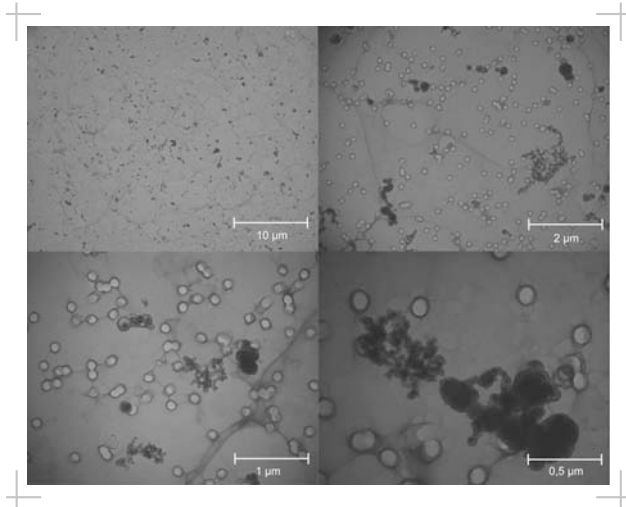


MANUEL NIERMEIER

Messtechnische Erfassung und Charakterisierung
ausgewählter ultrafeiner Stäube



Inauguraldissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Medizin
des Fachbereichs Medizin der Justus-Liebig-Universität Gießen



edition scientifique
VVB LAUFERSWEILER VERLAG

Das Werk ist in allen seinen Teilen urheberrechtlich geschützt.

Die rechtliche Verantwortung für den gesamten Inhalt dieses Buches liegt ausschließlich bei den Autoren dieses Werkes.

Jede Verwertung ist ohne schriftliche Zustimmung der Autoren oder des Verlages unzulässig. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung in und Verarbeitung durch elektronische Systeme.

1. Auflage 2016

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the Authors or the Publisher.

1st Edition 2016

© 2016 by VVB LAUFERSWEILER VERLAG, Giessen
Printed in Germany



édition scientifique
VVB LAUFERSWEILER VERLAG

STAUFENBERGRING 15, D-35396 GIESSEN
Tel: 0641-5599888 Fax: 0641-5599890
email: redaktion@doktorverlag.de

www.doktorverlag.de

**Messtechnische Erfassung und Charakterisierung
ausgewählter ultrafeiner Stäube**

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Medizin
des Fachbereichs Medizin
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Manuel Niermeier

aus Minden

Gießen 2016

Aus dem Zentrum für Ökologie

Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin

des Fachbereichs Medizin der Justus-Liebig-Universität Gießen

Leiter: Prof. Dr. med. J. Schneider

Gutachter: PD Dr. Dr. Walter

Gutachter: Prof. Dr. Gattenlöhner

Tag der Disputation: 26.01.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung	- 5 -
2	Allgemeine Grundlagen	- 8 -
2.1	Aerosole	- 8 -
2.2	Partikelklassifizierung	- 8 -
2.3	Staub am Arbeitsplatz	- 9 -
2.4	Bewertung	- 10 -
2.5	Wirkung	- 10 -
2.6	Reaktive Sauerstoffspezies	- 10 -
2.7	Inhalative Belastung durch Stäube	- 11 -
2.7.1	Belastung der Atemluft	- 11 -
2.7.2	Belastung durch Feinstaub	- 14 -
2.7.3	Grenzwerte für Staub	- 16 -
2.7.4	Grenzwertproblematik bei Stäuben	- 16 -
3	Material und Methode	- 17 -
3.1	Material	- 17 -
3.1.1	Stationäre Probenahme	- 17 -
3.1.2	Personenbezogene Probenahme	- 18 -
3.1.3	Durchführung der Messungen	- 19 -
3.2	Methoden	- 23 -
3.2.1	Präparation und Auswertung der Filter	- 23 -
3.2.2	Abschätzung des massegewichteten mittleren Teilchendurchmessers . - 23 -	
3.2.3	Berechnung der Teilchenoberfläche	- 24 -
3.2.4	Verwendete Geräte	- 26 -
4	Ergebnisse	- 33 -
4.1	Messungen bei Schweißarbeiten	- 33 -
4.2	Ergebnisse der Dieselrußmessung am ersten Messtag	- 40 -
4.3	Ergebnisse der Dieselrußmessung am zweiten Messtag	- 47 -
4.4	Ergebnisse der Messungen beim Plasmaschneiden	- 54 -
5	Diskussion	- 60 -
5.1	Schweißen	- 60 -
5.2	Plasmaschneiden	- 61 -
5.3	Dieselruß	- 61 -

5.4	Charakterisierung und Beschreibung der Oberfläche.....	- 62 -
5.5	Vergleich der kalkulierten Teilchenoberfläche mit den Messergebnissen des Gerätes zur Bestimmung der Partikeloberfläche.....	- 63 -
5.6	Auswirkungen auf die arbeitsmedizinische Prävention.....	- 64 -
6	Zusammenfassung	- 66 -
7	Summary	- 67 -
8	Literaturverzeichnis	- 68 -
9	Abkürzungsverzeichnis.....	- 74 -
10	Erklärung	- 75 -
11	Danksagung.....	- 76 -

1 Einleitung und Fragestellung

Eine Gesundheitsgefährdung durch Inhalation von Stäuben ist sowohl in der Arbeitsmedizin als auch in der Umweltmedizin hinreichend bekannt. Solange eine Staubbelastung nicht deutlich erhöht ist, verfügt die Lunge durch die mukoziliäre Clearance über einen Reinigungsmechanismus. Dies geschieht über Zilien in den oberen Atemwegen mit einer Halbwertszeit zwischen zwei Stunden und 30 Tagen (Kreyling und Scheuch 2000) und über Phagozytose durch Makrophagen in den unteren Atemwegen mit einer Halbwertszeit von etwa 400 Tagen (Bailey et al. 1982, 1985, Kreyling und Scheuch 2000). Die Geschwindigkeit des Abtransportes ist hierbei umgekehrt proportional zur Größe der Partikel.

