapier zum Thema Staub/Feinstaub (PM), Berlin 2005. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3565.pdf> (aktualisiert)

Wardenbach, P.: Persönliche Mitteilung, Dortmund (2003)

Wichmann, H. E.; Spix, C.; Tuch, T.; Wölke, G.; Peters, A.; Heinrich, J.; Kreyling, W. G.; Heyder, J.: Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany, Part I: role of Particle Number and Particle Mass in HEI-Report. Cambridge MA. (2000) 98: 1-96

Wichmann, H. E.; Heinrich, J., A.; Peters: Gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub. In: Wichmann, H. E., Schlipkötter, H. W., Fülgraff, F. (Hrsg.). „Fortschritte in der Umweltmedizin“. Ecomed-Verl.-Ges. (2002) ISBN 3-609-16105-1

Wichmann, H. E.: Epidemiologie ultrafeiner Teilchen. BIA-Report. St. Augustin. HVBG (2003) 53-86

Wittmaack, K.: In search of the most relevant parameter for quantifying lung inflammatory response to nanoparticle exposure: Particle number, surface area, or what? Environ. Health Perspect. 114 (2006) 187-194

7 Verzeichnis von Abkürzungen und Definitionen

A+A	Aggregate und Agglomerate. Bei der Ansammlung von ultrafeinen Primärteilchen auf einem Filter kann im Allgemeinen nicht unterschieden werden, ob es sich um fest verbundene Aggregate aus Primärteilchen oder locker gebundene Agglomerate handelt. Bei der Beschreibung der hier durchgeführten Messungen wurde daher in Teil 1 des Projektes vereinfachend nur die Bezeichnung „Aggregate“ verwendet. Nunmehr wird diese durch die Abkürzung „A+A“ ersetzt.
BAUA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund, Berlin
BIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, St. Augustin
CB	Carbon black
DPPC	Dipalmitoylphosphatidylcholine (Wichtige Komponente des Surfactant)
GSA	Gesellschaft für Staubmesstechnik und Arbeitsschutz, Neuss
IGF	Institut für Gefahrstoffforschung, Bochum
IPAS	Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin, Gießen
Nanoteilchen	siehe ultrafeine Teilchen
PT	Primärteilchen aus denen A+A zusammengesetzt sind. PT können auch einen Durchmesser >100 nm besitzen

Statistische Parameter

GM	geometrischer Mittelwert
GS	geometrische Standardabweichung
VK	Variationskoeffizient

Staubfraktionen

A-Staub	alveolengängiger Staubanteil
E-Staub	einatembarer Staubanteil
T-Staub	thoraxgängiger Staubanteil
ultrafeine Teilchen	Primärteilchen (PT) mit einem Durchmesser < 100 nm einschließlich der Aggregate und Agglomerate (A+A) solcher PT

Verfahren für die Messung ultrafeiner Teilchen

BET	Messung der spezifischen Oberfläche durch N ₂ -Adsorption
CPC	condensation particle counter
DMPS	differential mobility particle sizer
DPS	diffusion particle sizer
ELPI	electric low pressure impactor
SMPS	scanning mobility particle sizer
TP	Thermalpräzipitator
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ARTEM	analytisches Rastertransmissionselektronenmikroskop
EDX	energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Probenahmeköpfe

GSP	37 mm Filterhalter für E-Staub
GSA	offener 25 mm Filterhalter
GSA-S	Unterteil des 25 mm Filterhalters kombiniert mit einem konischen Tubus mit einer verkleinerten Ansaugöffnung für E-Staub (Eigenbau)
47 SP	47 mm Filterhalter mit einem konischen Tubus mit einer verkleinerten Ansaugöffnung für E-Staub (Eigenbau)
Casella	Filterhalter mit Zyklon für die Probenahme des alveolengängigen Staubes

Untersuchte Schweißarten

LBH	Lichtbogenhandschweißen
EH	Elektrohandschweißen (entspricht LBH)
MIG	Metall-Inertgasschweißen
SG	Schutzgasschweißen (entspricht MIG)
WIG	Wolfram-Inertgasschweißen
BS	Baustahl
ES	Edelstahl

Anhang 1

Dokumentation der Messergebnisse

Übersicht zu den Probenahmen und den Ergebnissen der Gravimetrie

Eine Übersicht zu den Probenahmen und den Ergebnissen der gravimetrischen Auswertung der beaufschlagten Kernporenfilter und der im Respicon eingesetzten Teflonfilter gibt Tabelle 1.

Alle Filter sind mit einer fortlaufenden Nummer (Nr. 62-...) versehen, anhand derer sie dem Datum, der Uhrzeit und der Art der Probenahme und damit auch der simultan durchgeführten registrierenden Messungen zugeordnet werden können. Beaufschlagungen der Filter $\leq 0,02$ mg liegen unter der Nachweisgrenze des Wägeverfahrens. Außerdem können die Ergebnisse kurzzeitiger Probenahmen über nur 1 bis 2 Minuten für die direkte elektronenmikroskopische Auswertung, anders als die Messungen über ca. 1 h, nicht zur Bewertung von Schichtmittelwerten herangezogen werden.

Anh. 1, Tab. 1 Übersicht zu den bei Probenahmen beaufschlagten Kernporen- und Teflonfiltern (Respicon). Angegeben sind Durchmesser D und Porenweite P der eingesetzten Filter. Beaufschlagungen unterhalb der Nachweisgrenze von 20 μg sind ebenso wie die daraus resultierenden Konzentrationen durch *Kursivschrift* gekennzeichnet.

Datum	Filter-Nr. 62-	Kopf	Filter D (mm)	Filter P (μm)	Zeit von	bis	Dauer (min)	Durchfluss (l/min)	Exposition	Beaufschlagung (mg)	Konzentration mg/m^3	Einsatzort
6.10.04	300	GSP	37	0,2			1,5	3,5	Elektrode/Baustahl			Patient
6.10.04	301	GSP	37	0,2			41	3,5	Elektrode/Baustahl			
6.10.04	302	GSA	25	0,2			1,5	1	Elektrode/Baustahl	0,012	8,000	
6.10.04	303	GSA	25	0,2			41	1	Elektrode/Baustahl	0,471	11,488	
4.11.04	304	GSP	37	0,4	10:35	11:38	63	3,5	Elektrode/Baustahl	1,784	8,091	Handwerker
4.11.04	305	GSP	37	0,4	10:36	11:39	63	3,5	Elektrode/Baustahl	1,018	4,617	
4.11.04	306	GSA-S	25	0,2	10:36	11:39	63	1,5	Elektrode/Baustahl	0,732	7,746	
4.11.04	307	GSA	25	0,2	11:00	11:05	5	1	Elektrode/Baustahl	0,062	12,400	
4.11.04	308	GSA	25	0,2	11:15	11:25	10	1	Elektrode/Baustahl	0,077	7,700	
4.11.04	309	GSA	25	0,2	10:40	10:42	2	1	Elektrode/Baustahl	0,015	7,500	
18.11.04	310	GSP	37	0,4	10:51	11:36	45	3,5	WIG/Baustahl	2,035	12,921	Autozubehör
18.11.04	311	GSP	37	0,4	11:07	12:26	79	3,5	Kunststoffrauch	0,525	1,899	
18.11.04	312	GSA-S	25	0,2	10:51	11:38	47	1,5	WIG/Baustahl	0,436	6,178	
18.11.04	313	GSA	25	0,2	11:32	11:34	2	1	WIG/Baustahl	0,038	19,000	
10.12.04	314	GSA	25	0,2	08:06	09:36	90	1	Außenluft	0,017	0,189	Brücke Aulweg
13.1.05	320	RP-A	37		09:34	10:35	63		Diesel			LKW-Reparatur
13.1.05	319	RP-T	37		09:34	10:35	62		Diesel			Abgastest
13.1.05	318	RP-E	37		09:34	10:35	61		Diesel			
20.1.05	315	GSP	37	0,4	09:29	11:41	132	3,5	Diesel	0,041	0,089	
20.1.05	316	GSA	25	0,2	09:50	10:00	10	1	Diesel	0,018	1,800	
20.1.05	317	GSA	25	0,2	11:03	11:08	5	1	Diesel	0,014	2,800	
20.1.05	323	RP-A	37		09:34	11:40	128		Diesel	0,032	0,097	
20.1.05	322	RP-T	37		09:34	11:40	127		Diesel	0,010	0,114	
20.1.05	321	RP-E	37		09:34	11:40	126		Diesel	0,018	0,156	
25.1.05	324	GSP	37	0,4	10:34	11:10	36	3,5	MIG/MAG	0,996	7,905	Tresorbau
25.1.05	325	GSA	25	0,2	10:40	10:42	2	1	MIG/MAG	0,017	8,500	
25.1.05	326	GSA	25	0,2	11:00	11:01	1	1	MIG/MAG	0,021	21,000	
25.1.05	329	RP-A	37		10:37	11:12	37		MIG/MAG	0,087	0,950	
25.1.05	328	RP-T	37		10:37	11:12	36		MIG/MAG	0,025	1,090	
25.1.05	327	RP-E	37		10:37	11:12	35		MIG/MAG	0,035	1,376	

Anh. 1, Tab. 1 Fortsetzung

Datum	Filter-Nr. 62-	Kopf	Filter D (mm)	Filter P (μ m)	Zeit von	Zeit bis	Dauer (min)	Durch- fluss (l/min)	Exposition	Beauf- schlagung (mg)	Konzen- tration mg/m ³	Einsatzort
17.2.05	330	GSA-S	25	0,2	10:24	11:25	61	1,5	Autogen	0,162	1,766	
17.2.05	331	GSP	37	0,4	10:28	11:25	57	3,5	Autogen	0,291	1,461	
17.2.05	332	RP-A	37		10:28	11:25	57		Autogen	0,069	0,452	
17.2.05	333	RP-T	37		10:28	11:25	57		Autogen	0,046	0,673	
17.2.05	334	RP-E	37		10:28	11:25	57		Autogen	0,086	1,130	
24.2.05	335	RP-A	37		10:35	11:35	60		MIG/MAG	0,318	1,845	
24.2.05	336	RP-T	37		10:35	11:35	60		MIG/MAG	0,180	2,569	
24.2.05	337	RP-E	37		10:35	11:35	60		MIG/MAG	0,163	3,288	
24.2.05	338	GSP	37	0,4	10:35	11:35	60	3,5	MIG/MAG	0,905	4,308	
24.2.05	339	GSA-S	25	0,2	10:34	11:34	60	1,5	MIG/MAG	1,687	18,741	
24.2.05	340	GSA	25	0,2	10:36	10:27	2	1	MIG/MAG	0,107	53,292	
24.2.05	341	GSA	25	0,2	10:53	10:54	1	1	MIG/MAG	0,043	42,576	
16.3.05	342	GSP	37	0,4	10:04	11:07	47	3,5	Plasma	0,070	0,428	Autoindustrie
16.3.05	343	RP-A	37		10:04	11:07	47		Plasma	0,021	0,128	Transporter- fertigung
16.3.05	344	RP-T	37		10:04	11:07	47		Plasma	0,015	0,192	
16.3.05	345	RP-E	37		10:04	11:07	47		Plasma	0,026	0,316	
16.3.05	346	GSA-S	25	0,2	10:04	10:50	46	1,5	Plasma	0,191	2,772	
16.3.05	347	GSA	25	0,2	10:30	10:31	1	1	Plasma	0,018	18,140	
16.3.05	348	GSA-S	25	0,2	11:05	12:40	61	1,5	MIG-Löten	0,132	1,445	
16.3.05	349	RP-A	37		11:26	12:38	72		MIG-Löten	0,042	0,226	
16.3.05	350	RP-T	37		11:26	12:38	72		MIG-Löten	0,009	0,246	
16.3.05	351	RP-E	37		11:26	12:38	72		MIG-Löten	0,005	0,258	
16.3.05	352	GSP	37	0,4	11:26	12:42	76	3,5	MIG-Löten	0,093	2,320	
16.3.05	353	GSA	25	0,2	12:11	12:13	2	1	MIG-Löten	0,014	13,951	
16.3.05	354	GSA	25	0,2	12:19	12:20	1	1	MIG-Löten	0,021	40,293	
16.3.05	355	GSP	37	0,4	14:50	15:36	46	3,5	MIG/MAG	0,434	14,53	
16.3.05	356	RP-A	37		14:50	15:36	46		MIG/MAG	0,096	0,73	
16.3.05	357	RP-T	37		14:50	15:36	46		MIG/MAG	0,035	0,89	
16.3.05	358	RP-E	37		14:50	15:36	46		MIG/MAG	0,025	1,02	
16.3.05	359	GSA-S	25	0,2	14:47	15:33	46	1,5	MIG/MAG	0,103	1,49	
16.3.05	360	GSA	25	0,2	15:07	15:09	2	1	MIG/MAG	0,014	6,84	
16.3.05	361	GSA	25	0,2	15:16	15:17	1	1	MIG/MAG	0,019	18,73	
7.3.05	362	GSP	37	0,4	09:38	10:42	64	3,5	Diesel	0,287	1,28	Tunnelbau
7.3.05	363	RP-A	37		09:38	10:42	64		Diesel	0,064	0,37	
7.3.05	364	RP-T	37		09:38	10:42	64		Diesel	0,048	0,58	
7.3.05	365	RP-E	37		09:38	10:42	64		Diesel	0,101	1,07	
21.4.05	366	GSP	37	0,4	10:21	11:21	60	3,5	Weichlöten	0,029	0,14	Autozubehör
21.4.05	367	RP-A	37		10:21	11:21	61		Weichlöten	0,012	0,06	
21.4.05	368	RP-T	37		10:21	11:21	62		Weichlöten	0,007	0,09	
21.4.05	369	RP-E	37		10:21	11:21	63		Weichlöten	0,019	0,17	
21.4.05	370	GSA	25	0,2	10:56	10:59	3	1	Weichlöten	0,009	2,85	
26./27.5.05	378	RP-A	37		20:20	20:34	1464		Umwelt	0,025	0,04	IPAS R301
26./27.5.05	377	RP-T	37		20:20	20:34	1464		Umwelt	0,010	0,05	am offenen
26./27.5.05	376	RP-E	37		20:20	20:34	1464		Umwelt	0,018	0,08	Fenster
10.6.05	382	RP-A	37		09:21	10:28	67		Diesel	0,006	0,03	Lebensmittel- Verteilzentrum
10.6.05	381	RP-T	37		09:21	10:28	67		Diesel	0,005	0,05	
10.6.05	380	RP-E	37		09:21	10:28	67		Diesel	0,008	0,09	
10.6.05	379	GSP	37	0,4	09:21	10:28	67	3,5	Diesel	0,018	0,08	
21.6.05	383	GSA-S	25	0,2	09:15	09:49	34	1,5	Laserschweißen	0,022	0,43	SLV Hannover
21.6.05	384	RP-A	37		09:16	09:46	30		Laserschweißen	0,010	0,13	
21.6.05	385	RP-T	37		09:16	09:46	30		Laserschweißen	0,014	0,27	
21.6.05	386	RP-E	37		09:16	09:46	30		Laserschweißen	0,016	0,43	
21.6.05	387	GSP	37	0,4	09:16	09:46	30	3,5	Laserschweißen	0,039	0,37	
21.6.05	388	GSA	25	0,2	09:30	09:32	2	1	Laserschweißen	0,007	3,50	
21.6.05	389	GSA	25	0,2	09:35	09:39	4	1	Laserschweißen	0,014	3,50	
21.6.05	390	GSP	37	0,4	10:23	10:53	30	3,5	MAG Baustahl	0,077	0,73	
21.6.05	391	RP-A	37		10:23	10:53	30		MAG Baustahl	0,045	0,56	
21.6.05	392	RP-T	37		10:23	10:53	30		MAG Baustahl	0,015	0,67	
21.6.05	393	RP-E	37		10:23	10:53	30		MAG Baustahl	0,014	0,79	
21.6.05	394	GSA-S	25	0,2	10:20	10:53	33	1,5	MAG Baustahl	0,029	0,59	
21.6.05	395	GSA	25	0,2	10:34	10:35	1	1	MAG Baustahl	0,049	49,00	
21.6.05	396	GSA	25	0,2	10:38	10:39	1	1	MAG Baustahl	0,015	15,00	
21.6.05	397	GSA	25	0,2	10:44	10:46	2	1	MAG Baustahl	0,076	38,00	
21.6.05	398	GSA	25	0,2	10:49	10:51	2	1	MAG Baustahl	0,103	51,50	
21.6.05	399	GSA-A	25	0,2	11:17	11:43	26	1,5	MIG Alu	0,042	1,08	
21.6.05	400	RP-A	37		11:17	11:43	26		MIG Alu	0,099	1,38	

Anh. 1, Tab. 1 Fortsetzung

Datum	Filter-Nr. 62-	Kopf	Filter		Zeit		Dauer (min)	Durchfluss (l/min)	Exposition	Beaufschlagung (mg)	Konzentration mg/m ³	Einsatzort
			D (mm)	P (µm)	von	bis						
21.6.05	401	RP-T	37		11:17	11:43	26		MIG Alu	0,024	1,52	SLV Hannover
21.6.05	402	RP-E	37		11:17	11:43	26		MIG Alu	0,011	1,60	
21.6.05	403	GSP	37	0,4	11:17	11:43	26	3,5	MIG Alu	0,135	1,48	
21.6.05	404	GSA	25	0,2	11:23	11:25	2	1	MIG Alu	0,033	16,50	
21.6.05	405	GSA	25	0,2	11:33	11:35	2	1	MIG Alu	0,048	24,00	
21.6.05	406	GSA-S	25	0,2	12:58	13:25	27	1,5	MAG Baust. Rutil CO2	0,071	1,75	
21.6.05	407	RP-A	37		13:00	14:00	60		MAG Baust. Rutil CO2	0,255	1,59	
21.6.05	408	RP-T	37		13:00	14:00	60		MAG Baust. Rutil CO2	0,590	4,70	
21.6.05	409	RP-E	37		13:00	14:00	60		MAG Baust. Rutil CO2	0,039	4,74	
21.6.05	410	GSP	37	0,4	13:00	13:49	49	3,5	MAG Baust. Rutil CO2	0,667	3,89	
21.6.05	411	GSA	25	0,2	13:05	13:07	2	1	MAG Baust. Rutil CO2	0,325	162,5	
21.6.05	412	GSA	25	0,2	13:19	13:21	2	1	MAG Baust. bas. Corgon	0,281	140,5	
9.8.05	413	GSA	25	0,2	10:00	10:02	2	1	Lötstation	0,533	267	Labor
9.-10.8.05	414	GSP	37	0,4	mehrfach		94	3,5	Kopierer 1, 2, 3	0,039	0,119	Büro
9.-10.8.05	415	RP-A	37		mehrfach		94		Kopierer 1, 2, 3	0,01	0,04	
9.-10.8.05	416	RP-T	37		mehrfach		94		Kopierer 1, 2, 3	0,008	0,06	
9.-10.8.05	417	RP-E	37		mehrfach		94		Kopierer 1, 2, 3	0,003	0,07	
26.8.05	418	GSP	37	0,4	07:45	08:03	18	3,5	Außenluft	0,026	0,413	Brücke Aulweg
26.8.05	419	RP-A	37		07:45	08:46	61		Außenluft	0,008	0,060	
26.8.05	420	RP-T	37		07:45	08:46	61		Außenluft	0,016	0,160	
26.8.05	421	RP-E	37		07:45	08:46	61		Außenluft	0,014	0,245	
1.9.05	422	GSP	37	0,4	10:37	11:48	71	3,5	Büro Toreinfahrt	0,034	0,137	Autozubehör
1.9.05	422a	GSP	37	0,4	12:45	14:00	75	3,5	Werkshallen mit	0,025	0,095	
1.9.05	422b	GSP	37	0,4	12:56	14:09	73		Gabelstapler, Lötten	0,041	0,160	
1.9.05	423	RP-A	37		10:37	11:48	72		Dieseleruß	0,004	0,045	
1.9.05	424	RP-T	37		10:37	11:48	73		Dieseleruß	0,007	0,087	
1.9.05	425	RP-E	37		10:37	11:48	74		Dieseleruß	0,006	0,122	
7.9.05	426	GSP	37	0,4	10:31	11:41	70	3,5	Kunststoff	0,091	0,370	Autozubehör
7.9.05	427	RP-A	37		10:33	11:43	70		Kunststoff	0,044	0,330	Drahtum-
7.9.05	428	RP-T	37		10:33	11:43	71		Kunststoff	0,024	0,453	mantlung
7.9.05	429	RP-E	37		10:33	11:43	72		Kunststoff	0,015	0,534	
7.9.05	430	GSA	25	0,2	10:55	10:57	2	1	Kunststoff	0,227	113	
7.9.05	431	GSA	25	0,2	10:58	10:59	1	1	Kunststoff	0,333	333	
16.9.05	432	GSA	25	0,2	09:30	10:15	45	1,5	Hartlöten	0,076	1,125	Installateur
16.9.05	433	GSP	37	0,4	09:30	09:59	29	3,5	Hartlöten	0,864	8,510	
16.9.05	434	RP-A	37		09:32	10:17	45		Hartlöten	0,242	2,044	
16.9.05	435	RP-T	37		09:32	10:17	45		Hartlöten	0,030	4,069	
16.9.05	436	RP-E	37		09:32	10:17	45		Hartlöten	0,058	4,344	
16.9.05	437	GSA	25	0,2	09:45	09:46	1	1	Hartlöten	0,008	7,891	
16.9.05	438	GSA	25	0,2	09:55	09:56	1	1	Hartlöten	0,016	16,4	
6.10.05	439	GSA-S	25	0,2	10:11	10:52	41	1,5	WIG	0,030	0,484	Schweißer-
6.10.05	440	GSP	37	0,4	10:12	10:53	41	3,5	WIG	0,077	0,538	werkstatt
6.10.05	441	RP-A	37		10:12	10:53	41		WIG	0,013	0,122	
6.10.05	442	RP-T	37		10:12	10:53	41		WIG	0,012	0,208	
6.10.05	443	RP-E	37		10:12	10:53	41		WIG	0,012	0,297	
13.10.05	444	GSA-S	25	0,2	10:24	10:54	30	1,5	Plasmaschneiden	0,025	0,563	Schweißer-
13.10.05	445	GSP	37	0,4	10:10	11:00	50	3,5	Plasmaschneiden	0,616	3,520	werkstatt
13.10.05	446	RP-A	37		10:10	11:00	51		Plasmaschneiden	0,076	0,567	
13.10.05	447	RP-T	37		10:10	11:00	52		Plasmaschneiden	0,026	0,674	
13.10.05	448	RP-E	37		10:10	11:00	53		Plasmaschneiden	0,020	0,779	
15.11.05	449	GSP	37	0,4	10:44	11:45	61	3,5	Diesel	0,047	0,219	Kfz-Werkstatt
15.11.05	450	RP-A	37		10:44	11:45	61		Diesel	0,010	0,063	
15.11.05	451	RP-T	37		10:44	11:45	61		Diesel	0,012	0,120	
15.11.05	452	RP-E	37		10:44	11:45	61		Diesel	0,012	0,180	
22.11.05	453	GSA-S	25	0,2	09:34	10:26	52	1,5	WIG	0,047	0,606	Herstellung v.
22.11.05	454	GSP	37	0,4	09:39	10:31	52	3,5	WIG	0,195	1,073	Verpackungs-
22.11.05	455	RP-A	37		09:39	10:31	52		WIG	0,018	0,132	Maschinen
22.11.05	456	RP-T	37		09:39	10:31	52		WIG	0,012	0,193	
22.11.05	457	RP-E	37		09:39	10:31	52		WIG	0,010	0,250	
22.11.05	458	GSA	25	0,2	10:07	10:09	2	1	WIG	0,006	3,143	
9.-17.11.05	459	GSP	37	0,4	mehrfach		28	3,5	Rettungshubschrauber	0,020	0,201	Landeplatz
30.1.06	460	GSA	25	0,2	15:27	17:05	98	3	Kopierer 1	0,015	0,050	Büro IPAS
30.1.06	461	GSA	25	0,2	15:27	17:05	98	2	Kopierer 1	0,012	0,059	
30.1.06	462	GSA	25	0,2	15:27	17:15	108	3	Kopierer 1	0,144	0,444	