Eine Überlastung der Clearance Funktionen durch zu hohe Staubkonzentrationen in der Atemluft führt zu einem sogenannten „Overload-Effekt“ (Oberdörster 1995).

Im Alveolarbereich existiert keine mukoziliäre Clearance Funktion und es kann beim Einatmen von biobeständigen (schwerlöslichen) Partikeln zu einer langjährigen Deposition kommen.

Für eine Gefährdungsbeurteilung am Arbeitsplatz wird dabei zwischen drei Partikelgrößenbereichen unterschieden. Die Summe aller einatembaren Stäube wird als E-Fraktion (einatembare Fraktion) bezeichnet. Die A-Fraktion (alveolengängige Fraktion) umfasst Partikel, die in den Bereich der mittleren Atemwege bis hin zu den Alveolen gelangen. Ultrafeine Partikel (≤ 100 nm; im allgemeinen Sprachgebrauch auch als Nano-Partikel bezeichnet) dringen bis in die Alveolen vor. Über alle Größenfraktionen hinweg wird zudem zwischen granulären und faserförmigen Staubpartikeln unterschieden. Wie von Asbestfasern bekannt, verursachen Fasern aufgrund ihrer speziellen Geometrie über den allgemeinen Partikeleffekt hinaus zusätzliche toxische Effekte. Faserstäube erfordern daher eine gesonderte Betrachtung.

Mit dem Erscheinen der MAK- und BAT-Werte-Liste 2011 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) wurde die A-Fraktion des allgemeinen Staubgrenzwertes von $1,5 \text{ mg/m}^3$ auf nunmehr $0,3 \text{ mg/m}^3$ abgesenkt und in die Kanzerogenitätskategorie 4 eingestuft. Die Neubewertung der alveolengängigen Fraktion durch die DFG erfolgte aufgrund neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse zu granulären biobeständigen Stäuben (GBS).

Der neue, deutlich niedrigere Grenzwert von $0,3 \text{ mg/m}^3$ bereitet allerdings in der Umsetzung für den Arbeitsschutz Schwierigkeiten.

Die wissenschaftsbasierte Ableitung des aktuellen Grenzwertes beruht auf einer durch den sogenannten „Partikel“-Effekt hervorgerufenen Wirkung, d.h. die beobachteten Effekte werden ausschließlich durch die granulären, biobeständigen Stäube (GBS) hervorgerufen. Stäube mit einer durch ihre Bioverfügbarkeit bedingten spezifischen Toxizität werden dabei nicht berücksichtigt. Ursache für die auftretenden Effekte wie Entzündungen, Fibrosen und in der Folge auch Tumoren im Alveolarbereich ist die permanente Freisetzung von H_2O_2 durch Makrophagen und der daraus gebildeten Radikalen, sogenannte reaktiver Sauerstoff-Spezies (ROS), bei dem Versuch die schwerlöslichen Staubpartikel aufzulösen. Hierbei kommt es zur Schädigung der umgebenden Epithelzellen. Als typischer Vertreter eines granulären biobeständigen Staubes gilt Titandioxid.

Während die jährlich aktualisierten MAK-Werte durch die DFG ausschließlich wissenschaftsbasiert sind, obliegt es dem Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) im Rahmen der gesetzlichen Umsetzung zu einer technischen Richtlinie für Gefahrstoffe (TRGS) möglichen Problemen bei der Umsetzung in die Arbeitspraxis Rechnung zu tragen. Für Stäube der A-Fraktion und insbesondere für ultrafeine Stäube verändern sich mit abnehmender Partikelgröße die Staubeigenschaften, bedingt durch eine zunehmende Agglomeration. Die sogenannten Primärpartikel lagern sich aufgrund von Adhäsionskräften zu größeren Agglomeraten zusammen, ohne dass dabei zwischen den Primärpartikeln feste Verknüpfungen im Sinne einer wie auch immer gearteten chemischen Bindung ausgebildet werden (Walter 2012). Agglomerate können in der Lunge wieder in kleinere Agglomerate bzw. nahezu vollständig in ihre Primärpartikel zerfallen und damit lokal die durch ROS belastete Fläche der Alveolenwand um ein Vielfaches erhöhen.

Die exakte Bestimmung ultrafeiner Staubkonzentrationen am Arbeitsplatz und in der Umwelt ist bislang mit der gängigen Staubmesstechnik nicht möglich, da die derzeitige Messtechnik ein Agglomerat nur als „einen Partikel“ detektiert. Daraus folgt, dass die ermittelten ultrafeinen Staubkonzentrationen, bezogen auf die Partikelanzahl, zu niedrig sind und damit die reale Gesundheitsgefährdung durch Inhalation nicht bekannt ist (Walter 2013).

Bei dieser Problematik setzt die vorliegende Studie an. Es wird anhand unterschiedlicher arbeits- und umweltbedingter Emissionsprozesse untersucht, ob sich die Anteile ultrafeiner Partikel in Form ihrer Primärpartikel bei Staubemissionen durch ein neuartiges Messverfahren ermitteln lassen und inwieweit die Ergebnisse sowohl mit einfachen, als auch kombinierten Messverfahren im Sinne der arbeits- und umweltmedizinischen Prävention zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

Im Detail erfolgt ein Vergleich einer neuartigen Messmethode zur Charakterisierung und Beschreibung der Oberfläche von Nanopartikeln mit einer Kombination aus gängigen praxisrelevanten Messmethoden und der Elektronenmikroskopie. Dabei ist auch zu prüfen, ob es die Kombinationsuntersuchungen erlauben, die Teilchenoberfläche abzuschätzen und mit den Ergebnissen der neuartigen Messmethode zu korrelieren.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Aerosole

Aerosole sind mehrphasige Systeme von Gasen, insbesondere Luft und darin dispers verteilten partikelförmigen Feststoffen oder Flüssigkeiten. Am Arbeitsplatz können Aerosole als Stäube, Rauche oder Nebel auftreten (DFG 2011).

2.2 Partikelklassifizierung

Die Einteilung der Partikel erfolgt überwiegend nach ihrer Größe. Definitionsgemäß wird der aerodynamische Durchmesser zur Beschreibung der Partikelgröße genutzt. Als aerodynamische Durchmesser eines Partikels beliebiger Form wird der geometrische Durchmesser einer Kugel mit der Dichte 1 g/cm^3 bezeichnet, welche die gleiche Sinkgeschwindigkeit in ruhender oder laminar strömender Luft besitzt (DFG 2011).

Danach wird am Arbeitsplatz unterteilt in:

- groben Staub: Partikel, mit einem aerodynamischen Durchmesser von $10 - 2,5 \mu\text{m}$
- feinen Staub: Partikel, mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\leq 2,5 \mu\text{m}$
- ultrafeinen Staub: Partikel, mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\leq 0,1 \mu\text{m}$

Die Partikelklassifizierung in der Umwelt richtet sich davon abweichend nach der PM-Klassifikation (Particulate Matter; nach Environmental Protection Agency 1987/97):

- PM 10: einatembarer Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\leq 10 \mu\text{m}$
- PM 2,5: alveolargängiger Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\leq 2,5 \mu\text{m}$

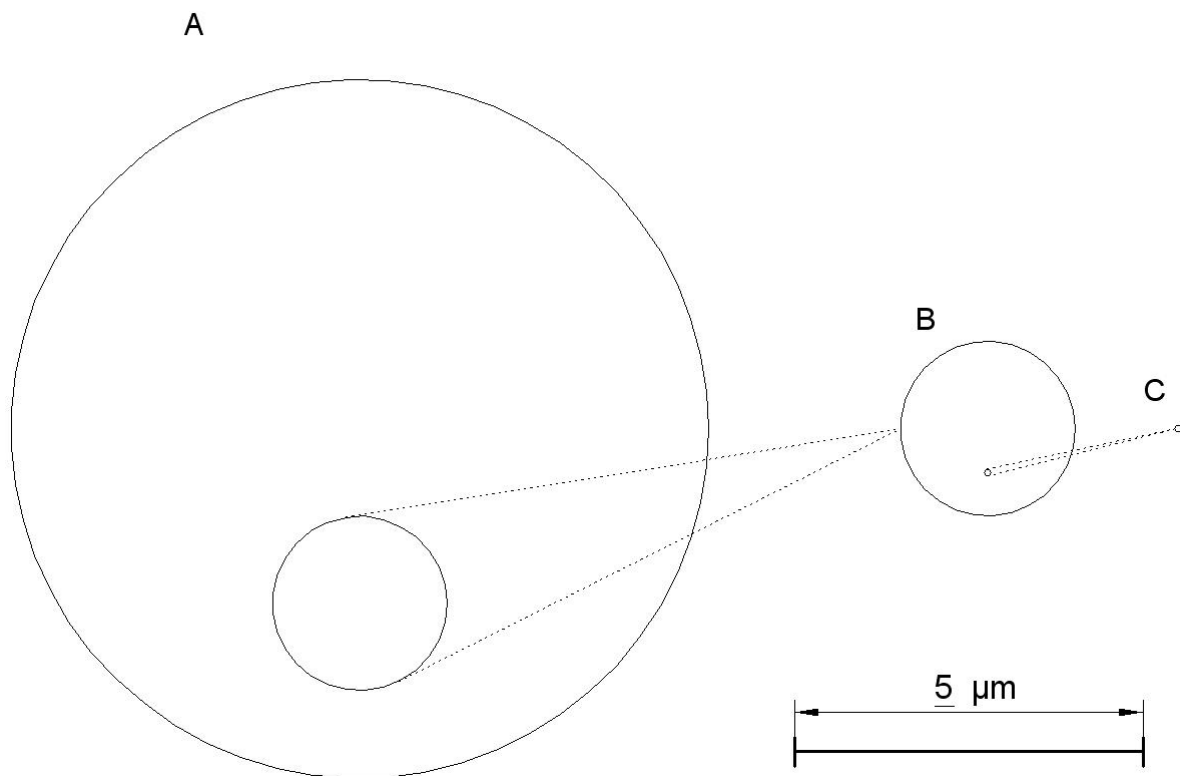


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der Partikelgrößenverhältnisse durch Kreise. A mit Durchmesser 10 µm, B mit Durchmesser 2,5 µm, C mit Durchmesser 0,1 µm

Besondere gesundheitliche Relevanz haben dabei die in Abbildung 2.1 unter C dargestellten ultrafeinen Teilchen mit einem Durchmesser $\leq 0,1 \mu\text{m}$ (DFG 1998, ILSI 2000, Greim et al. 2001).

2.3 Staub am Arbeitsplatz

Das Gefährdungspotenzial durch Stäube am Arbeitsplatz ist nicht einfach zu beschreiben. Die auftretenden Effekte durch Staubinhalation hängen unter anderem von der Staubzusammensetzung und der Partikelgröße ab.

Die Belastung der Atemluft resultiert hier überwiegend nicht aus definierten Stoffen mit bekannter Größe, sondern wird durch ein komplexes Gemenge hervorgerufen. Zu nennen sind zum einen die unterschiedlichen Partikelgrößen, unterteilt in einatembare (E) und alveolargängige (A) Stäube. Diese kommen überwiegend nicht in einer einheitlichen Partikelgröße, sondern in einer weiten Partikelgrößenverteilung vor. Zum anderen wird die Luft am Arbeitsplatz häufig zusätzlich von Aerosolen

belastet, beispielsweise durch Öle oder Lösungsmittel. So kann jeweils eine Gesundheitsgefährdung sowohl durch einen einzelnen Bestandteil, als auch durch eine Kombinationswirkung, hervorgerufen werden. Die Messtechnik steht im Bereich solcher realer Luftbelastungen vor einer großen Herausforderung.