Anh. 1, Tab. 1 Fortsetzung

Datum	Filter-Nr. 62-	Kopf	Filter D (mm)	Filter P (μm)	Zeit von	Zeit bis	Dauer (min)	Durchfluss (l/min)	Exposition	Beaufschlagung (mg)	Konzentration mg/m^3	Einsatzort
16.2.06	463	GSA-S	25	0,2	10:15	11:21	66	1,5	MIG Edelstahl	0,264	2,666	Herstellung von Gitterrosten
16.2.06	464	GSP	37	0,4	10:19	11:25	66	3,5	MIG Edelstahl	0,366	1,584	
16.2.06	465	RP-A	37		10:19	11:25	66	2,66	MIG Edelstahl	0,106	0,608	
16.2.06	466	RP-T	37		10:19	11:25	66	0,33	MIG Edelstahl	0,053	0,811	
16.2.06	467	RP-E	37		10:19	11:25	66	0,111	MIG Edelstahl	0,063	1,092	
23.2.06	468	GSA-S	25	0,2	09:36	10:58	82	1,5	WIG/MAG Edelstahl	0,531	4,321	
23.2.06	469	GSP	37	0,4	09:40	10:50	70	3,5	WIG/MAG Edelstahl	1,158	4,728	
23.2.06	470	RP-A	37		09:40	10:50	70	2,66	WIG/MAG Edelstahl	0,230	1,220	
23.2.06	471	RP-T	37		09:40	10:50	70	0,33	WIG/MAG Edelstahl	0,072	1,424	
23.2.06	472	RP-E	37		09:40	10:50	70	0,111	WIG/MAG Edelstahl	0,057	1,633	
23.2.06	473	GSA	25	0,2	10:47	10:48	1	1	WIG/MAG Edelstahl	0,018	18,4	
9.3.06	474	GSA-S	25	0,2	09:39	10:56	77	1,5	MIG Alu	2,646	22,9	
9.3.06	475	GSP	37	0,4	09:44	10:50	66	3,5	MIG Alu	0,569	2,461	
9.3.06	476	RP-A	37		09:44	10:50	66	2,66	MIG Alu	0,174	0,983	
9.3.06	477	RP-T	37		09:44	10:50	66	0,33	MIG Alu	0,032	1,034	
9.3.06	478	RP-E	37		09:44	10:50	66	0,111	MIG Alu	0,059	1,283	
9.3.06	479	GSA	25	0,2	10:02	10:03	1	1	MIG Alu	0,133	133	
9.3.06	480	GSA	25	0,2	10:06	10:07	1	1	MIG Alu	0,521	521	
15.3.06	481	GSA-S	25	0,2	09:36	10:39	63	1,5	MAG Edelstahl	0,301	3,181	Blechverarbeitung
15.3.06	482	GSP	37	0,4	09:50	10:47	57	3,5	MAG Edelstahl	0,881	4,414	
15.3.06	483	RP-A	37		09:39	10:47	68	2,66	MAG Edelstahl	0,303	0,910	
15.3.06	484	RP-T	37		09:39	10:47	68	0,33	MAG Edelstahl	0,059	1,310	
15.3.06	485	RP-E	37		09:39	10:47	68	0,111	MAG Edelstahl	0,063	1,630	
15.3.06	486	GSA	25	0,2	10:30	10:31	1	1	MAG Edelstahl	0,032	31,5	
2.8.06	487	GSP	37	0,4	16:15	16:55	40	3,5	Zigarettenrauch	0,420	2,998	Kammerversuch mit Rauchern
2.8.06	488	GSP	37	0,4	16:15	16:49	34	3,5	Zigarettenrauch	0,393	3,304	
2.8.06	489	RP-A	37		16:15	17:27	72	2,66	Zigarettenrauch	0,82	4,530	
2.8.06	490	RP-T	37		16:15	17:27	72	0,33	Zigarettenrauch	0,107	4,552	
2.8.06	491	RP-E	37		16:15	17:27	72	0,111	Zigarettenrauch	0,039	4,575	
2.8.06	492	GSA	25	0,2	16:15	16:30	15	1	Zigarettenrauch	0,073	4,867	
2.8.06	493	GSA	25	0,2	16:30	16:45	15	1	Zigarettenrauch	0,052	3,467	
2.8.06	494	GSA	25	0,2	16:45	17:00	15	1	Zigarettenrauch	0,074	4,933	

Übersicht zu den registrierenden Messungen mit dem Respicon

Die Korrelation zwischen A-, T- und E-Fraktion

Die Korrelation zwischen den Momentanwerten der A-, der T- und der E-Fraktion wurde während der Einzelmessungen regelmäßig durch Streudiagramme veranschaulicht, vgl. z. B. Abb. 17 in Anhang 3. Diese Diagramme lassen erkennen, ob ein Aerosol fast ausschließlich aus der A-Fraktion besteht oder ob auch größere Anteile vorhanden sind und ob im niedrigen und im hohen Konzentrationsbereich unterschiedliche Anteile dieser Fraktionen beobachtet werden können. Während sich z. B. Aerosole im Konzentrationsbereich $< 100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ fast ausschließlich aus der A-Fraktion zusammensetzen können, werden in den Aerosolen bei höheren Konzentrationen, etwa bei Schweißrauche, in der Regel auch größere Anteile der T- und der E-Fraktion registriert. So vergleicht Abbildung 17 (Anh. 3) das MIG-Löten mit dem bei höherer Temperatur erfolgenden MIG-Schweißen. Beide Streudiagramme lassen Messpunkte längs der Identitätsgeraden $A = E$ erkennen und zusätzlich, oberhalb eines Mindestwertes der E-Fraktion, auch einen hiervon abgesetzten Bereich $E > A$. Dieser Mindestwert liegt oberhalb von etwa $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für das MIG-Löten und oberhalb von etwa $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für das MIG-Schweißen (bei Annahme einer Standardkalibrierung). Während beim MIG-Schweißen Messpunkte $E > A$ das Bild klar dominieren und unterhalb einer Konzentration der E-Fraktion von $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ praktisch keine Messpunkte angetroffen werden, erstrecken sich diese beim MIG-Löten überwiegend

längs der Geraden $A = E$, und zwar bis in den Konzentrationsbereich $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Hieraus könnte für die Schweißrauche auf eine stärkere Neigung zu Agglomeration und Aggregation als für die Lötrauche geschlossen werden. Allerdings sind auch die unterschiedlichen Gegebenheiten der Probenahme zu berücksichtigen.

Soweit z. B. Dieselruße mit Straßenstaub oder Schweißrauche mit Schleifstäuben verunreinigt sind, können diese durch eine auffällige Zunahme der T- und der E-Fraktion in den Diagrammen in Erscheinung treten.

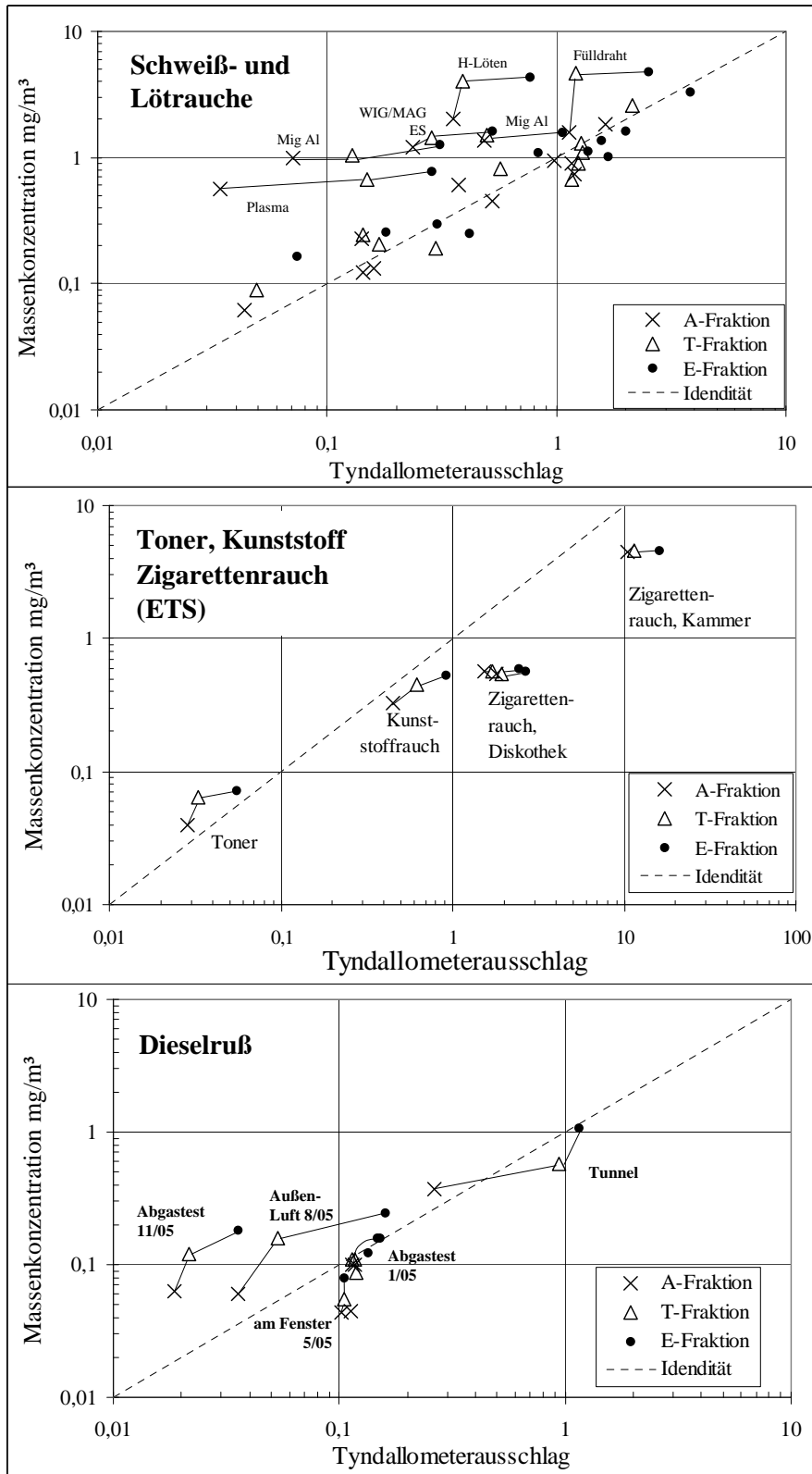
Faktoren für die Kalibrierung des Tyndallometerausschlags

Eine Übersicht zu den Mittelwerten der Tyndallometerausschläge bei Standardkalibrierung und den aus der Filterbeaufschlagung gewonnenen Massenkonzentrationen für die A-, T- und E-Fraktion zeigt Abbildung 1 für Schweiß- und Lötrauche (oben) im Vergleich zu Aerosolen von Tonerstäuben aus Kopierern, Kunststoffrauch von einer Kupferdrahtummantelung und Passivrauchemission (Mitte) sowie Dieselruß aus Kraftfahrzeugreparaturbetrieben und von Außenluftmessungen (unten).

Aus dem Verhältnis zwischen der Massenkonzentration und dem Mittelwert des Tyndallometerausschlages können die Faktoren abgelesen werden, die für die Kalibrierung der Streulichtmessungen der A-, T- und E-Fraktion erforderlich sind. Für Schweiß- und Lötrauche stimmen die Tyndallometerausschläge entweder annähernd mit den Massenkonzentration überein oder sie überragen diese um bis zu einer Zehnerpotenz. Als mögliche Ursache kommt eine gegenüber der Vorgabe erhöhte Dichte der Schweiß- und Lötrauche sowie ein erhöhter Massebeitrag durch außergewöhnlich grobe Teilchen in Frage, die durch Streulichtmessungen nur unzureichend erfasst werden. Insbesondere beim Löten könnten außerdem Flussmitteldämpfe auftreten, die im Luftraum nicht als Teilchen erfasst werden, sich aber in den Poren der Filter niederschlagen können.

Im Gegensatz dazu wird für den Kunststoffrauch und den Zigarettenrauch eine gegenüber dem Tyndallometerausschlag reduzierte Massenkonzentration beobachtet, die als Hinweis auf eine unzureichende Erfassung der zum Teil flüssigen Aerosolteilchen durch die Filter gewertet werden kann. Insbesondere bei den Zigarettenrauch-Aerosolen ergeben sich zusätzliche Hinweise auf eine differenzierte Beständigkeit der Filterniederschläge der drei Fraktionen. Während nämlich der Tyndallometerausschlag für die E-Fraktion stets deutlich größer als für die A-Fraktion erscheint, ergeben sich für beide Fraktionen aufgrund der Filterbelegung stets annähernd gleiche Massenkonzentrationen.

Systematische Abweichungen zwischen Tyndallometerausschlag und Massenkonzentration werden dagegen weder für die Tonermessung noch für Dieselruß-Aerosole beobachtet. Stattdessen zeigt sich insbesondere für die Dieselrußmessungen ein breiter Streubereich um die Identitätsgerade, der durch die im Allgemeinen geringe Filterbelegung im Bereich der Nachweisgrenze der Wägemethode verursacht werden dürfte.



Anh. 1, Abb. 1 Massenkonzentrationen der A-, T- und E-Fraktion im Vergleich zu den Mittelwerten der Tyndallometerausschläge bei Standardkalibrierung. Schweiß- und Lötrauche (oben) im Vergleich mit Tonestäuben aus Kopierern, Kunststoffrauch und Passivrauchemissionen (Mitte) und Dieselruß (unten).

Übersicht zu den registrierenden Messungen der Teilchenkonzentration

Eine Übersicht zu den insgesamt durchgeführten registrierenden Messungen mit dem CPC geben die Tabellen 2 und 3.

Anh. 1, Tab. 2 Registrierende Messungen mit dem CPC beim Löten und Schweißen.

	Messung vom	Tätigkeit	Pro benahme		Verdünnung	Anzahlkonzentration			T/cm ³	
			Beginn	Ende		MW	s	Min	Median	Max
1.	6.10.04	Patient, LBH-Schweißen	10:04	11:58	1	139.403	128.107	1.582	51.745	442.084
2.	4.11.04	LBH-Schweißen	10:35	11:38	60	489.453	438.693	10.560	438.720	8.632.740
3.	18.11.04	WIG-Schw. Autozubehör	10:53	11:39	1	245.370	54.877	79.631	246.350	379.453
4.	21.4.05	Küster/Löten	10:36	11:36	1	58.931	99.572	8.432	16.472	622.545
5.	25.1.05	Safe MIG	10:37	11:12	30	166.033	62.466	82.200	163.470	448.920
6.	17.2.05	Safe AutogenSchweißen	10:34	11:31	10	196.906	16.673	4.521	161.390	218.409
7.	24.2.05	Safe MIG	10:42	11:42	30	470.313	258.902	120.450	463.470	7.047.090
8.	16.3.05	Plasmaschneiden, Autoherst.	10:13	11:19	9	76.164	286.610	7.956	16.560	3.249.747
9.	16.3.05	MIG-Löten	12:06	12:46	9	72.319	238.587	9	15.026	2.869.749
10.	16.3.05	Plasmaschneiden 2	12:55	13:04	41	390.626	1.608.018	14.760	24.190	13.550.992
11.	16.3.05	MIG-Schweißen	14:58	15:45	41	397.087	1.188.371	15.088	33.784	10.565.454
12.	2.5.05	Tank für Ionentriebe	11:39	11:56	1	13.651	9.016	8.579	10.584	59.067
13.	21.6.05	Laserschweißen	9:18	9:49	10	18.604	22.201	11.560	15.440	522.790
14.	CPC1	Raumpegel	9:18	9:50	1	20.713	2.571	13.043	20.164	48.642
15.-18.	21.6.05	SLV Baustahl-Massivdraht	10:24	10:53	10	131.813	305.544	21.810	45.990	3.041.760
15.	CPC1	100A	10:24	10:36	10	203.261	348.913	21.810	83.985	3.041.760
16.		Pause	10:36	10:37	10	46.438	32.872	22.470	38.555	237.970
17.		130A	10:38	10:46	10	127.029	369.843	26.460	44.850	2.972.000
18.		90-100A	10:46	10:53	10	51.516	114.777	31.670	40.885	1.753.210
19.-26.	21.6.05	MIG Aluminium	11:19	11:45	10	297.064	666.326	30.450	53.105	4.934.880
19.	CPC1	Raumpegel	11:19	11:46	1	50.669	6.047	34.409	50.312	79.621
20.		Pause	11:19	11:20	10	31.958	798	30.450	31.930	34.580
21.		58A	11:20	11:27	10	816.314	1.054.793	33.130	108.030	4.934.880
22.		Pause	11:27	11:34	10	45.613	5.248	38.360	44.510	75.970
23.		70A	11:34	11:37	10	184.396	267.777	39.270	78.770	1.729.220
24.		Pause	11:37	11:39	10	53.025	5.184	46.990	51.920	81.230
25.		70A	11:39	11:42	10	234.980	431.973	46.330	82.790	2.644.010
26.		Pause	11:42	11:45	10	61.489	7.745	46.050	61.870	77.470
27.-30.	21.6.05	Baustahl, Fülldraht	13:01	13:51	20*)	265.223	773.274	37.540	59.780	5.926.240
27.	CPC1	Rutil	13:01	13:16	20*)	466.214	997.942	37.920	65.780	5.904.520
28.		Pause	13:16	13:35	20	52.271	11.468	37.540	49.980	329.700
29.		basisch umhüllt	13:35	13:46	20	455.066	1.108.595	40.460	77.420	5.926.240
30.		Pause	13:46	13:51	20	84.630	35.617	61.180	78.700	541.200
31.-35.	21.6.05	Raumpegel	9:18	11:47	1	36.405	18.048	12.928	36.586	418.210
31.	CPC 2	Laser	9:18	9:50	1	20.713	2.571	13.043	20.164	48.642
32.		Rundgang 1	9:50	10:25	1	32.978	19.623	12.928	30.734	296.670
33.		Baustahl-Massivdraht	10:25	10:53	1	41.095	20.384	21.094	37.869	418.210
34.		Pause	10:53	11:19	1	38.381	2.853	28.173	37.827	50.266
35.		MIG Aluminium	11:19	11:46	1	50.669	6.047	34.409	50.312	79.621
36.		Rundgang 2	13:50	13:59	1	Keine Aufzeichnung, jedoch MP3-Protokol				ca.200.000
37.	21.4.05	Löten Autozubehör	10:36	11:36	1	58.931	99.572	8.432	16.472	622.545
38.	7.7.05	Patient, LBH-Schweißen*)	9:40	15:19	10	174.116	1.548.042	770	19.530	10.273.560
39.	1.9.05	Halle mit Gabelstapler, Löten	10:43	14:15	1	17.948	28.458	9.240	18.531	506.789
40.	1.9.05	Halle mit Gabelstapler, Löten	13:13	14:16	1	12.701	1.670	8.000	12.754	16.691
41.	7.9.05	Elektromontage, CPC1	10:39	11:47	1	31.793	10.046	17.656	30.452	328.149
42.	7.9.05	Kunststoffrauch , CPC2	10:38	11:47	1	35.100	8.367	16.776	33.590	98.603
43.	16.9.05	Hartlöten von Kupferrohren	9:38	10:22	bis 60-fach	6.027.673	7.560.496	13.570	2.847.490	33.351.060
44.	6.10.05	WIG-Schweißen, CPC1	10:21	11:01	bis 60-fach	240.720	194.991	5.520	227.850	3.596.600
45.	6.10.05	WIG-Schweißen, CPC2	10:23	11:03	1	204.892	76.399	9.409	209.728	385.111
46.	13.10.05	Plasmaschneiden, CPC1	10:19	11:20	50	1.045.016	2.711.218	21.800	83.875	15.511.200
47.	13.10.05	Plasmaschneiden , CPC2	10:22	11:12	1	142.281	110.123	34.535	109.662	481.906
48.	22.11.05	Verpackungsmaschinen	9:38	10:31	50	192.856	349.167	113.850	73.700	3.541.650
49.	16.2.06	Gitterrost MIG -Edelstahl CPC1	10:34	11:39	30	278.808	330.708	66.150	176.280	5.475.090
50.		Gitterrost MIG -Edelstahl CPC2	10:41	11:58	1	181.465	73.895	66.244	163.885	538.118
51.	23.2.06	Gitterrost WIG/MAG -E.St. CPC1	9:49	11:00	60	335.155	480.601	143.220	281.220	12.920.700
52.		Gitterrost WIG/MAG -E.St. CPC2	10:10	10:56	1	234.016	44.896	98.088	229.419	406.874
53.	9.3.06	Gitterrost MIG -Aluminium CPC1	9:45	10:51	60	240.576	464.440	66.960	124.860	13.412.820
54.		Gitterrost MIG -Aluminium CPC2	10:03	11:09	1	87.214	43.692	29.813	74.760	389.095
55.	15.3.06	Blechverarbeitung CPC1	9:41	10:49	60	557.259	786.904	30.840	371.670	7.248.960
56.		Blechverarbeitung CPC2	9:59	11:08	1	52.268	10.798	30.848	54.494	78.850
57.		Blechverarbeitung Rundgang	11:29	11:41	1	34.636	6.551	20.882	35.431	60.897

*) Zu Beginn der Messung von 10 auf 20 umgestellt

**) Messung dea Aklingverhaltens mit und ohne Lüftung

Anh. 1, Tab. 3 Registrierende Messungen mit dem CPC bei Dieselrußexposition am Arbeitsplatz sowie bei stationären und mobilen Außenluft- und Innenraummessungen.

	Messung vom	Tätigkeit	Pro benahme		Verdünnung	Anzahlkonzentration			T/cm ³	
			Beginn	Ende		MW	s	Min		Median
1.	20.1.05	Abgastest LKW	9:36	10:36	1	21.172	10.253	3.669	19.340	54.264
2.	20.1.05	Abgastest LKW	10:41	11:41	1	8.729	3.433	4.242	8.616	81.662
3.	6.10.05	Lebensmittelverteiler CPC1	9:21	10:28	1	16.388	21.801	6.253	10.232	279.410
4.	6.10.05	Lebensmittelverteiler CPC1	10:29	11:00	1	26.815	46.873	4.542	11.323	313.241
5.	6.10.05	Lebensmittelverteiler CPC2	9:21	10:28	1	18.502	23.213	7.293	11.954	309.581
6.	20.10.04	Brücke Aulweg	9:37	11:09	1	33.425	26.336	12.215	25.600	337.928
7.	10.12.04	Brücke Aulweg	8:06	9:17	1	69.165	28.369	28.403	60.881	254.206
8.	13.4.05	Brücke Aulweg CPC1	7:21	8:43	1	50.788	42.656	13.154	38.644	409.836
9.	13.4.05	Brücke Aulweg CPC2	7:21	8:43	1	50.788	42.656	13.154	38.644	409.836
10.	10.11.04	Präparationslabor	16:02	17:30	1	26.232	9.248	2.912	6.510	114.655
11.	10.11.04	Präparationslabor	17:30	23:59	1	4.384	1.189	2.912	4.964	8.359
12.	27.4.05	STEM-Labor	8:49	10:59	1	10.477	3.055	5.970	8.191	17.100
13.	13.5.05	Rundgang1 Giessen	10:39	11:58	1	19.457	23.650	4.255	nicht erm.	387.325
14.	13.5.05	Rundgang1: Staubsaugertest	12:00	12:17	1	14.473	13.154	2.831	nicht erm.	239.699
15.	25.5.05	Rundgang2+Bibliothek	10:11	11:51	1	17.223	24.182	3.059	nicht erm.	390.942
16.	26.5.05	Raum 301 24h	20:19	20:43	1	6.405	4.342	0	nicht erm.	16.444
17.	18.5.05	Raum Anatomie	8:42	10:58	1	8.272	3.102	3.527	nicht erm.	27.119
18.	1.7.05	Gi-Frankfurt	15:35	18:18	1	20.157	30.479	2.155	9.205	329.184
19.		RMV	15:35	15:53	1	10.105	7.661	2.155	7.254	53.265
20.		Regionalexpress Giessen-Frankfurt	15:53	16:35	1	5.512	2.343	3.175	5.155	40.459
21.		FFM-Hbf	16:35	16:49	1	39.524	35.630	4.888	32.884	147.239
22.		zur Kaiserstrasse	16:49	16:59	1	75.462	47.646	13.440	69.342	329.184
23.		Untergrund	17:05	16:59	1	30.495	15.858	6.526	28.869	118.051
24.		S-Bahn HBHF-Konstabler Wache	17:05	17:16	1	5.802	791	4.822	5.545	8.097
25.		Zeil, Kurt Schuhmacher Strasse	17:25	17:16	1	17.972	19.212	6.900	15.726	280.733
26.		Bus nach Bad Vilbel	17:25	17:52	1	30.397	20.170	8.174	22.976	291.940
27.		Bad Vilbel, Biwerkreisel+Heimweg	17:56	18:12	1	15.331	9.180	6.353	12.102	88.202
28.	20.6.05	Gießen- Reiskirchen	12:38	12:58	1	25.939	24.776	3.846	15.006	211.081
29.		Autobahn Reiskirchen-Hannover	13:08	16:00	1	88.805	32.068	0	88.493	260.086
30.		Parkplatz Reiskirchen	13:09	13:10	1	15.687	17.707	0	10.934	115.068
31.		Kirchhain	13:10	13:40	1	49.226	20.454	9.727	45.868	184.694
32.		Nörten Hardenberg	13:40	14:38	1	93.703	24.440	34.040	90.540	260.086
33.		Stau	14:38	14:54	1	80.593	33.455	11.377	82.666	222.543
34.		Nörten Hardenberg	13:40	14:40	1	93.633	25.935	11.377	90.556	260.086
35.		Srau	14:40	14:51	1	69.332	24.959	20.055	64.338	152.024
36.		Bad Gandersheim	14:51	15:00	1	109.875	9.858	84.996	109.506	145.825
37.		Salzgitter	15:00	15:24	1	84.004	28.695	25.419	82.230	292.629
38.		Abfahrt Herrnhäusen	15:24	15:54	1	128.918	34.798	68.788	120.863	285.519
39.		Garbsen	15:54	16:00	1	74.902	33.603	19.472	69.040	151.167
40.	21.6.05	Autobahn Hannover-Gießen	15:15:00	18:10	1	Keine Aufzeichnung, jedoch MP3-Protokoll				474.000
41.	30.8.05	AutobahnGießen-Mannheim	17:19	18:41	1	80.435	49.716	4.421	72.788	311.224
42.	26.8.05	Dieselruß unter Brücke CPC1	7:52	8:54	1	52.820	32.321	9.355	45.015	242.171
43.	26.8.05	Dieselruß unter Brücke CPC2	7:48	8:50	10	38.349	26.869	6.580	29.265	290.190
44.	9.11.05	Hubschrauberlandeplatz	14:34	14:46	1	41.204	51.586	7.150	14.332	216.762
45.	10.11.05	Hubschrauberlandeplatz	13:14	13:26	1	17.239	37.220	6.218	8.544	306.309
46.	17.11.05	Hubschrauberlandeplatz	13:27	13:33	1	16.307	5.775	8.269	14.884	43.767
47.	8.9.05	Kopierer 1 , CPC2	14:38	15:08	1	4.051	2.146	2.485	3.741	31.475
48.	8.9.05	Kopierer 1 , CPC1	14:41	15:11	1	4.555	848	1.883	4.455	16.354
49.	8.9.05	Kopierer 2 , CPC1	15:31	16:01	1	2.046	1.095	1.045	1.931	24.537
50.	8.9.05	Kopierer 2 , CPC2	15:33	16:03	1	9.258	11.543	1.526	4.259	87.815
51.	8.9.05	Kopierer 3 , CPC1	10:33	11:01	1	4.551	191	3.851	4.553	5.117
52.	8.9.05	Kopierer 3 , CPC2	10:33	11:03	1	6.168	246	5.104	6.163	6.885
53.	1.9.05	Büro mit Dieseleintrag	10:43	11:54	1	12.163	1.683	9.798	11.703	26.202
54.	15.11.05	Abgasuntersuchung	10:57	11:58	50	49.297	43.572	11.150	40.100	498.150
55.	30.1.06	Kopierer 2, CPC1	15:26	17:14	1	9.457	24.738	2.140	5.183	344.479
56.	2.8.06	Zigarette in Kammer CPC1	16:30	17:43	60	503.327	208.566	1.320	523.260	948.060
57.	2.8.06	Zigarette vor Kammer CPC2	16:39	17:52	1	31.776	19.064	3.420	26.117	143.653
58.	11.8.06	Gaststätte Raucherbereich	20:56	21:14	1	198.541	33.879	141.089	190.883	338.930
59.	11.8.06	Gaststätte Raucherbereich	21:14	21:34	1	260.337	35.601	152.473	257.573	337.609
60.	11.8.06	Gaststätte Nichtraucher	22:05	23:07	1	237.820	22.272	178.903	238.033	297.266

Beim Löten und Schweißen werden demnach Mittelwerte von bis zu 816.000 T/cm³ registriert und Maximalwerte von bis zu 13.000.000 T/cm³. Hierbei wurden einerseits Arbeitsplätze mit sehr effektiver Absaugung – wie bei VW – beobachtet, bei denen ein niedriger Grundpegel herrschte, der um ein Vierfaches von kurzzeitigen lokal eng begrenzten Konzentrationsspitzen während der Schweißarbeiten überragt wurde. Bei weniger effektiver Absaugung wird trotz einer ähnlichen Höhe der Konzentrationsspitzen insbesondere ein vielfach höherer Grundpegel beobachtet. Hierbei muss festgestellt werden, dass die Höhe der Spitzenkonzentration entscheidend von der Positionierung der Probenahmeköpfe abhängt.

In Tabelle 3 sind neben Messungen an Arbeitsplätzen mit Exposition gegen Dieselruß auch Innenraum- und Außenluftmessungen zur Erfassung der Umweltbelastung zusammengestellt, die als Referenz zur Bewertung der Teilchenkonzentration am Arbeitsplatz dienen können.

Übersicht zu den elektronenmikroskopischen Auswertungen

Tabelle 4 dokumentiert die bisherigen Auswertungen nach direkter Präparation im Vergleich mit den Teilchenkonzentrationen der CPC-Auswertung. Die verbesserte Größenklassierung nach *Abschnitt 2.1.4* wird erst ab Auswertung Nr. 11 angewendet sowie für sämtliche nach Beaufschlagung am Arbeitsplatz nach indirekter Präparation ausgewerteten Filter, die entsprechend in Tabelle 5 im Vergleich mit den Teilchenkonzentrationen der CPC-Auswertung dokumentiert sind. Die Ergebnisse dieser Auswertung können wegen der übereinstimmenden Methode besonders gut mit den kombinierten wirkungsbezogenen Expositionsparametern von *Abschnitt 3.1* und *4.4* verglichen werden. Der Inhalt dieser Tabellen wird nachfolgend durch die Abbildungen 2 bis 13 jeweils im Vergleich zwischen direkter und indirekter Präparation dargestellt.

So zeigt *Abbildung 2* bzw. *Abbildung 3* den Vergleich der nach direkter bzw. indirekter Präparation bestimmten Konzentrationen der A+A und der PT untereinander und mit den Teilchenkonzentrationen der CPC-Auswertung. Sowohl nach direkter als auch nach indirekter Präparation wird die beste Korrelation zwischen den A+A- und den PT-Konzentrationen der Elektronenmikroskopie beobachtet und nicht zwischen der A+A- und der mit dem CPC gemessenen Teilchenkonzentration. Bei diesem Vergleich ist allerdings zu beachten, dass für die TEM-Analyse nach direkter Präparation insbesondere beim Schweißen Sondenmessungen meist am Kopf des Schweißers über 1 oder 2 Minuten während der Ausführung der Schweißarbeiten erfolgten, dass dagegen die Teilchenkonzentrationsmessung mit dem CPC „halbstationär“ mehr oder weniger weit von dem Schweißvorgang entfernt registriert wurde und im Allgemeinen auf einer Mittelung über die gesamte Probenahmedauer von ca. 1 h einschließlich der Pausen beruhte.

Bei den Dieselrußmessungen wurden dagegen auch nach direkter Präparation die Filter für die TEM-Analyse am selben Ort und mit derselben Mittelungsdauer erfasst wie die CPC-Zählung. Es sollte geprüft werden, inwieweit das Verhalten der drei Wertesätze durch die Messbedingungen einer Werkstattmessung und von zwei Außenluftmessungen im Sommer und im Winter beeinflusst wurde. Bei den Außenluftmessungen können insbesondere im Winter mit dem CPC neben festen Dieselrußpartikeln auch Kondensattröpfchen erfasst werden, die auf dem mit Chloroformdampf behandelten TEM-Präparaten fehlen (RÖDELSPERGER et al., 2002, 2003a). Es wurden jedoch keine gravierenden Unterschiede zwischen den Messergebnissen im Sommer und im Winter beobachtet. Beide male lagen die A+A-Konzentrationen etwa um den Faktor 10 unter den Teilchenkonzentrationen der CPC-Messung, während in der Werkstatt an frisch erzeugtem Dieselruß die A+A-Konzentration sogar die Teilchenkonzentration der CPC-Messung übertraf. Das Beispiel veranschaulicht aber in erster Linie die Schwierigkeit, die sich bei dem Versuch von Schlussfolgerungen aus Einzelmessungen ergeben. Deutlich größere Unterschiede, die eindeutig auf das Auftreten von Tröpfchenaerosolen zurückgeführt werden können, werden aber für das Zigarettenrauchen zwischen der A+A-Konzentration und den Teilchenkonzentrationen der CPC-Messung beobachtet.

Anh. 1, Tab. 4 Auswertungen von Sondenmessungen nach direkter Präparation im Vergleich mit den Ergebnissen der CPC-Auswertung.

Filter . Probenbezeichnung Nr.	Probenahme		Auswertung		Auswertung		Auswertung		Auswertung		Auswertung		Auswertung		Auswertung		Auswertung		Auswertung			
	Dauer	Volumenstrom	Massenbelegung	Felder	PT	n	PT	n	PT	n	PT	n	PT	n	PT	n	PT	n	PT	n	PT	n
62-	min	l/min	mg	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n
1.	2	1	0,015	10	1122	36	5552	178,1	489	439	8633	7,4E+11	2,4E+10	43,6	281,2	31,2	9,0					
2.	2	1	0,038	2	1913	22	47327	544,3	245	55	379	2,5E+12	2,9E+10	23,3	122,0	87,0	10,2					
3.	1	1	0,018	10	1502	44	14864	435,4	76	287	3250	8,3E+11	2,4E+10	26,9	101,7	34,1	20,2					
4.	1	1	0,019	10	2012	32	19910	316,7	397	1188	10565	1,0E+12	1,7E+10	21,7	115,6	62,9	7,3					
5.	1	1	0,021	10	3410	36	33745	356,3	72	239	2870	1,6E+12	1,7E+10	36,5	236,7	94,7	0,9					
6.	90	1	0,017	10	456	61	50	6,7	69	28	254	2,7E+11	3,6E+10	56,8	129,5	7,5	9,6					
7.	10	1	0,018	10	1441	80	1426	79,2	21	10	54	7,9E+11	4,4E+10	29,9	87,2	18,0	24,7					
8.	10	1	0,021	5	3111	19	6157	37,6	166	62	449	2,9E+12	1,8E+10	16,3	148,3	163,7	6,5					
9.	1	1	0,021	8	3	3	37	37,1	59	100	623	1,8E+09	1,8E+09	48,3	60,0	1,0	100,0					
10.	1	1	0,015	25	2943	37	11649	146,5	127	370	2972	7,8E+11	9,8E+09	48,9	303,7	79,5	0,3					
11.	4	1	0,014	25	1205	30	1192	29,7	19	22	523	3,4E+11	8,5E+09	43,1	188,3	40,2	0,8					
12.	1,5	1	0,012	10	1609	27	10615	178,1	139	128	442	1,3E+12	2,2E+10	29,4	241,9	59,6	6,5					
13.	18	3,5	0,026	25	362	22	41	2,5				1,0E+11	6,1E+09	24,5	71,2	16,5	51,4					
14.	28	3,5	0,02	25	309	21	23	1,5				1,1E+11	7,5E+09	31,4	109,7	14,7	15,9					
15.	1	1	0,016	5	40	40	792	791,7	6028	7560	33351	4,9E+10	4,9E+10	22,3	27,6	1,0	100,0					
16.	98	3	0,015	25	295	52	4	0,7	9			7,8E+10	1,4E+10	55,2	147,3	5,7	23,7					
17.	94	3,5	0,039	25	310	27	4	0,3	5			3,1E+10	2,7E+09	45,3	138,7	11,5	11,6					
18.	40	3,5	0,42	10	387	64	50	8,3	503			1,7E+10	2,8E+09	35,0	85,7	6,0	62,8					
19.	40	3,5	0,42	50	414	8	11	0,2	503			3,6E+09	6,9E+07	26,0	236,8	51,8	1,2					
20.	1	1	0,018	10	3993	72	39514	712,5	335	481	12921	2,2E+12	4,0E+10	34,3	165,5	55,5	3,8					
21.	1	1	0,032	5	1936	30	38317	593,8	557	787	7249	1,2E+12	1,9E+10	29,4	177,6	64,5	5,7					
22.	52	1,5	0,047	5	1447	76	367	19,3	193	349	3542	6,1E+11	3,2E+10	26,0	96,2	19,0	34,8					
23.	30	1,5	0,025	10	6276	107	1380	24	1045	2711	15511	2,5E+12	4,2E+10	26,9	131,8	58,7	7,7					
24.	1*)	1*)		25	31	19	123	75,2						32,7	45,1	1,6	90,3					

*) mittlerer kugeläquivalenter Durchmesser aller A+A, einschließlich derjenigen, die durch die Begrenzung des Zählfeldes abgeschnitten wurden

**) Wiederholte Zählung zur Erfassung stark kontrastierender Teilchen, die bei der Auszählung auch kontrastschwacher Teilchen in nur 10 Feldern vereinzelt aufgefallen waren

*** jeweils der niedrigste verwendete Wert

Anh. 1, Tab. 5

Auswertungen von E-Staubmessungen nach indirekter Präparation im Vergleich mit den Ergebnissen der CPC-Auswertung.

Filter Probenbezeichnung Nr.	Probenahme		Auswertung		E-Staub		Konzentration		D(PT)		D(A+A)		PT in A+A mit D<100nm % aller PT					
	Dauer min	Vol.- strom l/min	Masse- beleg. mg	Felder n	PT n	A+A n	mg/m ³	PT x1000	A+A x1000	MW	s	Max		PT mg	A+A mg	nm	nm	
1. 387 Laserschweißen	30	3,5	0,039	25	182	14	0,4	34	3	19	22	523	9,2E+10	7,1E+09	39,0	248	13,0	41,2
2. 412 MAG Baustahl bs*)	2	1	0,281	25	1118	50	140,5	66381	2969	455	1109	5926	4,7E+11	2,1E+10	35,4	156	22,4	15,6
3. 411 MAG Baustahl rt**)	2	1	0,325	10	606	44	162,5	89953	6531	466	998	5905	5,5E+11	4,0E+10	48,7	148	13,8	22,9
4. 305 Elektrode Baustahl	63	3,5	1,018	10	950	61	4,6	1279	82	489	439	8633	2,8E+11	1,8E+10	52,9	197	15,6	16,5
5. 313 WIG Baustahl	2	1	0,038	11	1796	23	19,0	40393	517	245	55	379	2,1E+12	2,7E+10	24,0	85	78,1	13,9
6. 346 Plasmas Baustahl	46	1,5	0,19	25	2317	86	2,8	1329	49	76	287	3250	4,8E+11	1,8E+10	18,0	78	26,9	45,9
7. 352 MIG-Löten Baust.	76	3,5	0,093	10	950	63	0,3	265	18	72	239	2870	7,6E+11	5,0E+10	21,9	85	15,1	71,5
8. 355 MIG/MAG Baustahl	46	3,5	0,43	25	534	29	2,7	394	21	397	1188	10565	1,5E+11	8,0E+09	30,5	118	18,4	13,5
9. 324 MIG/MAG Baustahl	36	3,5	0,996	10	2272	110	7,9	5353	259	166	62	449	6,8E+11	3,3E+10	28,5	84	20,7	16,2
10. 315 Dieselloß Werkstatt	132	3,5	0,041	10	1553	107	0,1	166	11	15	82	82	1,9E+12	1,3E+11	22,1	60	14,5	44,2
11. 304 Elektrode Baustahl	63	3,5	1,784	10	1307	59	8,1	2933	132	489	439	8633	3,6E+11	1,6E+10	48,3	151	22,2	13,8
12. 397 MAG Baustahl ***)	2	1	0,038	25	547	21	19,0	32478	1247	127	370	2972	1,7E+12	6,6E+10	40,0	158	26,0	9,5
13. 445 Plasmas Baustahl	50	3,5	0,616	10	2704	69	3,5	11468	293	1045	2711	15511	3,3E+12	8,3E+10	15,2	68	39,2	33,5
14. 464 MIG Edelstahl	66	3,5	0,366	10	795	44	1,6	1022	57	279	331	5475	6,4E+11	3,6E+10	21,4	101	18,1	38,0
15. 454 WIG Edelstahl	52	3,5	0,195	25	143	19	1,1	93	12	193	349	3542	8,7E+10	1,2E+10	28,4	87	7,5	62,9
16. 482 MAG Edelstahl	57	3,5	0,881	10	3962	108	4,4	5896	161	557	787	7249	1,3E+12	3,6E+10	23,8	125	36,7	16,9
17. 469 MAG, WIG Edelstahl	70	3,5	1,158	10	2768	85	4,7	3354	103	335	481	12921	7,1E+11	2,2E+10	15,8	76	32,6	18,0
18. 475 MIG Aluminium	66	3,5	0,569	10	1747	63	2,5	1123	40	241	464	13413	4,6E+11	1,6E+10	22,4	75	27,7	20,3
19. 331 Autogen Baustahl	57	3,5	0,291	25	186	14	1,5	55	4	197	17	218	3,8E+10	2,9E+09	23,7	90	13,3	14,0
20. 403 MIG Aluminium	27	3,5	0,135	25	798	46	1,4	1003	58	297	666	4935	7,0E+11	4,0E+10	22,5	63	17,3	42,1

*) Fülldraht basisch **) Fülldraht Rutil ***) Schweißdraht, massiv

Eine weitere Übersicht zu den aus der TEM-Analyse resultierenden PT- und A+A-Konzentrationen je m^3 Luft im Vergleich mit dem Ergebnis der CPC-Messung geben die Abbildungen 4 und 5. In Anbetracht des großen Wertebereichs verdeutlicht die Darstellung eine relativ gute Übereinstimmung zwischen der Konzentration der A+A und der mit dem CPC gemessenen Teilchenkonzentration. Für eine der Messungen beim Plasmaschneiden sowie beim Hartlöten, am Kopierer und im Zigarettenrauch ist die Teilchenkonzentration aber auffällig gegenüber der A+A-Konzentration erhöht. Erwartungsgemäß ist die PT-Konzentration im Vergleich zu den A+A- und Teilchenkonzentrationen im Allgemeinen deutlich um eine Größenordnung oder mehr erhöht. Außerdem werden trotz der im Allgemeinen längeren Mittelungsdauer bei der Probenahme nach indirekter Präparation tendenziell die größeren A+A-Konzentrationen beobachtet, die dann eher als nach direkter Präparation die aus den CPC-Messungen resultierenden Teilchenkonzentrationen übertreffen können. Für die halbstationäre Probenahme zur Bestimmung der E-Staubmassenkonzentration und für die CPC-Messung stimmen die Dauer der Probenahme und der Ort der Erfassung weitgehend überein. Werden die E-Staubfilter dieser Probenahme für Auswertungen nach indirekter Präparation herangezogen, kann aus dem Vergleich zwischen der A+A-Konzentration und der gleichzeitig mit dem CPC gewonnenen Teilchenkonzentration ein Maß für die Stabilität der A+A in wässriger Suspension gewonnen werden, und zwar auch dann, wenn ein geeignetes Filter für die Beurteilung der Anzahl und Größe der A+A nach direkter Präparation nicht zur Verfügung steht.

Die Abbildungen 6 und 7 vergleichen die Zahl der PT und A+A je mg der Filterbeaufschlagung. Diese Darstellungsweise ist sowohl für eine Bewertung im Vergleich mit tierexperimentellen Ergebnissen als auch für die Übertragung auf vergleichbare Arbeitsplätze unter Zuhilfenahme von E-Staubmessungen von Nutzen. Sie ist jedoch dadurch beeinträchtigt, dass die für die Sondenmessung nach direkter Präparation verwendeten Filter im Allgemeinen eine Massenbelegung im Bereich der Nachweisgrenze aufweisen und daher nur eingeschränkt für den Vergleich mit den Auswertungen nach indirekter Präparation geeignet sind. Letztere kann in der Regel an stärker beaufschlagten Filtern mit einer Massenbelegung oberhalb der Nachweisgrenze erfolgen. Auch hier wird für die Schweißarbeitsplätze der Trend einer Zunahme der A+A-Konzentration aufgrund des Zerfalls der A+A nach indirekter Präparation beobachtet. Die insbesondere für Dieselruße im Prüfstandversuch nach Abbildung 1.6 und 1.7 beobachtete Zusammenlagerung von A+A in wässriger Suspension kann bei einer einzelnen Abgasmessung in einer Werkstatt tendenziell bestätigt werden, bei der eine Auswertung nach indirekter Präparation möglich war.