2.4 Bewertung

Alveolargängige granuläre, biobeständige Stäube (GBS) haben eine kanzerogene Wirkung. Im Tierexperiment an Ratten treten Lungentumore nach Exposition gegenüber GBS auf. Da keine direkte Genotoxizität beobachtet wird, erlauben die Regularien der DFG eine Einstufung in die Kanzerogenitätskategorie K4 vorzunehmen und bei Kenntnis eines LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) einen MAK-Wert festzulegen (DFG 2011, Pott und Roller 2003).

2.5 Wirkung

Eine Wirkung auf die Alveolarzellen ist in Einzelfällen nachgewiesen (Ferin et al. 1992, Kaewamatawong et al. 2005), Alveolarzellen gelten aber nicht als phagozytierende Zellen (Churg 1996).

Die Abhängigkeit zwischen kanzerogener Wirkung und Retention zeigt sich auch dadurch, dass an Orten höherer Belastung eher Tumore entstehen, als an Orten mit geringerer Belastung. So sind die höher belasteten Verzweigungsstellen des Bronchialbaumes auch häufiger als Entstehungsort von Tumoren zu beobachten (Belashazy et al. 2003).

Hauptverantwortlich hierfür sind reaktive Sauerstoffspezies (engl. reactive oxygen species, ROS).

2.6 Reaktive Sauerstoffspezies

Reaktive Sauerstoffspezies (ROS) werden über zwei Wege gebildet: Zum einen, z.B. über das hochreaktive Hydroxyl-Radikal $\cdot\text{OH}^-$, direkt an der Partikeloberfläche von oxidischen Verbindungen (z.B. TiO_2) und zum anderen über das von den Makrophagen induzierte H_2O_2 .

Aus H_2O_2 entstehen auch $\cdot\text{OH}^-$ Radikale.

Freie Sauerstoffradikale rufen eine Anzahl von Folgereaktionen hervor. Hierzu gehören die Signalwirkung auf andere Phagozyten und die Stimulation zur Proliferation auf benachbarte Bronchial- und Epithelzellen.

Neben diesen Effekten erzeugen große Mengen freie reaktive Sauerstoffspezies bei benachbarten Zellen Strangbrüche im Bereich der DNA. Derart geschädigte Zellen können entarten.

2.7 Inhalative Belastung durch Stäube

2.7.1 Belastung der Atemluft

Eine Vielzahl der Partikel in der Atemluft sind natürlichen Ursprungs (Sandstürme, durch Stäube nach Waldbränden und Vulkanausbrüche). Zu nennen sind auch die Stäube aus Salzen, welche leicht löslich sind und somit keine relevanten gesundheitlichen Folgen für die Lunge haben (Houghton et al. 2001).

Aus Tabelle 2.1 ist zu entnehmen, dass sich die Hauptemittenten von Staub anthropogenen Ursprungs gewandelt haben. Im Jahre 1990 war noch die Energiewirtschaft für gut die Hälfte der Staubemissionen verantwortlich. Im Jahre 2005 ist dieser Anteil auf rund 4,5% zurück gegangen. Hingegen ist der Anteil des durch den Verkehr erzeugten Staubes am Gesamtaufkommen gestiegen. Industrielle Prozesse sind nach wie vor für den größten Teil der umweltbedingten Staubbelastungen verantwortlich.

Tabelle 2.1 Gesamtstaubemissionen nach Verursachern in Deutschland 1990 – 2005

Gesamtstaubemissionen nach Quellgruppen in Deutschland 1990 bis 2005				
	1990	1995	2000	2005
Staub (Gesamt) in kt				
Energiewirtschaft	1 340	23	13	12
Verarbeitendes Gewerbe	312	5	2	2
Verkehr ¹⁾	49	46	36	26
Haushalte und Kleinverbraucher ²⁾	332	39	31	31
Diffuse Emissionen aus Brennstoffen	146	4	3	2
Industrieprozesse	318	114	76	71
Andere ³⁾	208	120	135	124
Gesamt	2 703	353	296	268
1990 = 100	100	13	11	10
Veränderung gegenüber 1990 in %		- 87	- 89	-90

¹⁾ ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr, ²⁾ mit land- und forstwirtschaftlichem Verkehr sowie Militär, ³⁾ Umschlag staubender Güter, Feuerwerk, Zigaretten, Grillfeuer, Abrieb von Reifen, Bremsen, Straßen (UBA 2007)

Fast die Hälfte der in Tabelle 2.1 als „Andere“ bezeichnete Staubemissionen beruht auf diversen, teils sehr kleinen Erzeugerquellen wie z.B. beim Umschlag staubender Güter, Feuerwerk, Zigaretten, Grillfeuer, Reifen-, Brems- und Straßenabrieb.

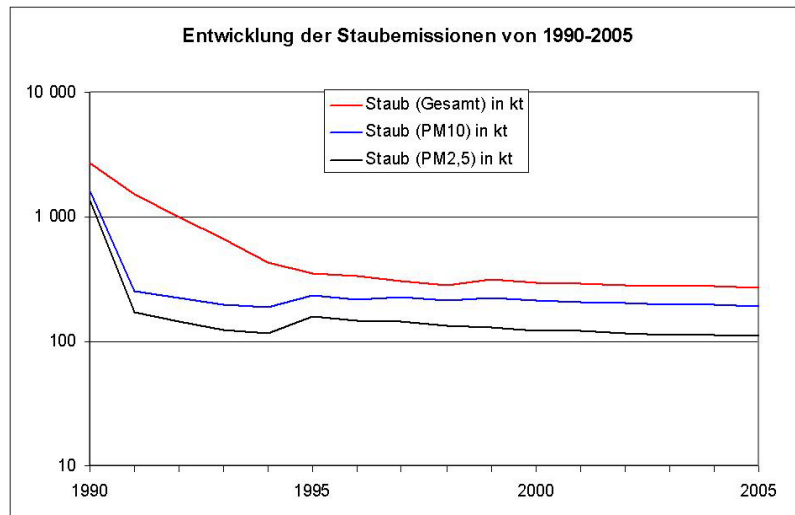


Abbildung 2.2 Entwicklung umweltrelevanter Staubemissionen von 1990-2005; nach Daten des Umweltbundesamtes 2007