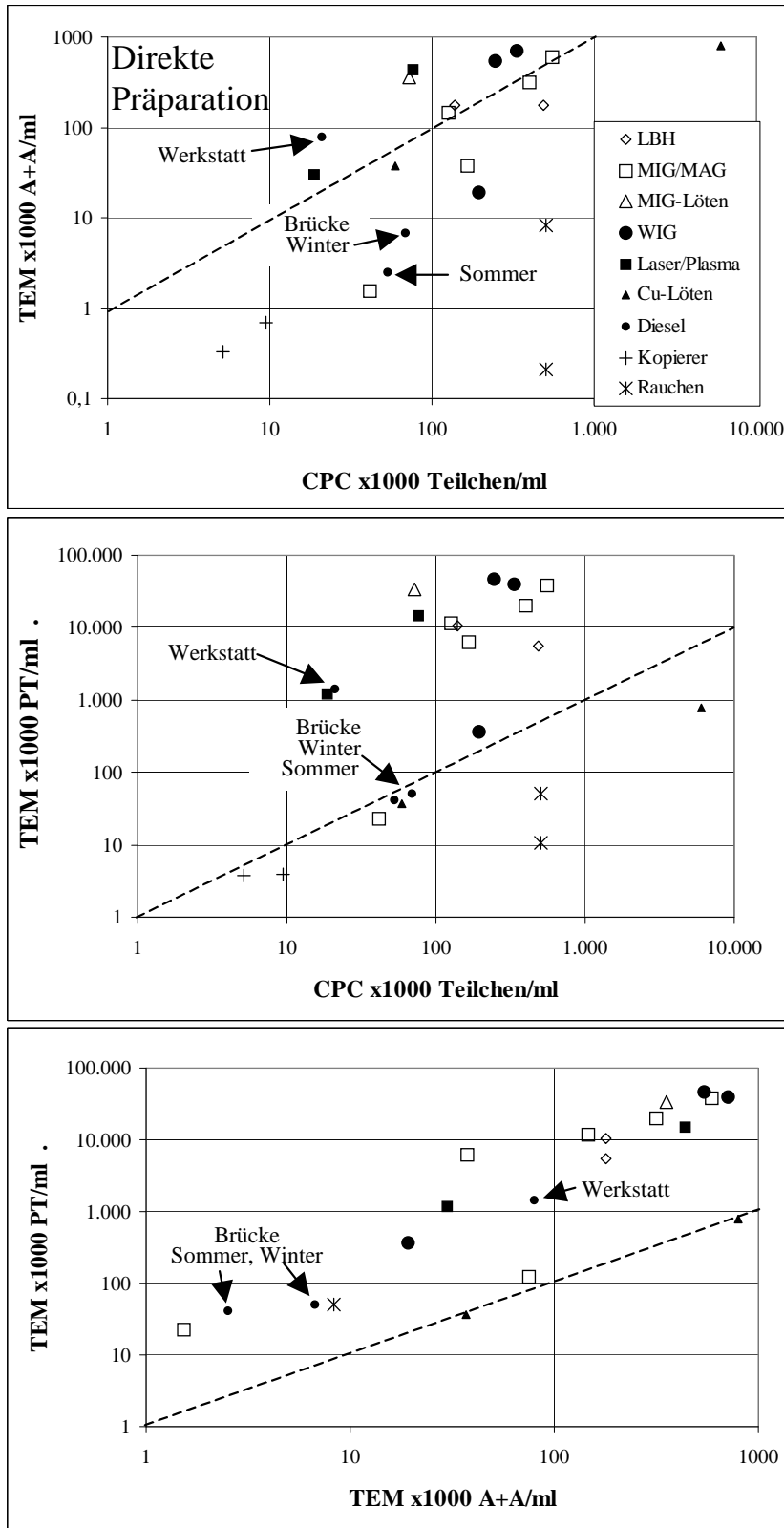
Die Abbildungen 8 und 9 geben eine Übersicht zu der für die Beschreibung der Agglomeration und Aggregation der Nanoteilchen in Teil 1 des Projektes bevorzugt verwendete Anzahl der PT je A+A, die von „1“ für das Weichlöten und Hartlöten von Kupfer beobachtete A+A bis „164“ für das MIG-/MAG-Schweißen von Baustahl reicht. Die Höchstwerte der früheren Messungen in Teil 1 des Projektes bei den Prüfstandversuchen und für das Kesselschweißen am Arbeitsplatz für Auswertungen nach indirekter Präparation werden demnach nicht ganz erreicht, vgl. Abb. 1.6. Erwartungsgemäß lässt auch hier der Trend einer Absenkung beim Übergang zur indirekten Präparation den Zerfall der A+A erkennen.

In den Abbildungen 10 und 11 werden die nach Anzahl gewichteten Mittelwerte der Durchmesser der PT und der kugeläquivalenten Durchmesser der A+A verglichen.

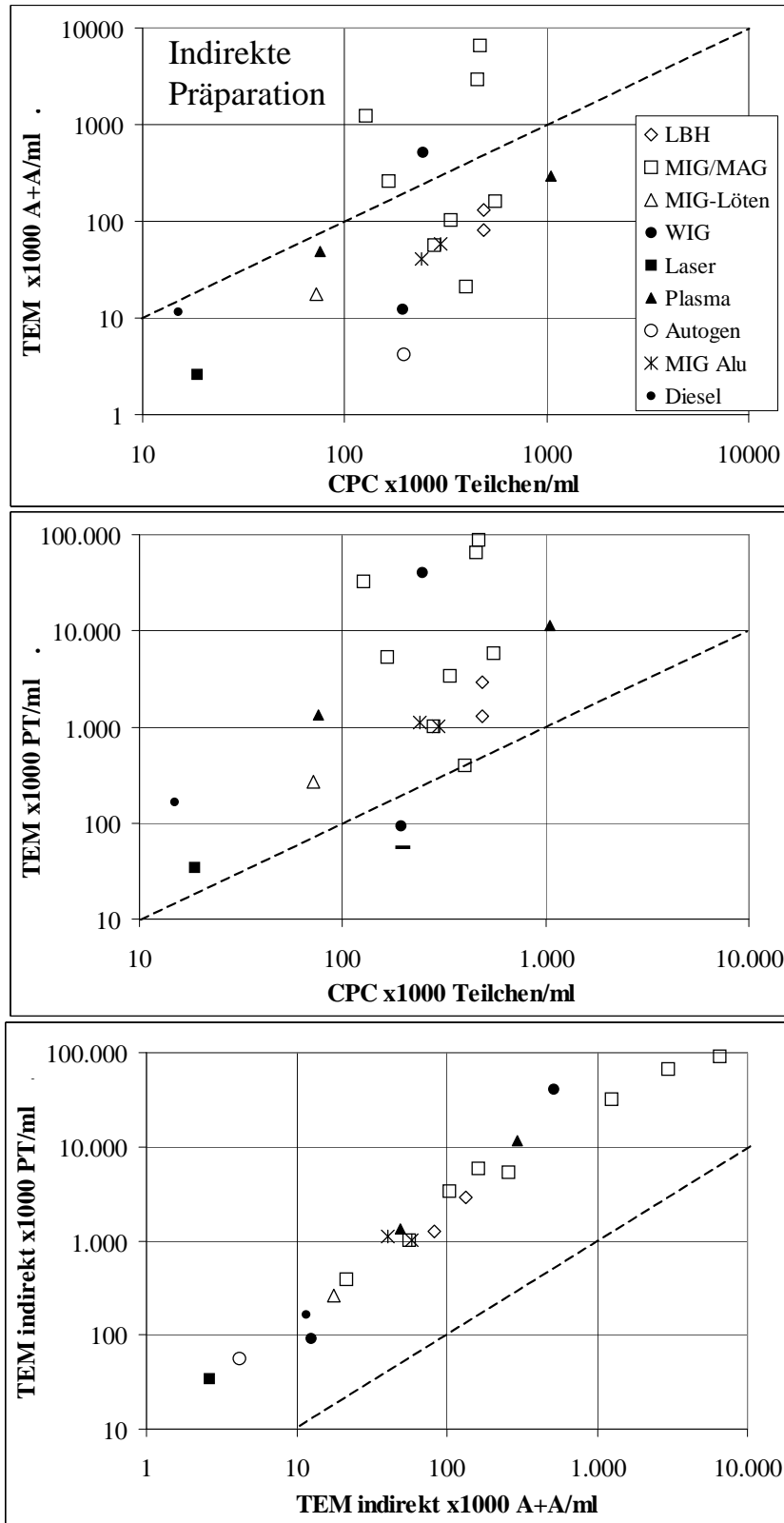
Die mittleren PT-Durchmesser reichen von 16 nm für das MIG-/MAG-Schweißen von Tresoren bis zu 57 nm für die Außenluftmessung im Winter gesammelten Dieselrußteilchen. Wegen des geringen Agglomerationsgrades werden die kleinsten A+A-Durchmesser mit 28 und 60 nm beim Hart- und Weichlöten beobachtet.

Erwartungsgemäß ergeben sich A+A-Durchmesser \leq ca. 100 nm aber auch für den Ruß und für das WIG-Schweißen und das Plasmaschneiden. Dort werden Emissionen in erster Linie aus dem Grundmaterial und nicht aus der Schweißelektrode erwartet. Dies gilt auch für das Laserschweißen, wobei allerdings ein im Vergleich mit der Schweißrauchkonzentration hoher Raumpegel zu Störungen führt. Darüber hinaus zeigt sich der Trend einer Absenkung der Durchmesser auch beim Übergang von der direkten zur indirekten Präparation.

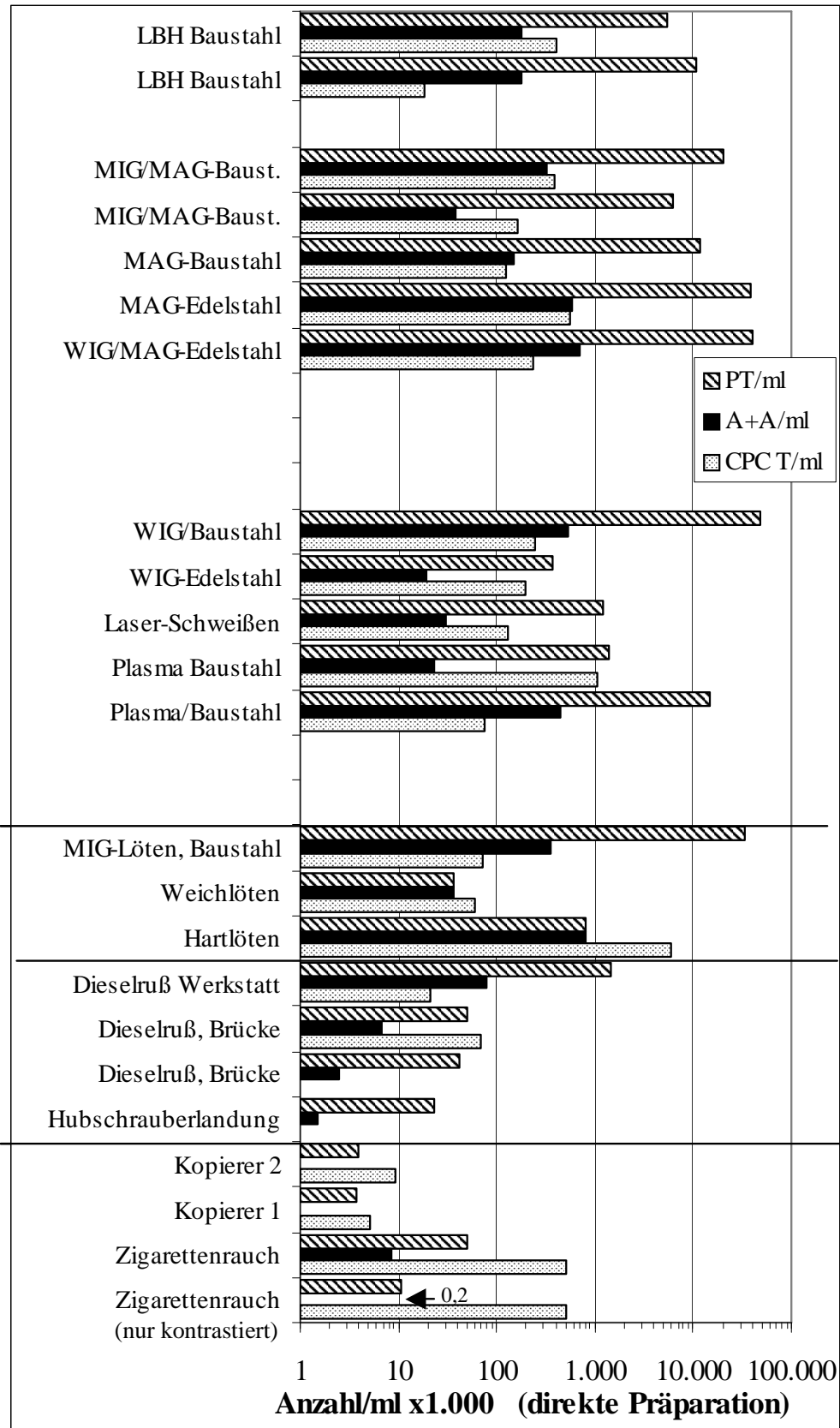
Schließlich zeigen die Abbildungen 12 und 13 in Anlehnung an die Definition ultrafeiner Teilchen den Anteil der PT, der in A+A angetroffen werden kann, welche wegen ihres kugeläquivalenten Durchmessers < 100 nm selbst noch als ultrafeine Teilchen gelten können. Im Vergleich mit den Darstellungen der PT/A+A und der mittleren Größe der A+A beschreibt dieser Parameter mit seinem Anstieg den Zerfall der A+A beim Übergang von der direkten zur indirekten Präparation besonders eindrucksvoll. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass die hier angegebenen %-Anteile, die als Masse%-Anteile interpretiert werden können, generell deutlich zu hoch sein dürften, da Teilchen $D \geq 1 \mu\text{m}$ durch die TEM-Analyse nicht adäquat erfasst werden.



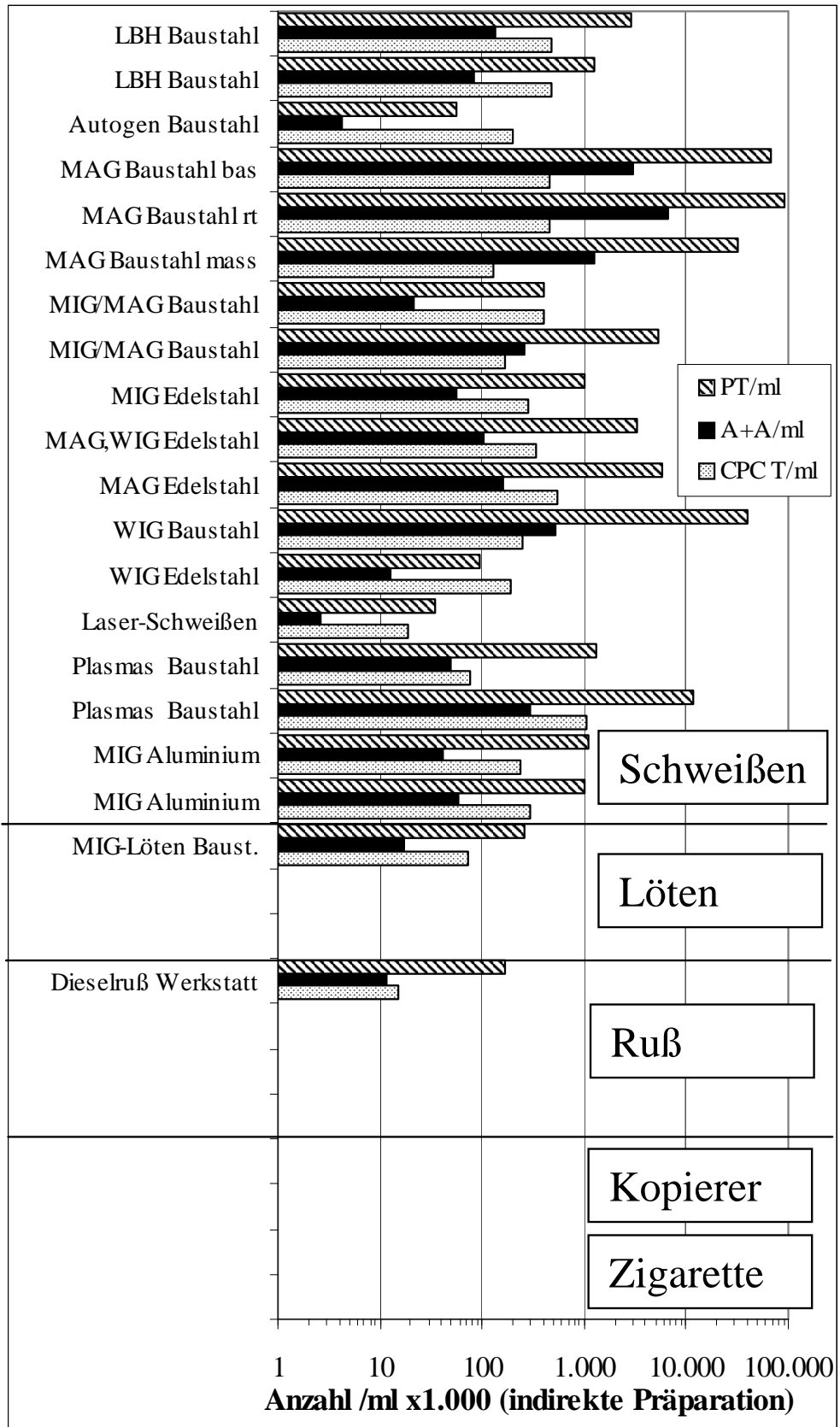
Anh. 1, Abb. 2 Vergleich der nach *direkter Präparation* bestimmten Konzentrationen der A+A (oben) und der PT (Mitte) mit den Mittelwerten der Teilchenkonzentrationen der CPC-Auswertung sowie Vergleich zwischen der PT- und der A+A-Konzentration (unten). Die Identitätsgerade ist jeweils als gestrichelte Linie hinzugefügt.



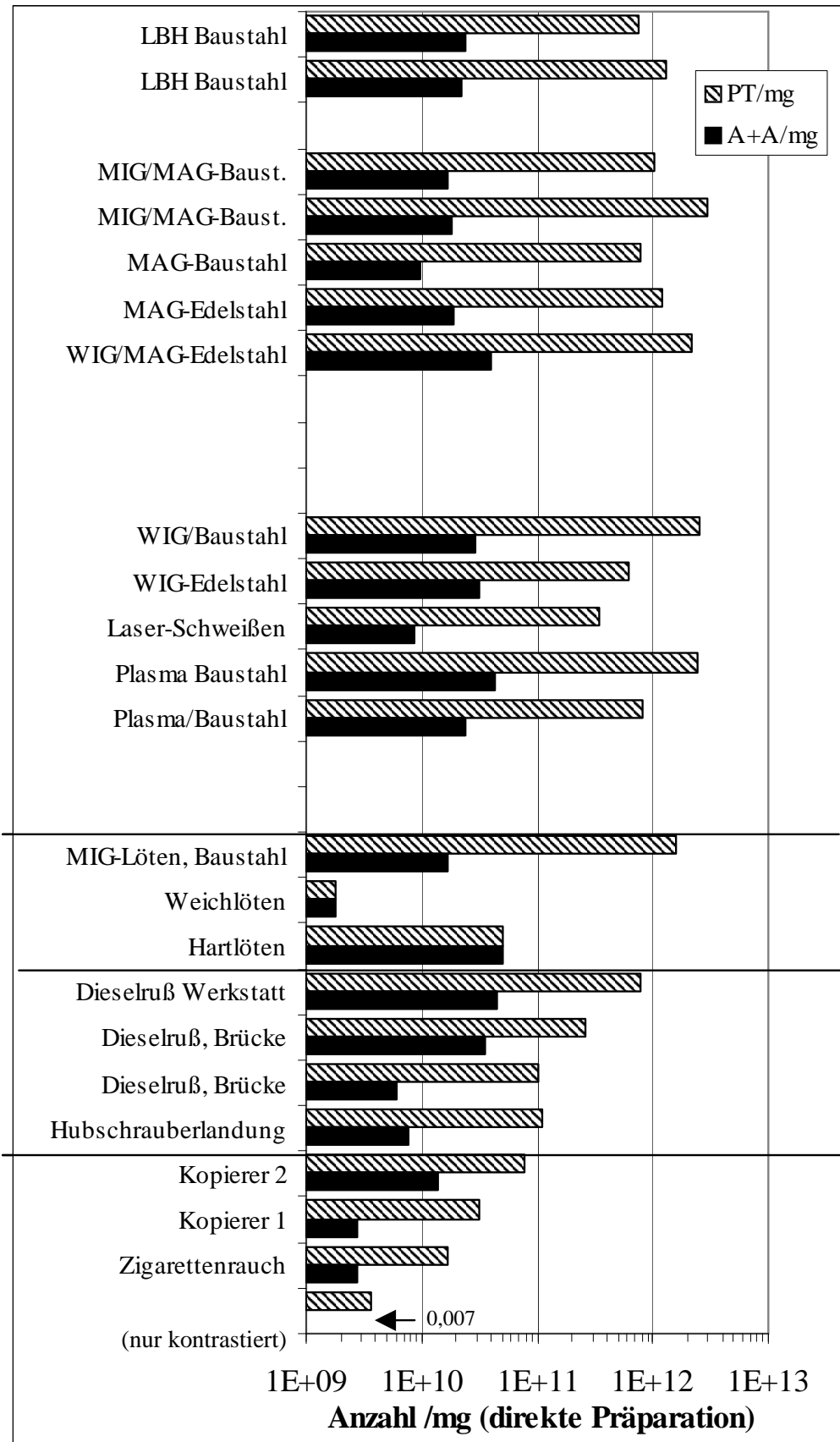
Anh. 1, Abb. 3 Vergleich der nach *indirekter Präparation* bestimmten Konzentrationen der A+A (oben) und der PT (Mitte) mit den Mittelwerten der Teilchenkonzentrationen der CPC-Auswertung sowie Vergleich zwischen der PT- und der A+A-Konzentration (unten). Die Identitätsgerade ist jeweils als gestrichelte Linie hinzugefügt.