Wie aus der Abbildung 2.2 zu ersehen ist, ist die Gesamtsumme der Staubemissionen rückläufig. Der größte Fortschritt wurde hierbei von 1990 bis 1995 erzielt. So sank die Emission um rund 87% im Verhältnis zum Jahr 1990. In den Folgejahren bis 2005 konnte lediglich eine weitere Verbesserung um 3% bezogen auf das Jahr 1990 erreicht werden (Tabelle 2.1).

Allerdings zeigen Studien, dass auch alltäglich genutzte Geräte ein enormes Feinstaubpotenzial aufweisen. So zeigte Mersch-Sundermann (2007) schon im Rahmen einer Pilotstudie, dass bei anlaufenden Laserdruckern Nanopartikelkonzentrationen bis >250.000 Partikel/cm³ gemessen werden können. Dieses Problem greift auch Eikmann (2006) auf. Er verweist aber auch gleichzeitig auf eine noch größere Quelle von Feinstaubbelastungen der Raumluft, das Rauchen und damit auf die gesundheitliche Belastung der Passivraucher.

2.7.2 Belastung durch Feinstaub

Der Mensch ist sein Leben lang Feinstaub ausgesetzt, die Belastung der Lunge nimmt mit dem Alter zu (Stettler et al. 1991)

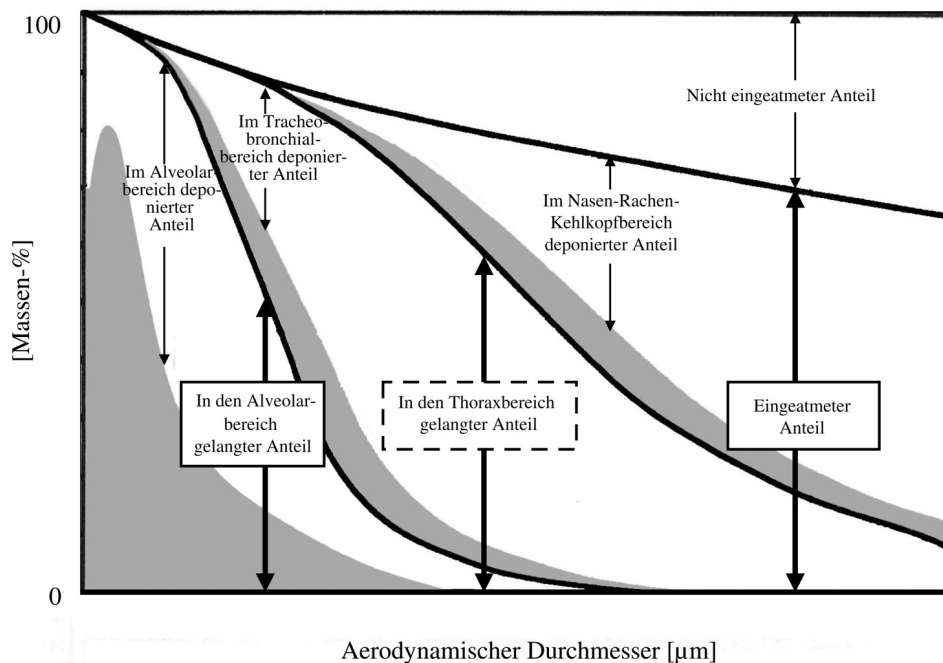


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der arbeitsmedizinisch-toxikologisch relevanten Anteile des Aerosols in den Atmungsorganen. Neben den in den verschiedenen Bereichen deponierten Anteilen sind die von dort jeweils ausgeatmeten Anteile getönt dargestellt. Die beiden durchgehend eingerahmten Anteile entsprechen den messtechnischen Konventionen zur Überprüfung von MAK-Werten (DFG 2011)

Entscheidend für das gesundheitliche Risiko bei einer Exposition ist, neben einer möglichen spezifischen Toxizität des jeweiligen Stoffes, vor allem die Größe seiner Partikel. Im Bereich der oberen Atemwege deponierte Anteile werden in der Regel innerhalb weniger Stunden eliminiert. Im Bereich des Tracheobronchialsystems geschieht dies über Zilienschlag normalerweise innerhalb eines Tages. Notwendig ist hier nochmals die Unterscheidung nach Größe, da kleinere Partikel teils über Wochen verbleiben können. Hierbei ist die Geschwindigkeit des Abtransportes umgekehrt proportional zur Größe der Partikel.

Es existiert eine Vielzahl von Studien zu den gesundheitlichen Auswirkungen einer Feinstaubbelastung. So wurde sowohl unter Laborbedingungen im Tierversuch sowie bei arbeitsmedizinischen Untersuchungen an staubbelasteten Arbeitsplätzen

eindeutig die gesundheitsschädliche Wirkung von Feinstaub belegt (Pott 2003, Rödelsperger 2007c). Eine gesundheitsschädliche Wirkung kann bereits bei umweltüblichen Staubkonzentrationen beobachtet werden.