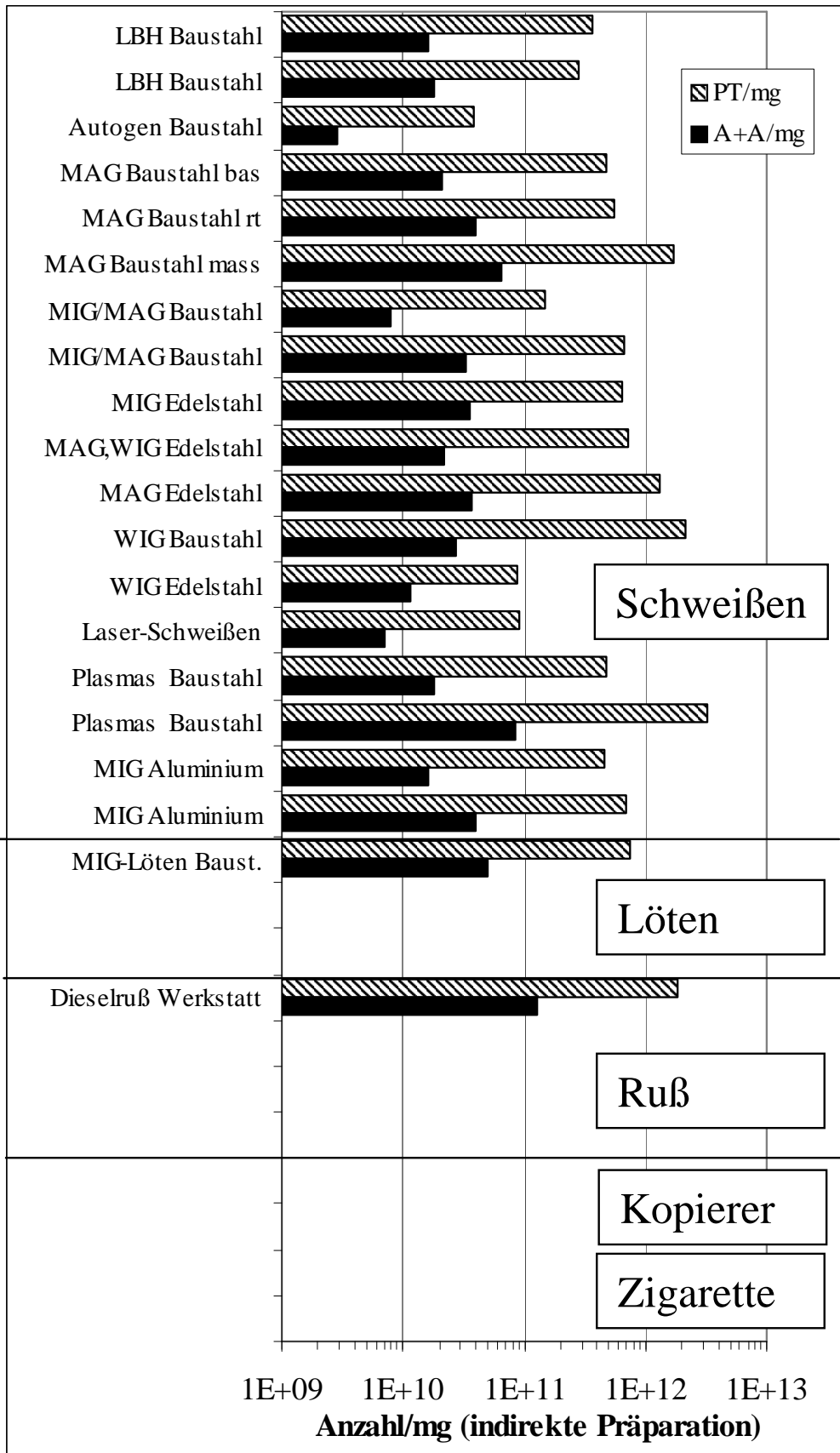
Anh. 1, Abb. 4 PT- und A+A-Konzentrationen je ml Luft aus der TEM-Analyse nach *direkter Präparation* im Vergleich mit dem Ergebnis der CPC-Messung.



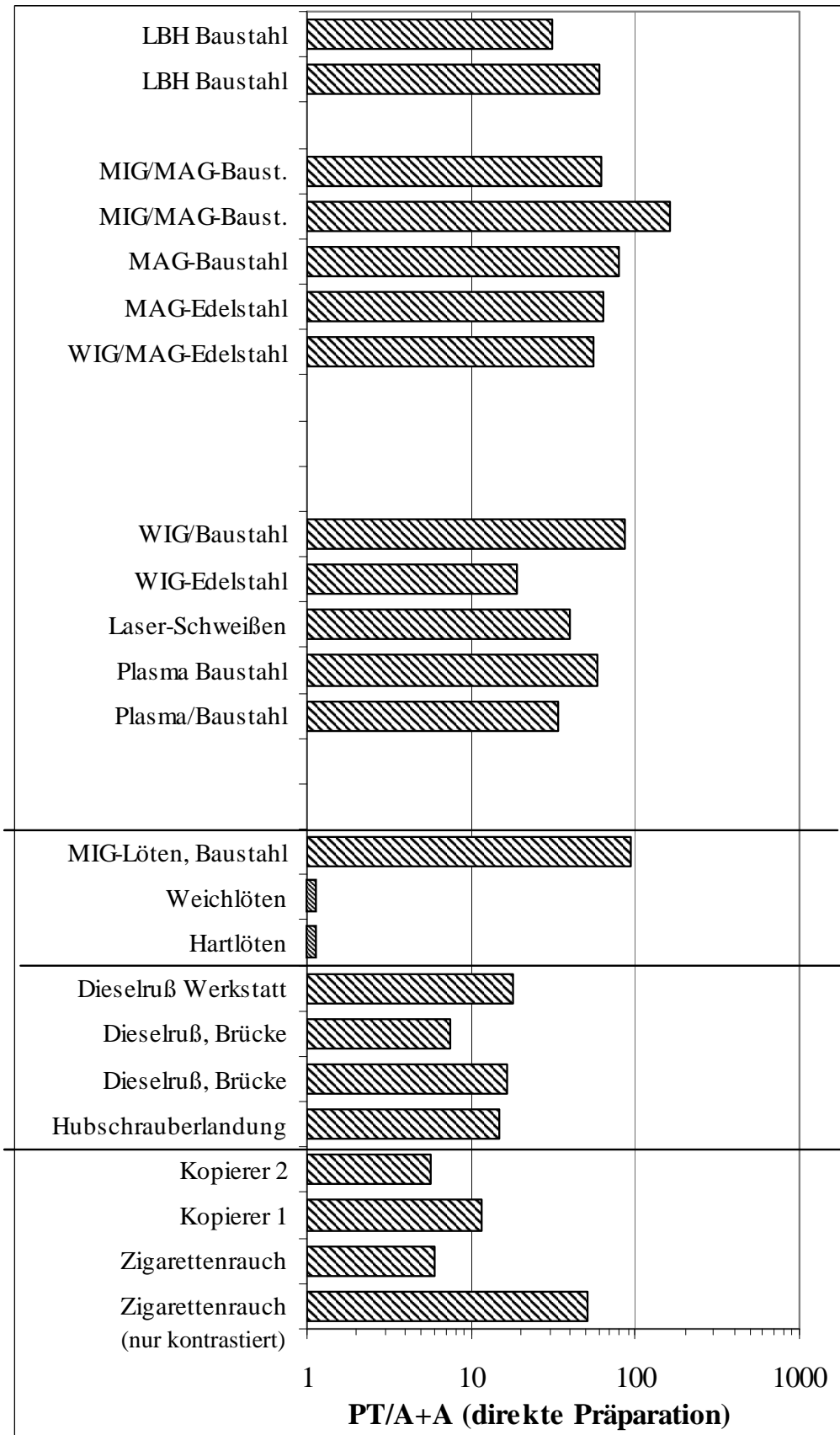
Anh. 1, Abb. 5 PT- und A+A-Konzentrationen je ml Luft aus der TEM-Analyse nach *indirekter Präparation* im Vergleich mit dem Ergebnis der CPC-Messung.



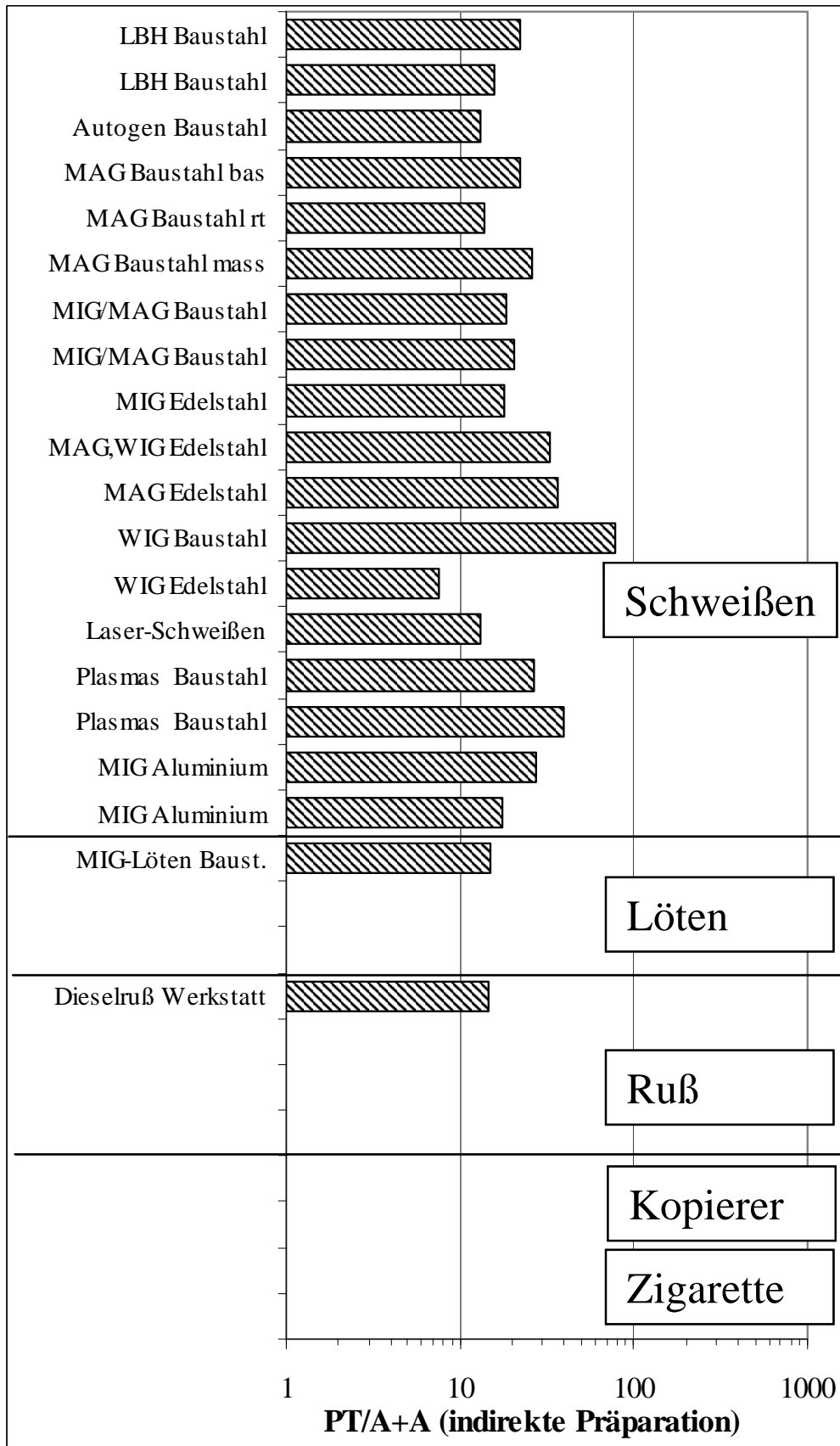
Anh. 1, Abb. 6 Zahl der PT und A+A je mg der Filterbeaufschlagung aus der TEM-Analyse nach direkter Präparation.



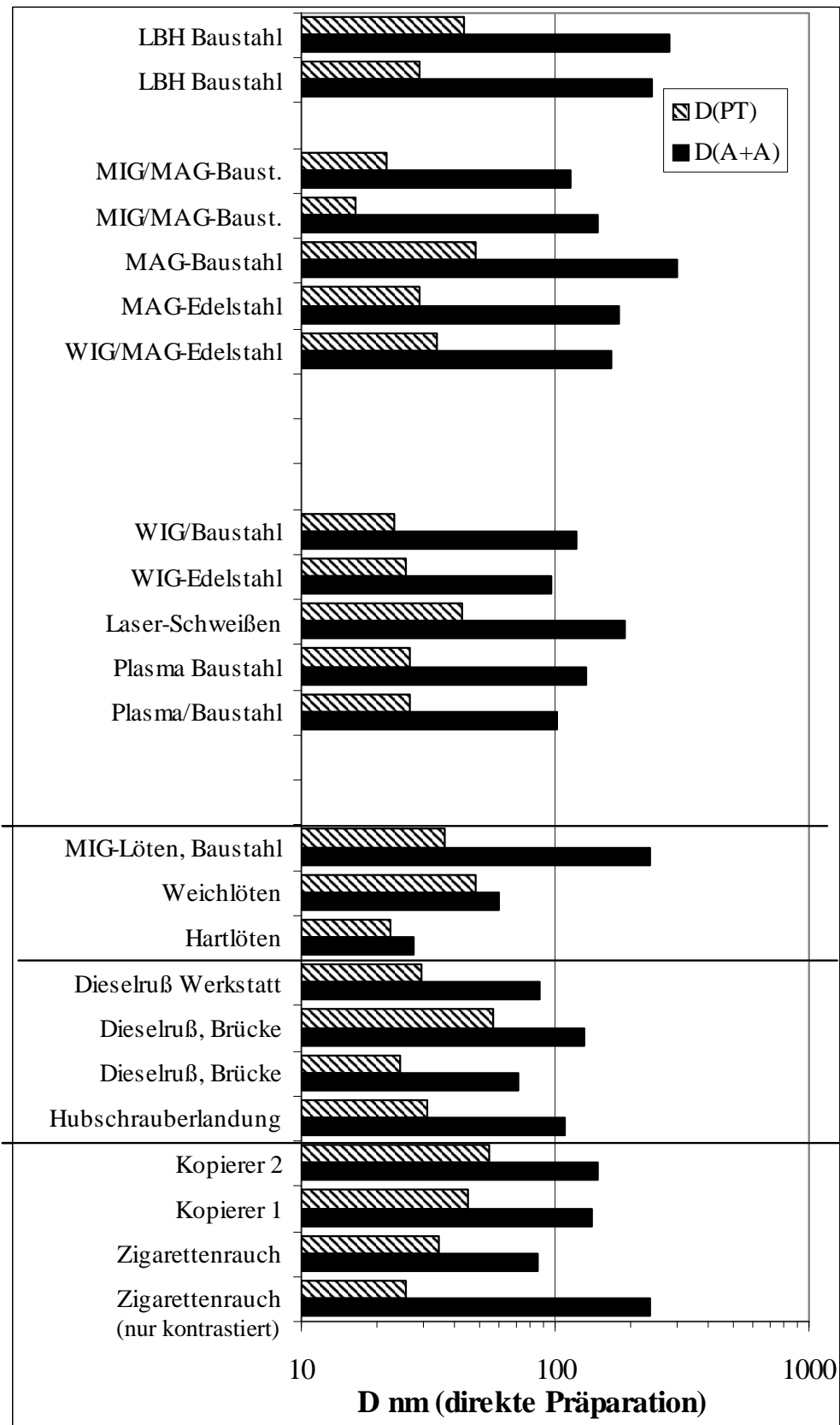
Anh. 1, Abb. 7 Zahl der PT und A+A je mg der Filterbeaufschlagung aus der TEM-Analyse nach indirekter Präparation.



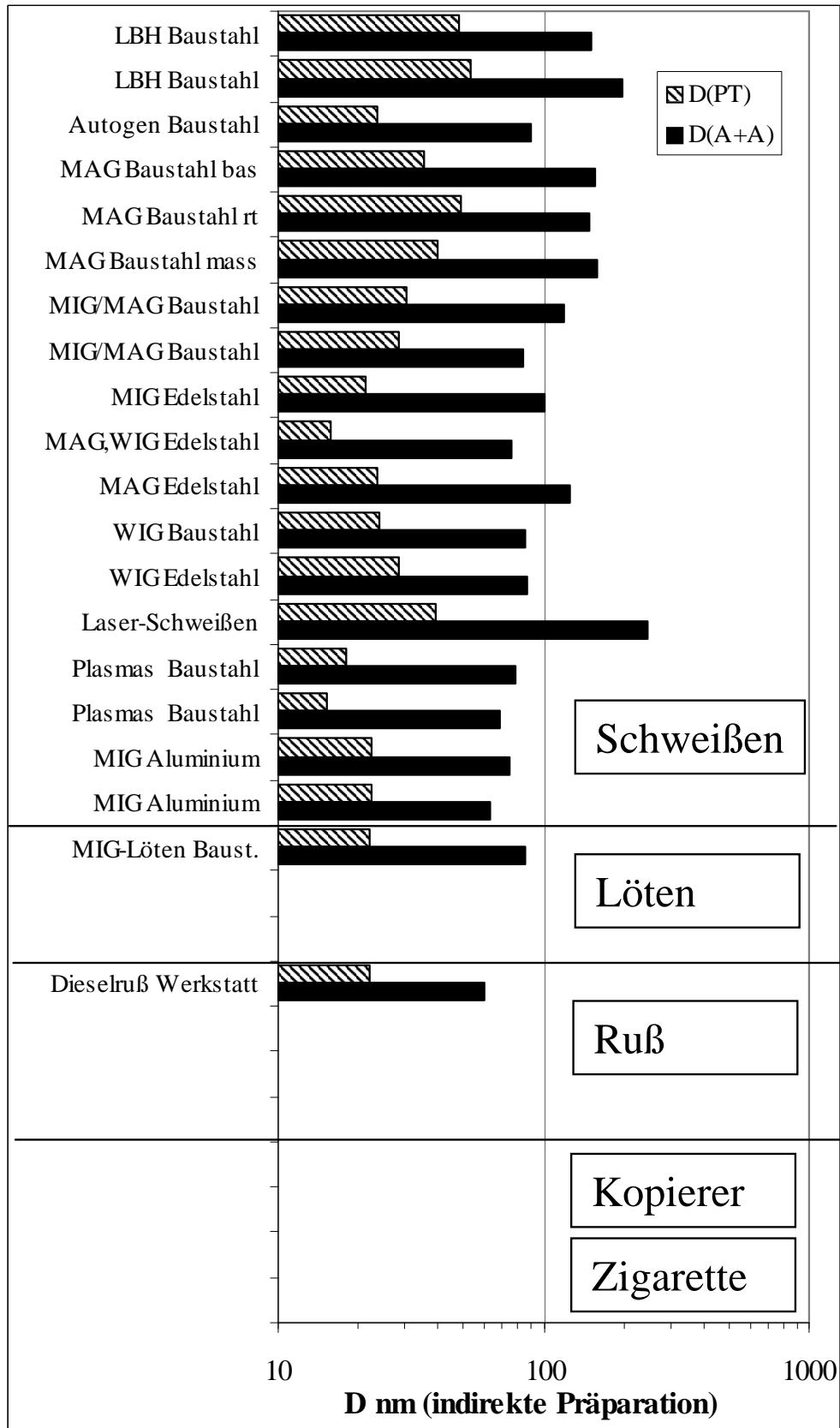
Anh. 1, Abb. 8 Zahl der PT je A+A aus der TEM-Analyse nach *direkter Präparation*.



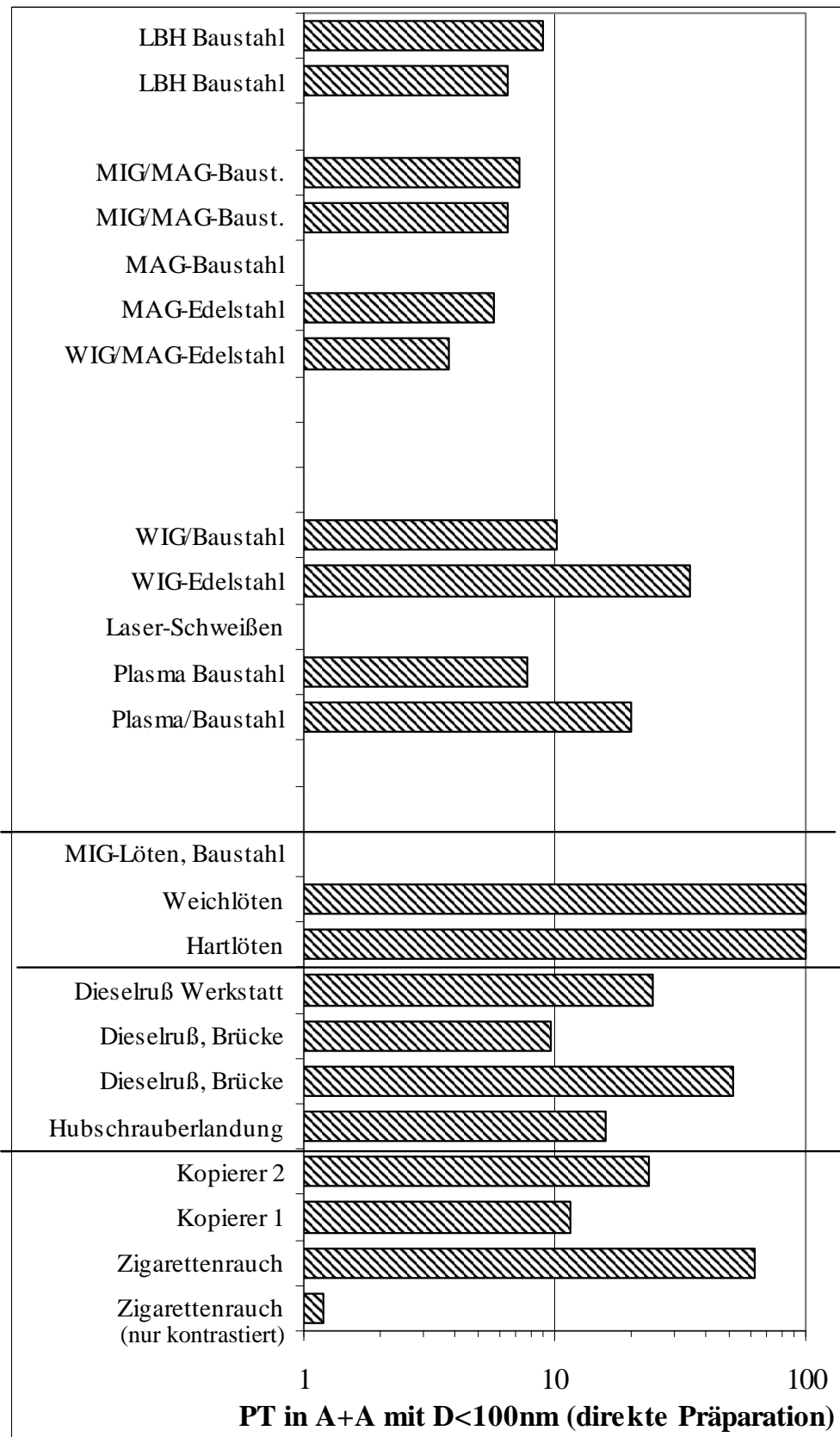
Anh. 1, Abb. 9 Zahl der PT je A+A aus der TEM-Analyse nach *indirekter Präparation*.



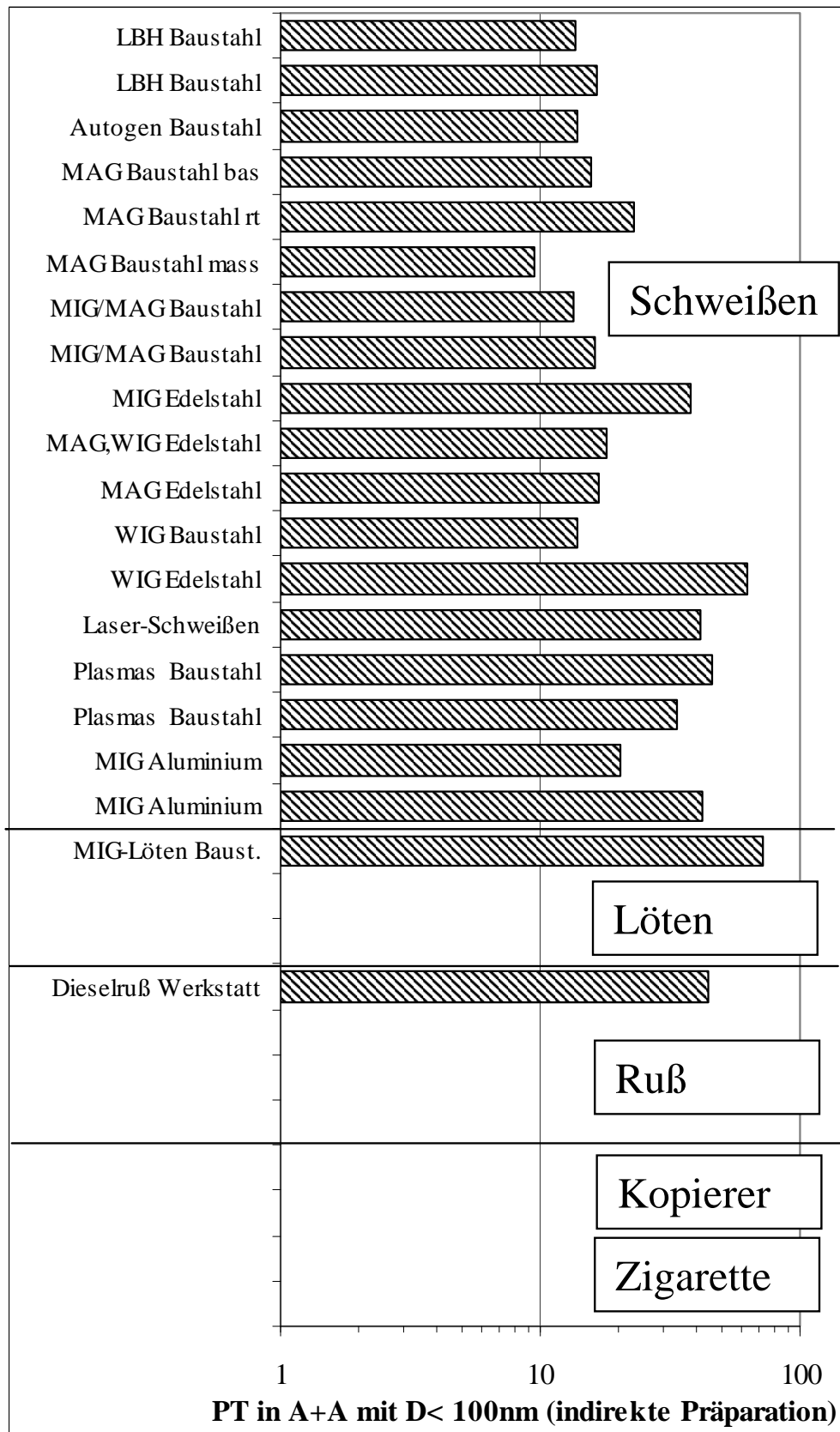
Anh. 1, Abb. 10 Mittlere anzahlgewichtete Durchmesser der PT und Kugeläquivalenter Durchmesser der A+A aus der TEM-Analyse nach *direkter Präparation*.



Anh. 1, Abb. 11 Mittleren anzahlgewichteten Durchmesser der PT und Kugeläquivalenter Durchmesser der A+A aus der TEM-Analyse nach *indirekter Präparation*.



Anh. 1, Abb. 12 %-Anteil aller PT, der in A+A mit einem äquivalenten Kugeldurchmesser $< 100\text{ nm}$ enthalten ist. TEM-Analyse nach *direkter Präparation*.



Anh. 1, Abb. 13 %-Anteil aller PT, der in A+A mit einem äquivalenten Kugeldurchmesser 100 nm enthalten ist. TEM-Analyse nach *indirekter Präparation*.

Anhang 2

Null- und Endmessungen der Referenzfilter

Nach dem Abschlußbericht von Teil 1 des Projektes (RÖDELSPERGER et al., 2003b) wurde für Kernporenfilter die Nachweisgrenze dieser Methode aufgrund von Prüfstandversuchen etwa bei einer Belegung von 20 µg angenommen. Für eine Überprüfung dieser Annahme stehen nunmehr Reproduzierbarkeitsuntersuchungen der Wägemethode an je 3 Respiconfiltern und je 3 Kernporenfilter mit einem Durchmesser von 25 mm und 37 mm zur Verfügung, die auf zahlreichen zwischen 2001 und 2006 durchgeführten Wiederholungsmessungen beruhen.

Die Wägungen erfolgten mit einer Mettlerwaage ME30. Hierbei wurde die elektrische Aufladung der Filter seit 2001 durch einen kurzen Aufenthalt oberhalb der Funkenstrecke eines Teslatrafos neutralisiert. Seit 2002 wurde dann ein Entionisierer Typ EN SLLC der Firma Haug zur Beseitigung der elektrischen Aufladung der Filter im Eingabebereich der Waage eingesetzt.

Im Einzelnen handelt es sich um folgende Messungen, die an jedem in die Waage eingelegten Filter zweimal hintereinander (Entnahme des Filters nach der 1. Messung, Nullmessung, erneutes Einlegen in die Waage für die 2. Messung) durchgeführt wurden

- N = 2 x 26 an den drei Respiconfiltern mit mittleren Massen von 39,236, 40,288 und 39,733 mg.
- N = 2 x 37 an den drei 25-mm-Kernporenfiltern mit mittleren Massen von 4,460, 4,247 und 4,237 mg.
- N = 2 x 29 an den drei 37-mm-Kernporenfiltern mit mittleren Massen von 10,412, 10,422 und 10,416 mg.

Dabei ergaben sich zwischen den Wiederholungsmessungen an ein und demselben Filter im Mittel nur Abweichungen von etwa 1 µg (im Maximum 4 µg). Auch die Maximal- und Minimalwerte über die gesamten Messserien weisen jeweils nur geringe Differenzen aus, und zwar

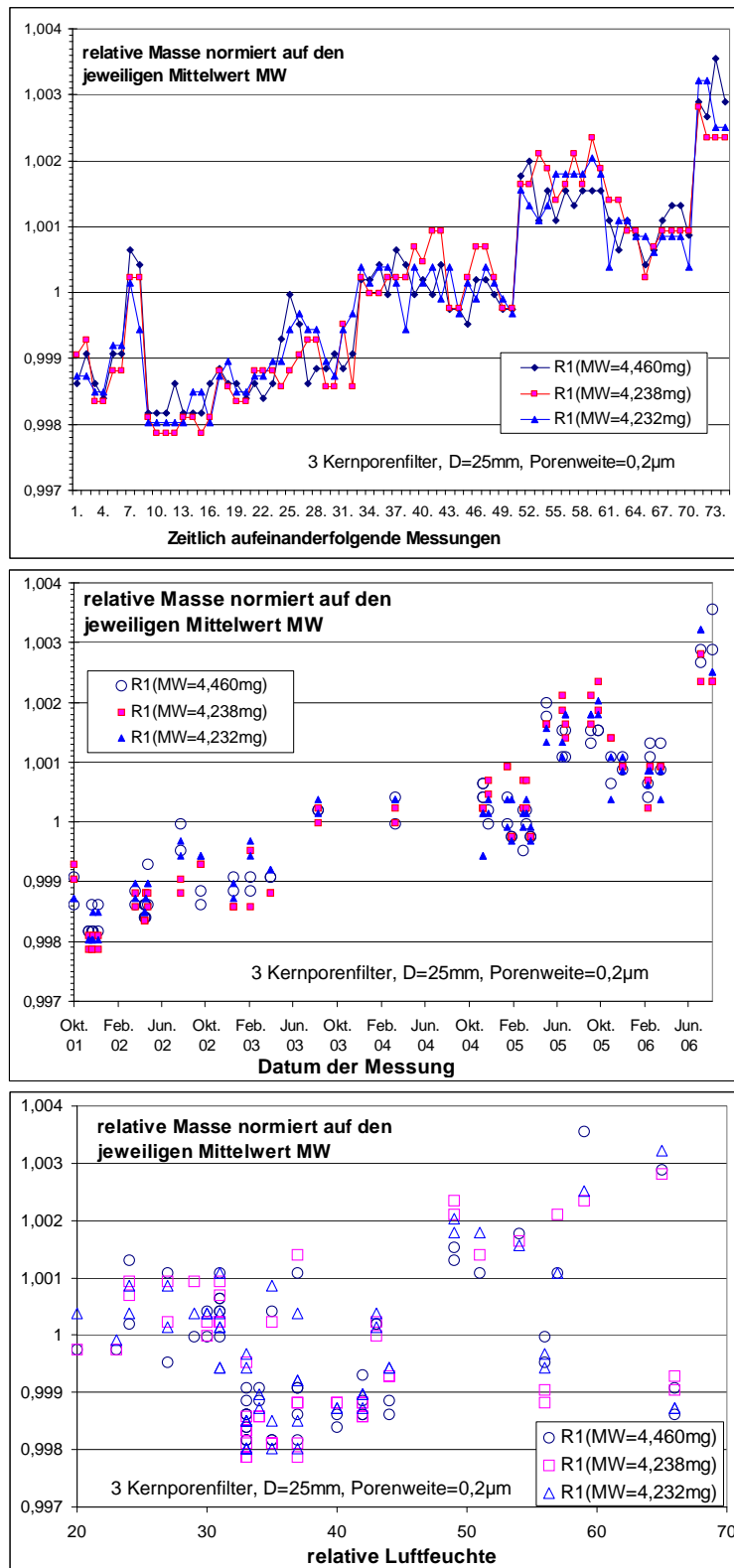
- von 23, 34 und 40 µg für die drei Respiconfilter,
- von 24, 21 und 22 µg für die drei 25-mm-Kernporenfilter und
- von 40, 34 und 26 µg für die drei 37-mm-Kernporenfilter.

Bereits diese maximal über einen Zeitraum von 5 Jahren beobachtete Abweichung entspricht etwa der Größenordnung der für Kernporenfilter angenommenen Nachweisgrenze.

Überraschend zeigen alle drei Messserien im Rahmen dieser Spanne eine ausgeprägte Abhängigkeit von der fortlaufenden Nummer der Messung bzw. von der Kalenderzeit. Währenddessen kommt die erwartete Korrelation mit der Luftfeuchtigkeit weit weniger deutlich zum Vorschein, Abb. 1.

Um das Zusammenspiel dieser Parameter zu überprüfen und z. B. die Frage zu diskutieren, ob die systematische Zunahme des Filtergewichtes durch die Abscheidung von Staubpartikeln aus der Luft während der Wägung und damit durch die Zahl der

vorgenommenen Wägungen verursacht wird, erfolgte mit SPSS eine multiple lineare Regressionsanalyse, Tab. 1, Abb. 2.



Anh. 2, Abb. 1 Relative Masse der 25-mm-Kernporenfilter in Abhängigkeit von der Nummer und dem Datum der Messung sowie der relativen Luftfeuchtigkeit.

Anh. 2, Tab. 1 Multiple lineare Regressionsanalyse zum Einfluss von Nummer der Messung, Kalenderzeit und Luftfeuchtigkeit auf die Masse der Referenzfilter.

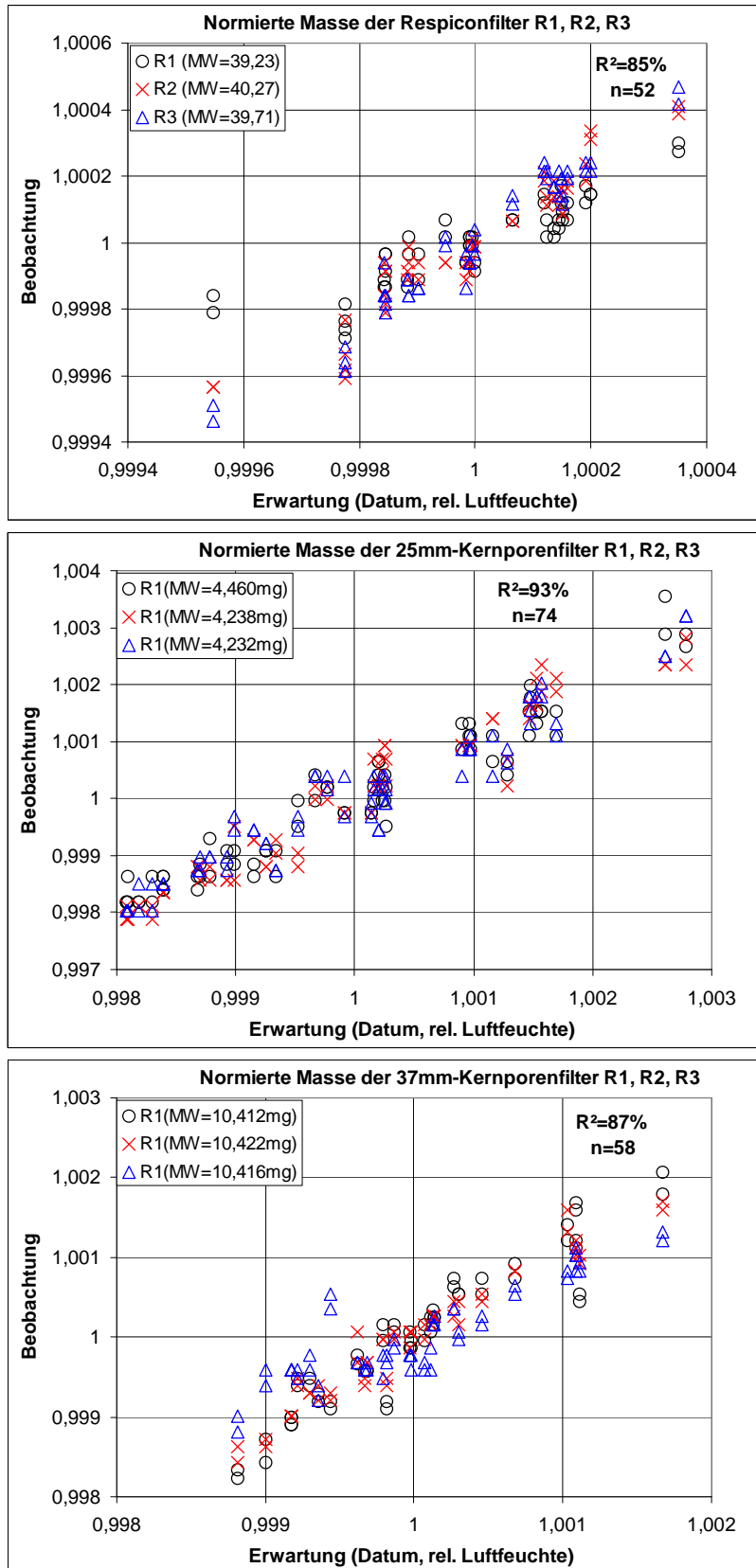
Filterart	Respiconfilter		25mm-Kernporenfilter		37mm-Kernporenfilter	
	Koeffizient	p-Wert	Koeffizient	p-Wert	Koeffizient	p-Wert
Modell 1						
Konstante	1,000	0	0,997	0	0,998	0
Nr. der Messung	9,3921E-06	9,70E-44	5,1389E-05	8,26E-74	3,4683E-05	1,58E-57
relative Luftfeuchtigkeit	4,8131E-06	7,34E-12	3,2053E-05	3,44E-18	2,8529E-05	1,26E-27
R ²	0,791		0,806		0,834	
Modell 2						
Konstante	0,986	0	0,922	0	0,965	0
Datum der Messung	3,7291E-07	8,30E-56	4,0472E-05	3,00E-53	8,8537E-07	1,62E-65
relative Luftfeuchtigkeit	5,0127E-06	1,01E-16	2,0106E-06	5,70E-125	3,5612E-05	2,81E-42
R ²	0,854		0,934		0,866	
Modell 3						
Konstante	0,988	3,79E-270	0,924	2,558E-274	0,967	0
Nr. der Messung	1,85E-06	0,06	1,92E-06	0,47	1,86E-06	0,73
Datum der Messung	3,09E-07	2,06E-14	1,95E-06	6,54E-53	8,41E-07	1,50E-09
relative Luftfeuchtigkeit	4,88E-06	4,85E-16	4,02E-05	3,35E-51	3,52E-05	2,47E-35
R ²	0,858		0,934		0,866	

Verglichen wurden für die drei eingesetzten Filtertypen in Tabelle 1 drei Modelle, welche

- einerseits die Nummer der Messung und die Luftfeuchtigkeit und
- andererseits das Datum und die Luftfeuchtigkeit sowie
- alle drei Parameter zusammen berücksichtigen.

Dabei konnte das Modell 2, welches das Datum der Messung berücksichtigte, die beobachtete Masse mit 85 %, 93 % und 87 % der gesamten Varianz besser vorher-sagen als das Modell 1, das auf der Nr. der Messung beruhte. In Modell 3 ergab die Einbeziehung aller drei Parameter mit Werten von 86 %, 93 % und 87 % allenfalls einen marginalen Zuwachs dieser Varianz und im Gegensatz zum Datum der Mes-sung und der relativen Luftfeuchtigkeit lieferte die Nr. der Messung für keinen der Filtertypen einen signifikanten Beitrag ($p = 0,06$, $p = 0,47$ und $p = 0,73$). Schließlich konnte der Effekt der Massezunahme mit der Lagerungsdauer auch durch nachge-hende Messungen im August 2006 an solchen Filtern bestätigt werden, an denen zwischen 2000 und 2004 Nullmessungen durchgeführt worden waren, die jedoch aufgrund ihrer Kombination aus Filterdurchmesser und Porengröße im Folgenden nicht mehr eingesetzt wurden.

Abbildung 2 demonstriert die *Anwendung von Modell 2* zur Vorhersage der beobach-teten Masse der Referenzfilter. Da die in relativen Einheiten dargestellten Wertebereiche selbst bei den Respicon- und den 37-mm-Kernporenfiltern insgesamt nicht mehr als 40 μg umfassen, kann durch die Wägung der Referenzfilter innerhalb dieses Bereiches bei Anwendung des Modells eine Vorhersage der Masse der unbeaufschlagten Filter mit einer Präzision deutlich unterhalb von 20 μg erfolgen.



Anh. 2, Abb. 2 Anwendung von Modell 2 zur Vorhersage der beobachteten Massen der Referenzfilter der drei eingesetzten Filtertypen aus Wägedatum und Luftfeuchtigkeit.

Anhang 3

Standardisierte Berichte an die kooperierenden Firmen

Um den kooperierenden Firmen relativ rasch die für sie relevanten Ergebnisse unserer Auswertungen mitzuteilen, wurden standardisierte Berichte entwickelt, in denen der Zweck des Vorhabens, das in *Abschnitt 2.1* aufgezeigte Konzept der Messungen, die Beschreibung der Arbeitsplätze, die Ergebnisse der gravimetrischen und der registrierenden Messungen und der Elementanalysen an den Schweißrauchen zusammengestellt wurden. Auf die Weitergabe der Ergebnisse der standardisierten elektronenmikroskopischen Auswertung wurde aus Zeitgründen verzichtet.

Charakterisierung ultrafeiner Stäube für den Arbeitsschutz Arbeitsplatzmessungen bei VW Hannover am 16.03.2005

Einleitung

Zu diesem Bericht

Ziel unseres BAuA-Vorhabens ist die vergleichende Untersuchung einer Reihe von unterschiedlichen Aerosolen ultrafeiner Teilchen am Arbeitsplatz untereinander sowie mit Präparationen von Nanoteilchen (z. B. Titandioxid, Carbon Black und Aluminiumoxid), die in einem großen Tierexperiment verabreicht wurden. Mit der Transmissionselektronenmikroskopie wird hierbei die Charakterisierung der Zusammensetzung der **Aggregate und Agglomerate (A+A)** ultrafeiner Stäube nicht nur hinsichtlich der Konzentration der A+A, sondern auch der Primärteilchen, aus denen diese gebildet sind, vorgenommen und mit den Ergebnissen von Teilchenzählungen mit dem **Kondensationskernzähler (CPC)** verglichen. Ferner wird die Stabilität der A+A in wässriger Suspension an den Aerosolen vom Arbeitsplatz im Vergleich mit entsprechenden Ergebnissen an tierexperimentell verabreichten Proben bestimmt. Diese weitergehenden und sehr zeitaufwendigen elektronenmikroskopischen Untersuchungen dauern an und sind nicht Gegenstand dieses Berichtes. Stattdessen werden die praxisrelevanten Ergebnisse der registrierenden Messungen einschließlich der ermittelten Massenkonzentrationen, insbesondere für den einatembaren Staub, vorgestellt und eine Beschreibung zu der Elementzusammensetzung der Schweißrauche gegeben, die mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop durch die standardlose Elementanalyse abgeschätzt wird.