Kurzfristige Folgen der Exposition gegenüber Feinstaub sind unter anderem Beeinträchtigungen der Lungenfunktion, von besonderer Relevanz bei an Asthma erkrankten Personen. Bei pulmonal vorerkrankten Menschen kann es zu einer deutlichen Verschlechterung der pulmonalen Situation und damit zu einer erhöhten Mortalität kommen. Für das kardiovaskuläre System stellen insbesondere ultrafeine Partikel eine Gefährdung dar. Sie beeinträchtigen nach Diffusion die Viskosität des Blutes und steigern die Inzidenz des akuten Koronarsyndroms. Als langfristige Folge ergab sich in Kohortenstudien ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Feinstaubbelastung und einem Anstieg der Sterblichkeit, speziell an Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Risiko, an einer kardialen oder pulmonalen Erkrankung zu versterben, im direkten Umfeld von Hauptverkehrsstraßen um die Hälfte bis zwei Drittel erhöht. Auch die Inzidenz verschiedener Karzinome des Respirationstraktes scheint erhöht. Verlässlichere Daten gibt es im Bezug auf die kanzerogene Wirkung des Feinstaubanteils Ruß. Dieselruß ist im Tierversuch eindeutig krebserzeugend (Heinrich und Pott 1988). Aufgrund der unzureichenden Studienlage lassen sich derzeit für den Menschen keine belastbaren Aussagen treffen. Für den Menschen ist insbesondere die Rußbelastung durch Dieselfahrzeuge aus dem Straßenverkehr relevant (LUA NRW 2005). Zwar schreitet die Entwicklung neuer, sauberer verbrennender Dieselmotoren stetig voran, ein optimierter Verbrennungsvorgang führt jedoch gleichzeitig zu einem Anstieg ultrafeiner Rußpartikel (Heck 2009). Diese Dieselrußpartikel neigen in besonderem Maße zur Bildung von Agglomeraten, ebenso Tonerpartikel. Zerfallen diese Agglomerate, einmal eingeatmet, in der Lunge wieder, erhöht sich mit der Partikelanzahl auch die spezifische Oberfläche. Das Tumorrisiko steigt hierdurch (Schneider et al. 2013).

2.7.3 Grenzwerte für Staub

Die Reglementierung am Arbeitsplatz erfolgt über den „Allgemeinen Staubgrenzwert“ (ASGW) wie folgt:

- 4 mg/m³ im Bereich der einatembaren Fraktion (E)
- 0,5 mg/m³ im Bereich der alveolargängigen Fraktion (A)

Der ursprüngliche Grenzwert von 0,3 mg/m³ im Bereich der alveolargängigen Fraktion wurde in der TRGS 900 neu geregelt (Stropp 2014)

Gültigkeit besitzt der ASGW für alle Stäube, die nicht durch einen eigenen Grenzwert wie MAK- oder TRK-Wert reglementiert sind.

Die EU regelt in der Richtlinie 199/30/EG für die Umwelt wie folgt (EU 1999):

- der seit dem 01.01.2010 einzuhaltende Tagesmittelwert für PM₁₀ beträgt weiterhin 50 µg/m³, wobei 7 Überschreitungen im Kalenderjahr zugelassen sind
- der einzuhaltende Jahresmittelwert beträgt 20 µg/m³ für PM₁₀

Die Einhaltung dieser Grenzwerte wird durch Messstationen überwacht. Es existieren 2011 insgesamt 405 (2006: 416) Stationen in Deutschland, hiervon werden 6 durch das Umweltbundesamt und 399 durch die Bundesländer betrieben. Die Anzahl je Bundesland variiert sehr stark. Die wenigsten Stationen besitzt das Saarland und Bremen mit 7, die meisten Stationen stehen mit 66 in Nordrhein-Westfalen (UBA 2001, UBA 2006).

2.7.4 Grenzwertproblematik bei Stäuben

Die abgeleiteten Grenzwerte berücksichtigen ausschließlich die Masse des Staubes. Nicht berücksichtigt werden hingegen die Anzahl der Primärpartikel sowie ihrer Agglomerate und Aggregate (Rödelsperger et al. 2003). In gängigen Messverfahren wird die Neigung von ultrafeinen Partikeln zur Agglomerat- und Aggregatbildung häufig nicht berücksichtigt (Niermeier et al. 2010). Ein Bezug auf Volumen und Oberfläche von Stäuben, der die kanzerogene Wirkung beschreibt, findet messtechnisch keine Berücksichtigung (Schneider et al. 2013).

3 Material und Methode

3.1 Material

3.1.1 Stationäre Probenahme

Stationäre Messungen erfolgten parallel zu personengetragenen Messungen direkt am Arbeitnehmer (Kapitel 3.1.2).

Die Ansaugbereiche der verschiedenen Messgeräte werden hierbei sehr dicht nebeneinander positioniert. So wird sichergestellt, dass die Messungen nicht durch abweichende Bedingungen, wie z.B. unterschiedliche lokale Staubkonzentrationen, beeinflusst werden.

Bei den stationären Probenahmen wurden alle Geräte mobil auf einem Wagen platziert, die Probenahme erfolgte gezielt über einen beweglichen Arm (siehe Abbildung 3.1 sowie Abbildung 3.2).



Abbildung 3.1 Mobiler Messwagen für stationäre Messungen

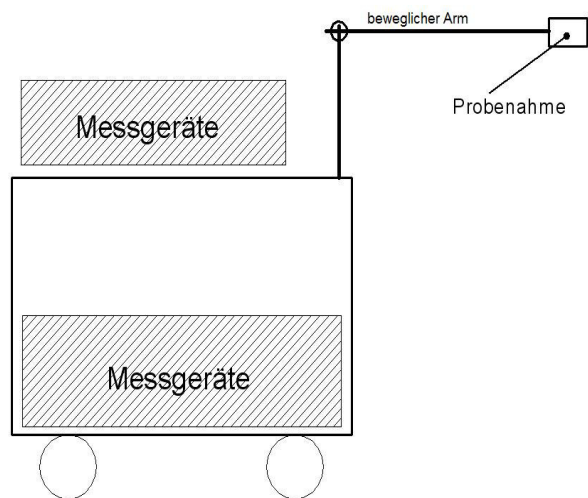


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau des mobilen Messwagens inklusive beweglicher Probenahmearm