Konzept der Arbeitsplatzmessungen

Vergleichende halbstationäre Probenahme

Aufgabe der Messungen ist es, arbeitsplatztypische Expositionen sowohl mit dem CPC als auch durch Probenahmen auf Kernporenfilter nebeneinander so zu erfassen, dass diese Ergebnisse miteinander verglichen werden können. Wegen der Größe des CPC und der im Allgemeinen bestehenden Notwendigkeit, einen Verdünnervorzuschalten, kann dieser nicht personenbezogen verwendet werden. Hinzu kommt, dass es sich zwischenzeitlich als nützlich erwiesen hat, auch die registrierende Messung der Konzentrationen des einatembaren, des thoraxgängigen und des alveolen-

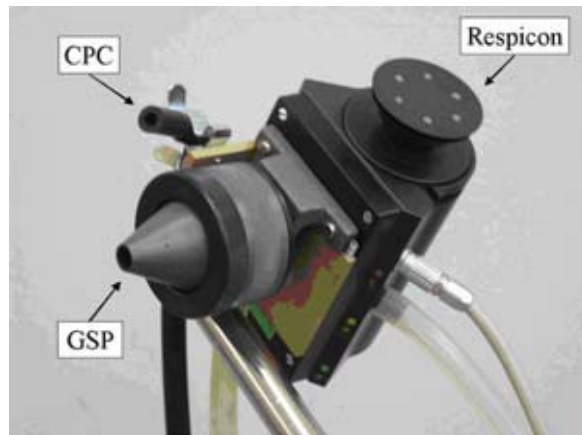
gängigen Staubes (E-, T- und A-Fraktion) mit dem Respicon in diesen Vergleich mit einzubeziehen. So ist es mit dem Respicon möglich, aus dem Vergleich der simultan gemessenen A-, T- und E-Staubkonzentration zeitlich begrenzte Beimischungen größerer Partikel aus anderen Quellen oder deren Entstehung aufgrund des Agglomerationsverhaltens in den ultrafeinen Aerosolen zu erkennen. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit mit der persönlichen Exposition wird gemeinsam mit der CPC- und der Respiconmessung am gleichen Ort, über die gleiche Dauer eine E-Staubprobenahme auf einem Kernporenfilter vorgenommen, die ebenfalls geeignet ist, die Masenkonzentration zu bestimmen, elektronenmikroskopisch aber wegen der starken Filterbelegung im Allgemeinen nur nach indirekter Präparation ausgewertet werden kann. Personenbezogen am Schweißler oder ebenfalls am Ort der CPC-Messung werden kurzzeitige Probenahmen mit offenem Filterhalter durchgeführt, die dann bei direkter Präparation ausgewertet werden können und dazu dienen, die mit dem CPC gemessene Teilchenkonzentration anhand von Kurzzeitwerten zu verifizieren und darüber hinaus auch die Größenverteilung der luftgetragenen A+A am Arbeitsplatz abzuschätzen. Zwischenzeitlich wurde Verdünner und CPC, Respicon und E-Staubsammler zusammen mit Stromzufuhr und Schlauchmaterial so auf einen kleinen Messwagen montiert, sodass damit Messungen ohne größeren Montageaufwand auch an wechselnden Positionen erfolgen können. Hierzu sind alle Probenahmeköpfe unmittelbar beieinander an ein bewegliches Gestänge montiert, Abb. 1.

Probenahme an dem Beschäftigten

Um die Exposition des Beschäftigten selbst zu erfassen, ohne diesen übermäßig beim Arbeiten zu behindern, wird an ihm stattdessen eine personenbezogene E-Staubmessung durchgeführt. Diese erlaubt es, die personenbezogene E-Staubkonzentration mit den Ergebnissen der stationären E-Staubmessungen zu vergleichen, die zusammen mit der CPC-Messung durchgeführt werden. Ziel ist es, die Relevanz der Teilchenkonzentrationsmessung für die Exposition des Beschäftigten zu bewerten.

Durchführung der registrierenden Messungen

Zur Synchronisation der beiden registrierenden Messgeräte und zur Zuordnung ihrer Ergebnisse zu dem Arbeitsablauf dient ein MP3-Player, mit dem ein Audio-Protokoll der Probenahme aufgenommen wird. Hiervon ausgehend wird die Zeitabhängigkeit des Schallpegels in einer Graphik dargestellt, aus der sich charakteristische Schalleignisse, wie das Anlassen eines Fahrzeuges oder ein Schweißvorgang und auch gesprochene Informationen, erkennen lassen. Diese können dann durch das Abhören der zugehörigen Audiosignale eindeutig zugeordnet werden.

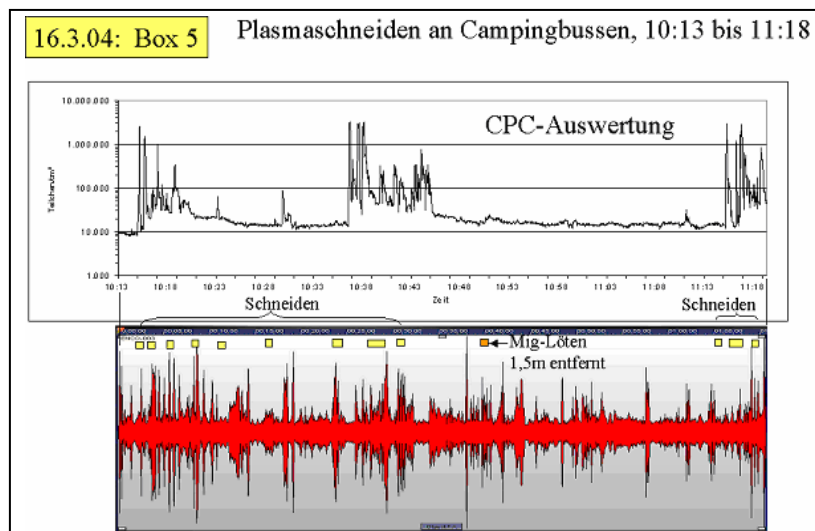


Anh. 3, Abb. 1 Montage der Probenahmeköpfe für die halbstationäre Probenahme.

Probenahme und registrierende Messungen

Plasmaschneiden an verzinkten Karosserien in der „Boxenfertigung T5“

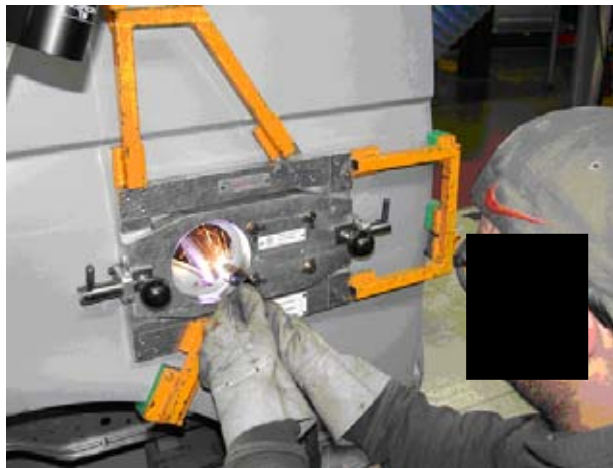
Die Messungen beim Plasmaschneiden erfolgten zwischen 10:04 und 11:07 an ca. 4 Transportern, Abb. 2 bis 5. Aufgrund von technischen Problemen bei der Datenspeicherung ging allerdings die registrierende Messung mit dem Respicon verloren, nicht jedoch die Auswertung der hierbei beaufschlagten Filter. Bei dem späteren Plasmaschneiden an einem „Bäckerwagen“ zwischen 12:55 und 13:05 wurde eine Teilchenkonzentrationsmessung mit dem CPC durchgeführt.



Anh. 3, Abb. 2 Vergleich der mit dem CPC gemessenen Teilchenkonzentration und mit den im Audio-Protokoll exakt eingetragenen Positionen der Schneid- und Lötarbeiten. Obwohl eine registrierende Respiconauswertung hier nicht zur Verfügung steht, konnte der A-, T- und E-Staubfilter des Respicon ausgewertet und mit dem Ergebnis der E-Staubmessungen mit dem GSP-Kopf und der personenbezogenen Probenahme verglichen werden.



Anh. 3, Abb. 3 Probenahme beim Plasmaschneiden.



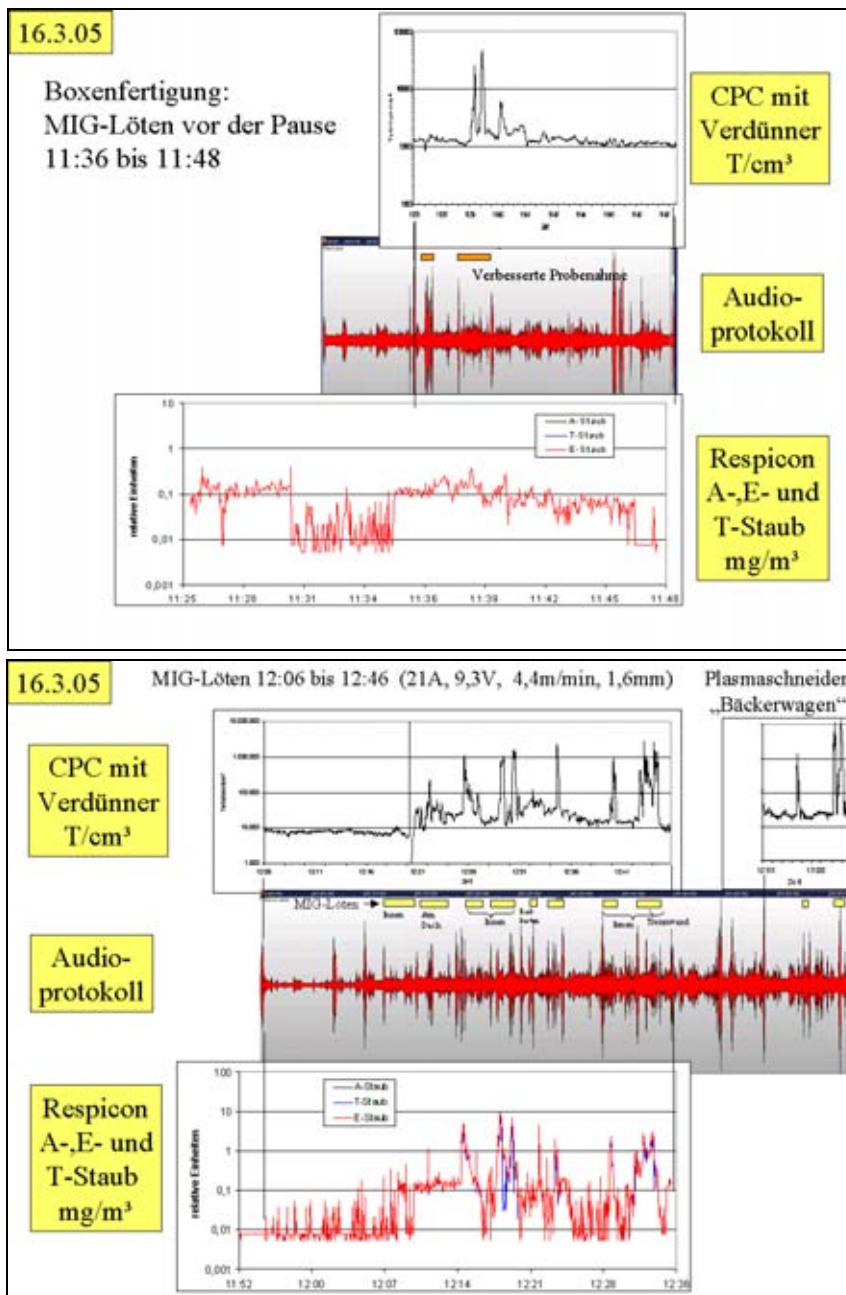
Anh. 3, Abb. 4 Probenahme beim Plasmaschneiden einer kreisrunden Öffnung mit Schablone. Oben links: Unterteil des Respiconsammelkopfes.



Anh. 3, Abb. 5 MIG-Löten am Nachbararbeitsplatz durch den mit dem Plasmaschneiden beschäftigten Schweißer. Diese während des Plasmaschneidens an einem Nachbararbeitsplatz durchgeführten Arbeiten konnten durch die Probenahme nur unzureichend erfasst werden, vgl. Anh. 3, Abb. 1.

MIG-Löten an verzinkten Karosserien in der „Boxenfertigung T5“

Die Messungen beim MIG-Löten erfolgten zwischen 11:36 und 11:48 und nach einer Pause von 12:06 bis 12:46 an ca. 4 Transportern, Abb. 6 bis 11. Eingesetzt wurde der Lötwerkstoff CUSI3. Nach den Angaben an der Lötapparatur besaß der Lötdraht einen Durchmesser von 1,6 mm und wurde mit einer Geschwindigkeit von 4,4 m/min bei einem Lötstrom von 21 A und einer Spannung von 9,3 V verarbeitet.



Anh. 3, Abb. 6 MIG-Löten bei der Boxenfertigung vor und nach der Pause um 12⁰⁰ Uhr. Mit den im Audio-Protokoll exakt eingetragenen Positionen der Lötarbeiten werden die Teilchenkonzentrationen nach der CPC-Messung und die Massenkonzentrationen des A-, T- und E-Staubes verglichen, die mit dem Respicon registriert wurden.



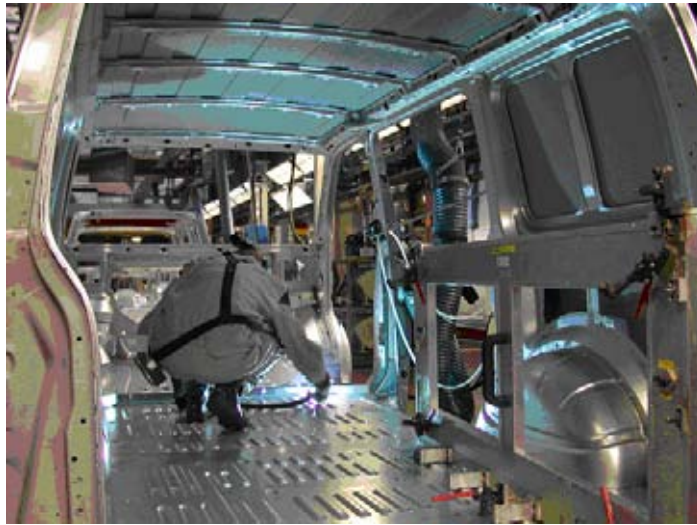
Anh. 3, Abb. 7 MIG-Löten am Radkasten.



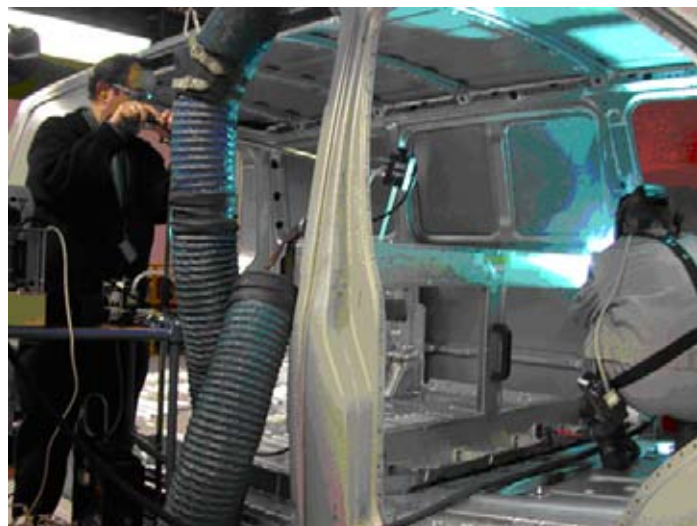
Anh. 3, Abb. 8 MIG-Löten über Kopf. Bei diesem Arbeitsvorgang wurde aufgrund technischer Schwierigkeiten nach einem ersten Versuch auf weitere Probenahmen verzichtet.



Anh. 3, Abb. 9 MIG-Löten beim Befestigen einer Trennwand. Der Schweißer trägt hierbei einen belüfteten Helm.



Anh. 3, Abb. 10 Probenahme beim MIG-Löten auf der Messapparatur zugewandten Seite.



Anh. 3, Abb. 11 Probenahme beim MIG-Löten auf der Messapparatur abgewandten Seite.

MIG-Schweißen an verzinkten Bodenblechen

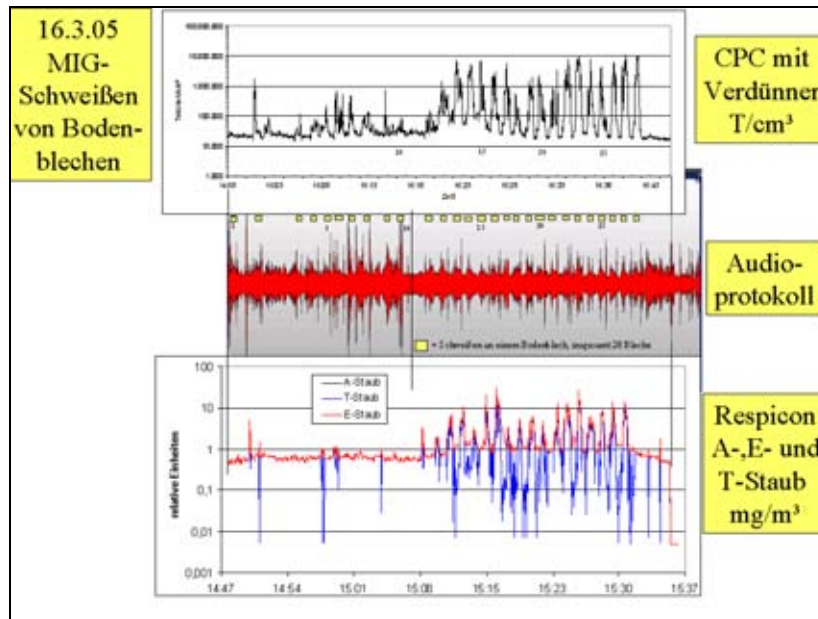
Die Messungen beim MIG-Schweißen erfolgten zwischen 14:58 und 15:45 an insgesamt 28 Bodenblechen, Abb. 12 bis 15. Als Schutzgas wurde Corgon verwendet. Die Bezeichnung des Schweißdrahtes ist nicht bekannt. Ein Stück des Drahtes wurde als Probe genommen.

Die Bodenbleche werden in einer mit Absaugungen versehenen Aufhängung an dem Schweißarbeitsplatz vorbeigeführt, Abb. 12. Während des Schweißens steht die Aufhängung still. Während des Transportes muss der Messwagen einschließlich der an der Stange befindlichen Messköpfe hinter die in den Boden eingelassene gelbe Linie zurückgeführt werden. Im Verlaufe der Messung wurde die Position der Probenahmeköpfe während des Schweißens etwas weiter angehoben und dichter an den Rand des Radkastens herangefahren, so dass die aufgrund der Thermik dort nach oben strömenden Schweißrauche erfasst werden konnten. Nach Einschätzung des Probennehmers erfasste auch diese Position die Belastung des Schweißers nicht vollständig. Allerdings gilt dies nicht für einen einzelnen Schweißpunkt am Rande des Radkastens unmittelbar neben den Probenahmeköpfen.



Anh. 3, Abb. 12 Probenahme beim MIG-Schweißen von Bodenblechen.

Diese während der Schweißarbeiten anhand der Ausschläge der registrierenden Teilchenkonzentrationsmessung vorgenommene Optimierung der Probenahme-position verbesserte die Erfassung des Schweißrauches ganz erheblich, sodass die während des Schweißens gemessenen Konzentrationswerte um mehr als eine Größenordnung anstiegen, Abb. 13.



Anh. 3, Abb. 13 Probenahme beim MIG-Schweißen von Bodenblechen im Vergleich der mit dem CPC gemessenen Teilchenkonzentration und der mit dem Respicon gemessenen A-, T- und E-Staubkonzentration mit den im Audio-Protokoll exakt eingetragenen Positionen der Schweißarbeiten.

Die hierbei entstehenden Konzentrationsspitzen konnten anders als zu Beginn der Messung eindeutig den protokollierten Schweißvorgängen zugeordnet werden. Dies zeigt sich auch am Verlauf der mit dem Respicon registrierten A-Staubkonzentration. Bemerkenswerter Weise steht an diesem Arbeitsplatz einer aufgrund der guten Absaugung sehr geringen Untergrundkonzentration $\leq 1 \text{ mg/m}^3$ E-Staub und von nur etwa 20000 Teilchen/cm³ eine um eine Größenordnung höhere E-Staubmassenkonzentration und eine um zwei Größenordnungen höhere Teilchenkonzentration während des Schweißens gegenüber. Auch für den T- und den A-Staub werden Unterschiede um bis zu 2 Größenordnungen sichtbar.



Anh. 3, Abb. 14 Probenahme beim MIG-Schweißen von Bodenblechen.



Anh. 3, Abb. 15 Probenahme beim MIG-Schweißen von Bodenblechen.

Zusammenfassung der gravimetrischen und registrierenden Messergebnisse

Eine Zusammenfassung der Auswertungen mit den Mittelwerten der Teilchenkonzentrationen und den gravimetrisch bestimmten Massenkonzentrationen gibt Tabelle 1. Zusammenfassende Charakterisierungen der registrierenden Messungen finden sich in Abbildung 16 für die CPC-Messungen und in Abbildung 17 für die Respiconmessung.

Für die E-Staubmassenkonzentrationen ergibt die kombinierte halbstationäre Probenahme mit Respicon und GSP-Sammler im Vergleich zur personenbezogenen Probenahme an dem Schweißer mit dem GSA-S-Sammler nach Tabelle 1

für das **Plasmaschneiden** Konzentrationen von

- 0,316 mg/m³ für das Respicon,
- 0,319 mg/m³ mit dem GSP-Sammler und
- 2,77 mg/m³ **personenbezogen** mit dem GSA-S-Sammler,

für das **MIG-Löten** Konzentrationen von

- 0,258 mg/m³ für das Respicon
- 0,351 mg/m³ mit dem GSP-Sammler und
- 0,928 mg/m³ **personenbezogen** mit dem GSA-S-Sammler und

für das **MIG-Schweißen** Konzentrationen von

- 1,024 mg/m³ für das Respicon
- 2,698 mg/m³ mit dem GSP-Sammler und
- 1,489 mg/m³ **personenbezogen** mit dem GSA-S-Sammler.