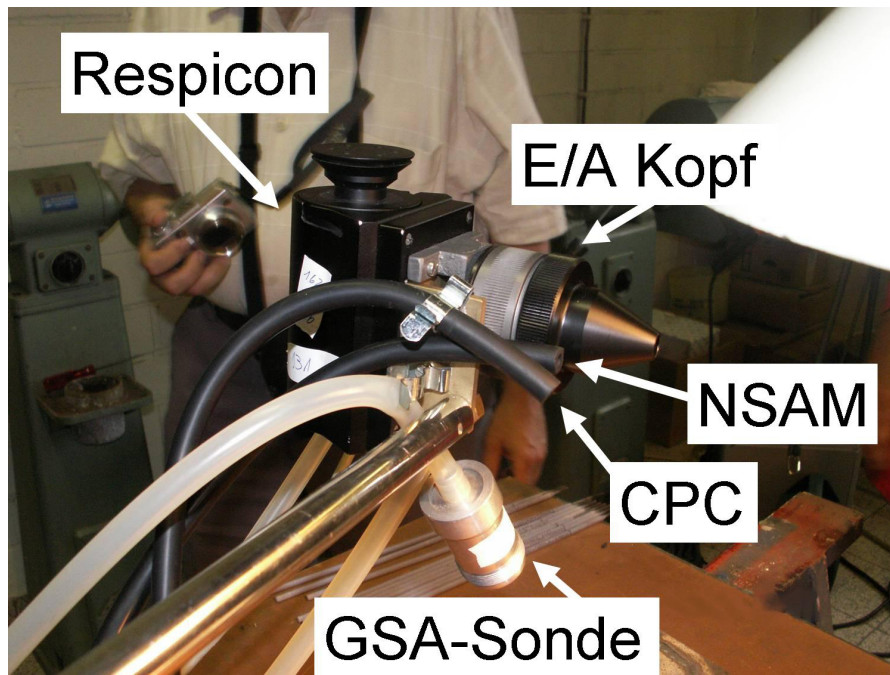


Abbildung 3.3 Aufbau der Probenahmeeinheit, bestehend aus Messgerät Respicon mit Messkopf für E/A für einatembare (E) und alveolargängige (A) Staubpartikel, Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM), Condensation Particle Counter (CPC), Sonde zur Filterbeaufschlagung (GSA-Sonde)

Am Ende des Probenahmearms wurden die Probenahmeköpfe und Ansaugschläuche möglichst nah aneinander angebracht (Abbildung 3.3). Im Einzelnen waren dies die Zuführungsschläuche des CPC-Gerätes, des NSAM-Gerätes, des Respicon-Gerätes und der des E/A-Kopfes. Das CPC-Gerät und das NSAM-Gerät verfügen jeweils über eine integrierte Pumpe. Das Respicon-Gerät und der E/A-Kopf werden über jeweils eine APC PNA 384 Pumpe betrieben. Die GSA-Sonde wird über eine SKC-224 Pumpe betrieben.

3.1.2 Personenbezogene Probenahme

Zur Vervollständigung der Messung wurden auch E-Staubmessungen direkt am Arbeitnehmer vorgenommen. Damit die zu tragenden Geräte nicht zu schwer wurden und dadurch die üblichen Arbeitsabläufe behinderten, wurden hier nur ein E/A-Kopf und eine GSA-Sonde verwendet (Gurtsystem mit SKC-224 Pumpen).

3.1.3 Durchführung der Messungen

Anders als bei Arbeitsplatzmessungen üblich, war das Ziel dieser Arbeit nicht allein die Arbeitsplatzkonzentration zu bestimmen, sondern an definierten Arbeitsplätzen oder Umweltmessstellen die etablierte Messtechnik parallel zu dem NSAM-Gerät zu betreiben, um das neue Gerät zu evaluieren. Die Auswahl der Messstellen erfolgte gezielt. Hierdurch sollten verschiedene Arten und Konzentrationen von Partikeln messtechnisch erfasst werden.

Die Messungen fanden an vier verschiedenen Tagen statt. Es handelt sich um drei unterschiedliche Orte. Um verschiedene staub- und ortsabhängige Messungen mit einzubeziehen, wurden Schweißrauch und die Rauche des Plasmaschneidens im Innenraum, sowie Dieselruß in der Außenluft gemessen (Rödelsperger 2007a).

3.1.3.1 Schweißrauch

Die Versuche mit Schweißrauch fanden in einer Werkstatt der Justus-Liebig-Universität Gießen statt. Dabei wurde das Verfahren des Lichtbogenhandschweißens angewandt. Eine Absaugung wurde nicht verwendet. Phasen intensiver Schweißtätigkeit wurden durch längere Pausen unterbrochen, da die Unterbrechungen zu einem stärkeren Anstieg und Abfall der Staubkonzentrationen führen (Rödelsperger 2003). Abbildung 3.4 zeigt die beprobten Schweißtätigkeiten.



Abbildung 3.4 Schweißearbeitsplatz: das linke Bild zeigt die Ausrichtung der stationären Messköpfe während des Schweißens, rechts ist die Positionierung der personenbezogenen Messköpfe (Markierung durch Pfeile) abgebildet

3.1.3.2 Dieselruß

Für die Dieselrußmessungen wurde eine Landstraße mittlerer Verkehrsdichte zwischen den Städten Gießen und Wetzlar ausgewählt. Die ausgewählte Messstelle liegt an einem Hang mit zwei Bushaltestellen in unmittelbarer Umgebung. Es wurden zwei Messungen an aufeinander folgenden Tagen mit unterschiedlicher Wetterlage durchgeführt. Starker Regen führte bei der ersten Messung zu einer verkürzten Messzeit. Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau der Messgeräte und die unmittelbare räumliche Anordnung der Geräte, Abbildung 3.6 gibt einen Überblick über die örtlichen Gegebenheiten.