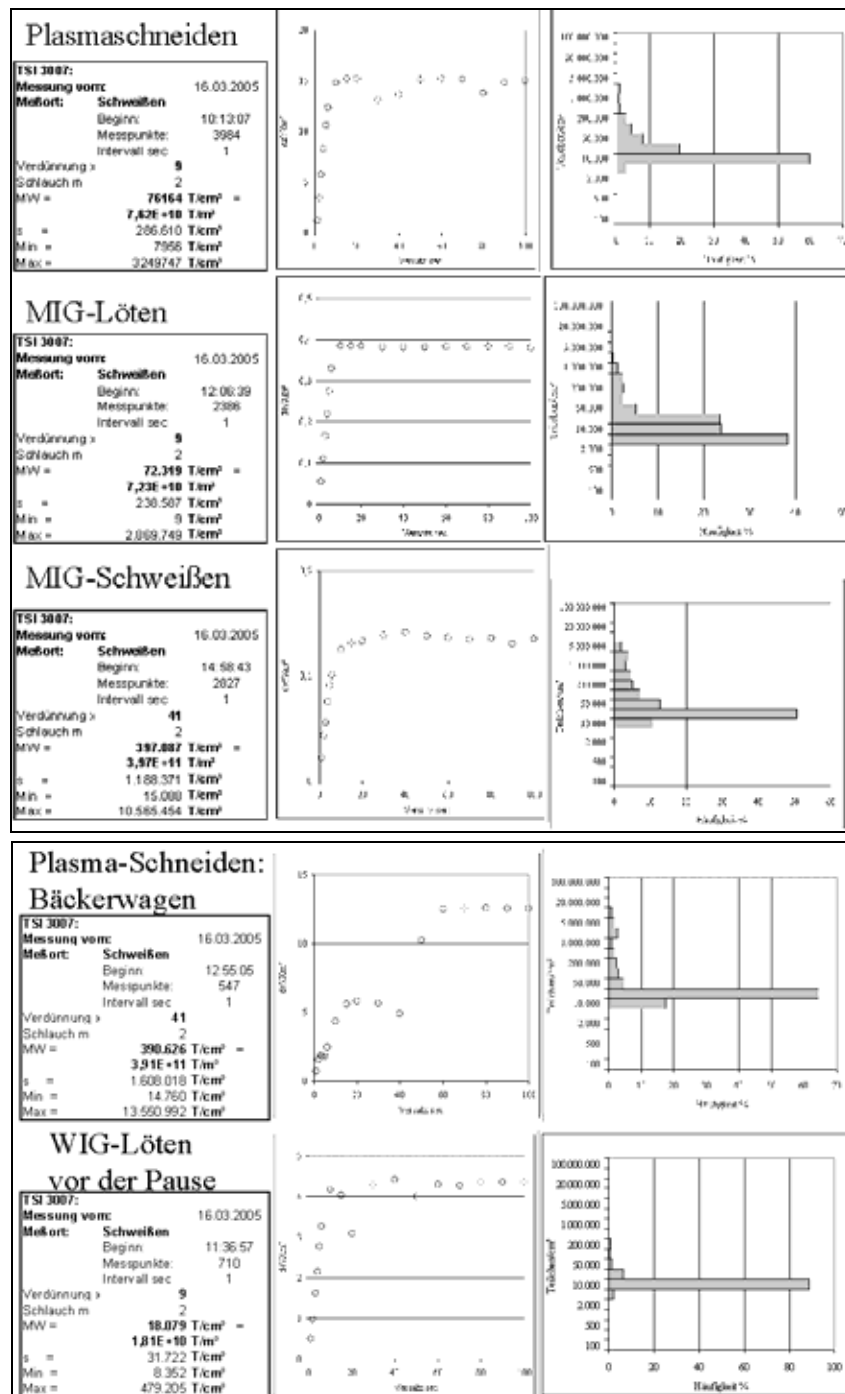
Während demnach die personenbezogene Messung für das Plasmaschneiden und das MIG-Löten eine fast 10- bzw. 3fach höhere Konzentration als die stationären Probenahmen liefert, liegt ihr Ergebnis für das MIG-Schweißen zwischen dem der stationären Messungen mit dem Respicon und dem GSP. Hieraus kann auf eine ähnliche Unterschätzung auch der Teilchenkonzentration beim Plasmaschneiden und beim WIG-Löten durch die stationären Messungen geschlossen werden, während beim MIG-Schweißen, angesichts der Schwankungen zwischen den stationären Ergebnissen, keine klaren systematischen Unterschiede erkennbar sind.

Die Mittelwerte der Teilchenkonzentration liegen bei

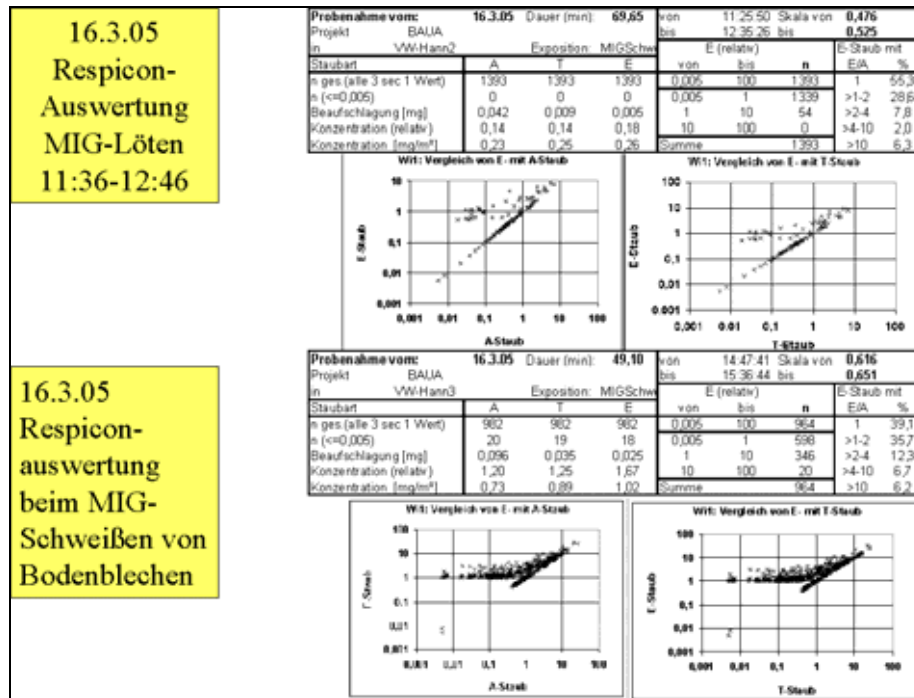
- 76.000 Teilchen/cm³ für das Plasmaschneiden,
- 72.000 Teilchen/cm³ und (vor der Pause) 18.000 Teilchen/cm für das MIG-Löten und
- 400.000 Teilchen/cm³ für das MIG-Schweißen.

Anh. 3, Tab. 1 Übersicht zu den gravimetrischen Messergebnissen und zu den mit dem CPC ermittelten Teilchenkonzentrationen.

Filter-Nr	Exposition	Kopf	Filter	D (mm)	P (µm)	Zeit von bis	Dauer (min)	Volumen- strom (l/min)	Beauf- schlagung (mg)	Konzen- tration mg/m ³	Teilchenkonzentration			
											MW	s	Min	Max
62-343	Plasma-	RP-A	37		10:04	11:07	63	2,666	0,021	0,128				
62-344	Schneiden	RP-T	37		10:04	11:07	63	0,333	0,015	0,192				
62-345		RP-E	37		10:04	11:07	63	0,111	0,026	0,316				
62-342		GSP	37	0,4	10:04	11:07	63	3,5	0,070	0,319				
62-346		GSA-S	25	0,2	10:04	10:50	46	1,5	0,191	2,772				
62-347		GSA	25	0,2	10:30	10:31	1	1	0,018	UNG				
CPC					10:13		66,4				76	287	8	3.250
CPC	"Bäckerwagen"				12:55		9,1				391	1.608	15	13.551
62-349	MIG-Löten	RP-A	37		11:26	12:38	72	2,666	0,042	0,226				
62-350		RP-T	37		11:26	12:38	72	0,333	0,009	0,246				
62-351		RP-E	37		11:26	12:38	72	0,111	0,005	0,258				
62-352		GSP	37	0,4	11:26	12:42	76	3,5	0,093	0,351				
62-348		GSA-S	25	0,2	11:05	12:40	95	1,5	0,132	0,928				
62-353		GSA	25	0,2	12:11	12:13	2	1	0,014	UNG				
62-354		GSA	25	0,2	12:19	12:20	1	1	0,021	UNG				
CPC					11:36		11,8				18	32	8	479
CPC					12:06		39,8				72	239	0,009	2870
62-356	MIG/MAG	RP-A	37		14:50	15:36	49,1	2,666	0,096	0,733				
62-357		RP-T	37		14:50	15:36	49,1	0,333	0,035	0,892				
62-358		RP-E	37		14:50	15:36	49,1	0,111	0,025	1,024				
62-355		GSP	37	0,4	14:50	15:36	46	3,5	0,434	2,698				
62-359		GSA-S	25	0,2	14:47	15:33	46	1,5	0,103	1,489				
62-360		GSA	25	0,2	15:07	15:09	2	1	0,014	UNG				
62-361		GSA	25	0,2	15:16	15:17	1	1	0,019	UNG				
CPC					14:58		47,1				397	1.188	15	10.565



Anh. 3, Abb. 16 Vergleich der an den 3 Arbeitsplätzen Plasmaschneiden, MIG-Löten und MIG-Schweißen gewonnenen Teilchenkonzentrationen mit dem CPC. Die Auflistung links enthält jeweils den Mittelwert und die Standardabweichung sowie den Minimalwert und den Maximalwert der Teilchenkonzentration, die sich nach Korrektur mit dem ebenfalls angegebenen Verdünnungsfaktor ergibt. Das linke Diagramm beschreibt die Autokorrelation zwischen den um 1, 2, 3 bis 100 sec versetzten Messwerten. Aus den Kurven kann auf die Steilheit der Peakflanken geschlossen werden. Die rechten Diagramme zeigen schließlich die asymmetrische Häufigkeitsverteilung der Peakhöhen.



Anh. 3, Abb. 17 Auswertungen der registrierenden Aufzeichnung mit dem Respicon beim MIG-Löten und beim MIG-Schweißen. Tabellarische Darstellung der Ergebnisse und die Streudiagramme für die nicht kalibrierten Tyndallometerausschläge der A- und der E-Staubfraktion (links) und der T- und der E-Staubfraktion (rechts), die jeweils innerhalb eines 3-Sekunden-Intervalls nebeneinander erfasst werden. Angegeben sind die Massenbelegungen der Filter und die hieraus bestimmten Massenkonzentrationen des A-, T- und E-Staubes im Vergleich zu den nicht kalibrierten Mittelwerten der Tyndallometerausschläge dieser Staubfraktionen.

Aufgrund der zuvor diskutierten Unterschiede zwischen der personenbezogenen und der stationären Probenahme sollte sich die personenbezogene Exposition gegen Teilchen ausgehend von diesen Relationen für das MIG-Löten dem für das MIG-Schweißen annähern, während die Exposition für das Plasmaschneiden sogar die für das MIG-Schweißen überschreiten kann. Dies lässt auch die Konzentration beim Plasmaschneiden im Bäckerwagen von 390.000 Teilchen/cm³ erkennen. Allerdings wurde diese zum Teil im Inneren des Bäckerwagens erfasst, während der Schweißer die Schnitte von außen ausführte. Tatsächlich verwendete dieser Schweißer, der die Schneid- und einen Teil der Lötarbeiten ausführte, bei einigen Arbeiten im Inneren der Karosserie einen Helm mit angeschlossener Belüftung, vgl. Abb. 9.

Da es Grenzwerte für die Teilchenkonzentrationen nicht gibt, werden bei der Bewertung in *Abschnitt 6.3.5* speziell die personenbezogenen Messungen der E-Staubkonzentration herangezogen.

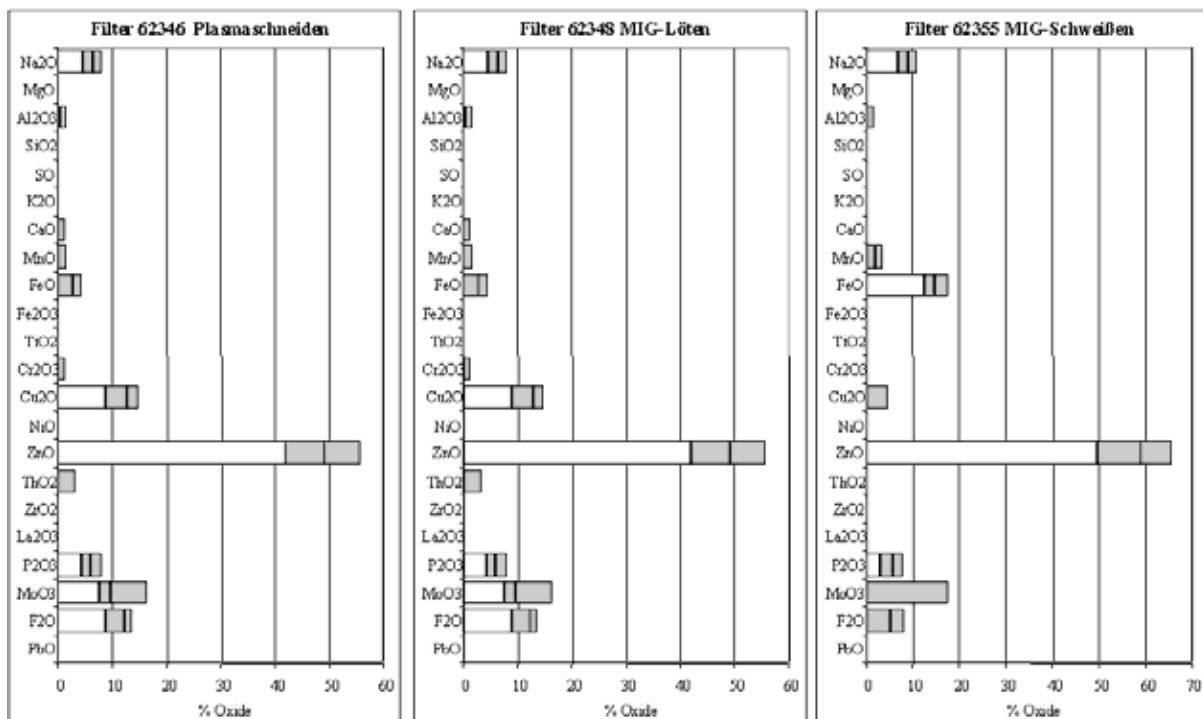
Die in Abbildung 17 wiedergegebenen Streudiagramme zu dem Zusammenhang zwischen A- und E- sowie T- und E-Staubkonzentration ergeben offenbar Hinweise zur Konzentrationsabhängigkeit des Agglomerationsverhaltens. So werden feine Partikelkollektive, die durch übereinstimmende A- und E-Staubkonzentration gekenn-

zeichnet sind, insbesondere bei niedrigen E-Staubkonzentrationen $< 1 \text{ mg/m}^3$, beobachtet. Der konzentrationsgewichtete Anteil der Messpunkte mit $E:A \leq 2:1$ liegt bei $55,6 \% + 28,6 \% = 83,9 \%$ für das MIG-Löten und bei $39,1 \% + 35,7 \% = 74,8 \%$ für das MIG-Schweißen.

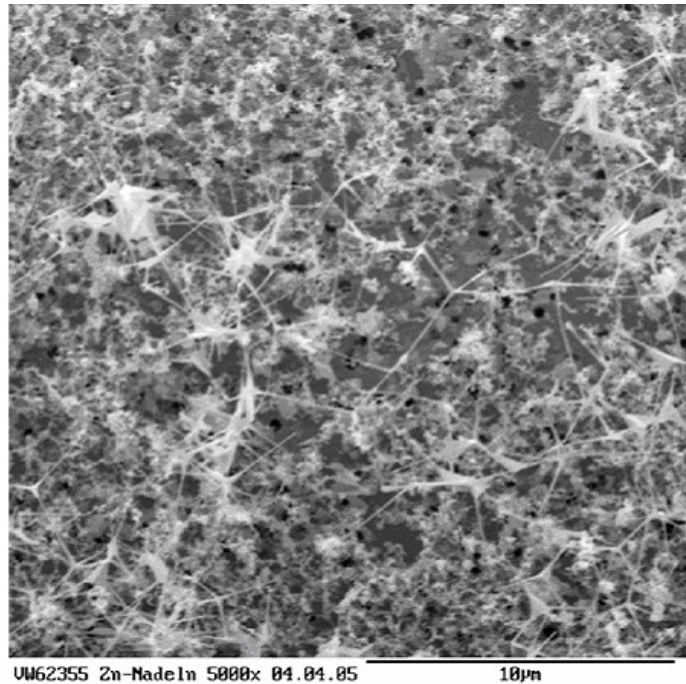
Ergebnisse der Elementanalyse

Elementzusammensetzung des Schweißrauches der Beaufschlagung von drei stark belegten Filtern zeigt Abbildung 18. Hierbei zeigen sich zwischen den beim Plasmaschneiden, beim MIG-Löten und beim MIG-Schweißen entstehenden Rauchen geringe Unterschiede, wobei sich Zink jeweils als Hauptkomponente erweist, vgl. hierzu Abbildung 19. Auffällig ist ein leicht erhöhter Eisenoxidgehalt beim MIG-Schweißen. Diese Beobachtung stimmt mit dem Ergebnis der Elementanalyse des Schweißdrahtes überein, da dieser praktisch nur Fe enthält und lediglich mit einer dünnen Umhüllung aus Cu versehen ist, Abb. 20.

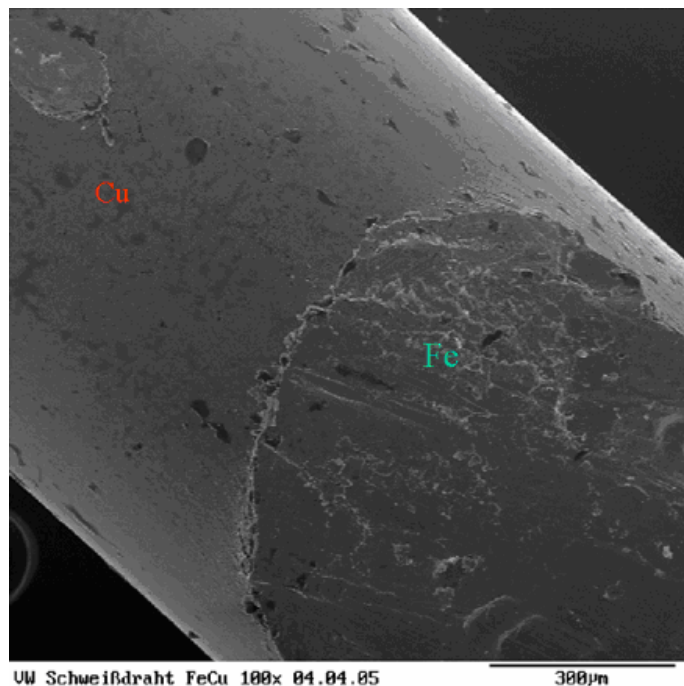
Die Bestimmung der aus den Elementanalysen (Abb. 18 und 19) resultierenden Leitkomponenten ergibt sich aus Tabelle 2.



Anh. 3, Abb. 18 Elementzusammensetzung des Schweißrauches. An der Beaufschlagung von drei stark belegten Filtern wird aus jeweils 10 standardlosen quantitativen energiedispersiven Röntgenmikrobreichsanalysen mit dem KEVEX-EDX-System des Rasterelektronenmikroskopes für 22 relevante Elemente der Medianwert, das Minimum und das Maximum (getönter Bereich) für den Masse%-Anteil der Oxide abgeschätzt.



Anh. 3, Abb. 19 Feinste Zn-Nadeln im Schweißrauch beim MIG-Schweißen von verzinkten Bodenblechen. REM bei 5000facher Vergrößerung. Das Auftreten solcher Fasern ist bekannt. Da ZnO bereits in verdünnter Essigsäure löslich ist, wird eine kanzerogene Wirksamkeit dieser Fasern nicht angenommen. Auch von der Senatskommission der DFG wurde für ZnO-Rauch eine kanzerogene Wirkung nicht unterstellt, sondern im Jahr 2000 ein MAK-Wert festgelegt.



Anh. 3, Abb. 20 Schweißdraht im REM bei 100facher Vergrößerung. Die Elementanalyse ergibt einen Eisenkern und eine Kupferhülle.

Anh. 3, Tab. 2 Bestimmung der Leitkomponente für ausgewählte Elemente aus den Masseanteilen der Oxide nach BGI 593. Auswertung der Elementanalysen für die drei Rauche von Anh. 3, Abb. 18.

SRK i	Masse- Anteil %	GW i mg/m ³	Staubart	Herkunft falls nicht TRGS 900	C maxgesi*)= GW _i (mg/m ³)*100% SRK _i (%)
Filter 62346 Plasmaschneiden					
Cr(VI)	1,3	0,1	E		7,86
F-	13,7	2,5	-		18,30
Fe	4,5	3	ASGW		66,66
Mn	1,6	0,5	E		30,53
Ni	0,0	0,5	E		
Cu	14,9	0,1	A		0,67
Zn	55,7	5	A		8,98
Zn	55,7	1	A	DFG	1,80
Filter 62348 MIG-Löten					
Cr(VI)	1,3	0,1	E		7,86
F-	13,7	2,5	-		18,30
Fe	4,5	3	ASGW		66,66
Mn	1,6	0,5	E		30,53
Ni	0,0	0,5	E		
Cu	14,9	0,1	A		0,67
Zn	55,7	5	A		8,98
Zn	55,7	1	A	DFG	1,80
Filter 62355 MIG-Schweißen					
Cr(VI)	0,0	0,1	E		
F-	8,2	2,5	-		30,67
Fe	17,6	3	ASGW		17,02
Mn	3,6	0,5	E		13,83
Ni	0,0	0,5	E		
Cu	4,5	0,1	A		2,21
Zn	65,8	5	A		7,60
Zn	65,8	1	A	DFG	1,52

*) Der niedrigsten Werte **C maxgesi** kennzeichnen die Leitkomponenten für die Überwachung der stoffspezifischen Grenzwerte

Abkürzungen: SRK i = Schweißrauchkomponente i
 GW i = stoffspezifischer Grenzwert i
 C maxgesi = Maximale Konzentration des gesamten Schweißrauches in mg, bei welcher der stoffspezifische Grenzwert GW i noch eingehalten ist
 E, A = einatembare Fraktion, alveolengängige Fraktion
 ASGW = allgemeiner Staubgrenzwert

Bewertung

Ein spezifischer Grenzwert für Schweißrauche wurde bisher nicht festgelegt. Die angetroffenen Massekonzentrationen können daher nur mit dem *Allgemeinen Staubgrenzwert (ASGW)* von 3 mg/m³ für die alveolengängige A-Fraktion und von 10 mg/m³ für die einatembare E-Fraktion (jeweils als Mittelwert über 8 h) verglichen werden. Allerdings schließt dieser eine Gesundheitsgefährdung durch spezifisch wirksame Komponenten nicht aus.

Nach Tabelle 1 liegen die personenbezogen gemessenen E-Staubkonzentrationen mit 2,77 mg/m³ beim Plasmaschneiden, 0,928 mg/m³ beim MIG-Löten und 1,49 mg/m³ beim MIG-Schweißen unter dem ASGW sowohl für die A-Fraktion als auch für die E-Fraktion. Dabei kann unterstellt werden, dass Schweißrauch ganz überwiegend der A-Fraktion angehört.

Die Einhaltung spezifischer Grenzwerte kann nach Tabelle 2 überschlägig aus der EDX-Untersuchung bewertet werden. Allerdings sind diese Werte methodisch unsicher und Kombinationswirkungen bleiben unberücksichtigt. Als Leitkomponenten treten insbesondere Cu- und Zn-Oxide in Erscheinung, letztere zumindest dann, wenn dem Vorschlag der DFG für einen MAK-Wert von 1 mg/m^3 A-Staub gefolgt wird. Insbesondere der MAK-Wert für Kupferrauch von $0,1 \text{ mg/m}^3$ A-Staub würde nach Tabelle 2 beim Plasmaschneiden und MIG-Löten bereits bei Konzentrationen von jeweils $0,7 \text{ mg/m}^3$ A-Staub überschritten werden, was aufgrund der personenbezogenen Ergebnisse für die E-Staubfraktion und der Massenverhältnisse zwischen den E- und A-Staubfraktionen von Tabelle 1 durchaus wahrscheinlich ist. Es ist daher nachdrücklich zu empfehlen, dass die Mitarbeiter in diesem Bereich – wie von uns in Abbildung 9 beobachtet – bei besonders kritischen Arbeitsschritten einen belüfteten Helm oder einen anderen geeigneten Atemschutz tragen.

Insgesamt kann durch unsere Messungen die Wirksamkeit der in dem VW-Werk nach der Gefahrstoffverordnung getroffenen Maßnahmen und angewendeten Überprüfungsstrategien ausdrücklich bestätigt werden.

Giessen, 02.06.2005