Abbildung 3.5 Messanordnung zur Erfassung verkehrsbedingter Dieselrußpartikel. Links: Aufbau, bestehend aus Pumpe, Datenlogger des Respicon-Gerätes, CPC-Gerät, Respicon-Gerät, NSAM-Gerät mit Laptop und einer weiteren Pumpe (von links nach rechts). Rechts: Die unmittelbar in räumlicher Nähe angebrachten Ansaugöffnungen der unterschiedlichen Messgeräte



Abbildung 3.6 Überblick zum gewählten Messpunkt; links ist die Hanglage der Straße gut ersichtlich, rechts sind die Bushaltestellen zu erkennen

3.1.3.3 Rauch beim Plasmaschneiden

Plasmaschneiden ist ein Verfahren zum Schneiden von Metall. Hierbei wird, durch einen Lichtbogen zwischen einer Wolframelektrode und dem Metall, das Metall zum Schmelzen gebracht. Der dabei entstehende Metallrauch wird durch Druckluft entfernt. Eine derartige Anlage steht in der Werkstatt der Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Verfügung. Eine Absaugung der entstehenden Dämpfe war vorhanden und wurde genutzt. Während des Versuchs wurden Scheiben verschiedener Durchmesser aus Edelstahlplatten unterschiedlicher Dicke herausgetrennt. Des Weiteren wurden gerade verlaufende Trennschnitte ausgeführt. Die Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 geben eine Übersicht über den Arbeitsplatz, das Schneideverfahren und der fertig geschnittenen Metallplatten.



Abbildung 3.7 Links: Plasmaschneideanlage; Rechts: Schnittkante einer durchtrennten Edelstahlscheibe

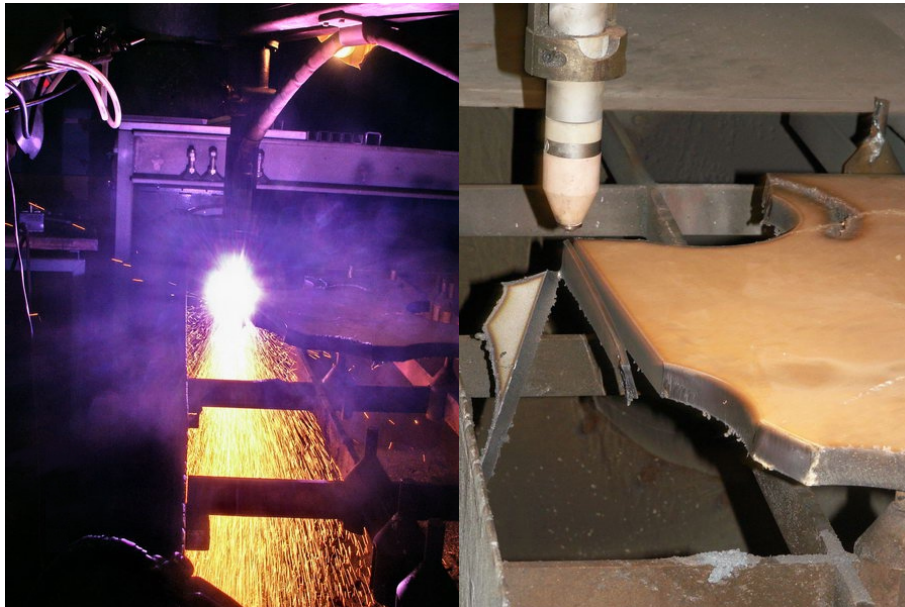


Abbildung 3.8 Plasmaschneiden; Links: Schneiden einer Edelstahlplatte; Rechts: entstandene geradlinige Schnittkante

3.2 Methoden

3.2.1 Präparation und Auswertung der Filter

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 16 Filter (Bezeichnung N-1 bis N-16) untersucht. Weiter Daten zu den Filtern sind Tabelle 4.2, Tabelle 4.4, Tabelle 4.6 und Tabelle 4.8 zu entnehmen.

Filtergröße und Porenweite wurden nach Gerätevorgaben ausgewählt.

Die verwendeten Filter und unbeaufschlagte Referenzfilter wurden vor ihrer Nutzung mit einer Mikrowaage (ME30, Fa. Mettler-Tolendo, Greifensee/Schweiz) gewogen. Die Auswertung der Filter erfolgt durch erneutes Wägen. Hierbei wird über die Differenz der ersten zur zweiten Wägung die Beaufschlagung durch Staub ermittelt. Die Bedingungen der beiden Wägungen sind hierbei identisch. Des Weiteren erfolgt eine Analyse der Filter mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) (S 2300, Fa. Hitachi, Tokio/Japan) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM) (H 600, Fa. Hitachi, Tokio/Japan). Für die REM-Auswertung ist es notwendig, die Hälfte des Filters unter Verwendung einer Sputter-Anlage mit ~20 nm Gold zu beschichten, um bei der Analyse im REM elektronische Aufladungen der Probe zu vermeiden. Die unbedampfte Hälfte des Filters wird zur Analyse im TEM herangezogen, wobei eine weitere Präparation erfolgt. Der zu analysierende Filter wird zunächst mit Kohlenstoff bedampft. Danach werden ausgestanzte Stücke auf ein TEM-Probenetz fixiert. Abschließend wird das Filtermaterial im Jaffe Washer (Kapitel 3.2.4) aufgelöst.

3.2.2 Abschätzung des massegewichteten mittleren Teilchendurchmessers

Nach Rödelsperger et al. (2007b) kann aus der gleichzeitig bestimmten Teilchen- und Massenkonzentration eine Abschätzung des massegewichteten mittleren Teilchendurchmessers (MGM) und damit des numerischen Anteils ultrafeiner Teilchen $D < 100$ nm (D =Durchmesser) erfolgen, vgl. Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1 Mittlerer massegewichteter Teilchendurchmesser in Abhängigkeit von der E-Staubmassen- und der CPC-Teilchenkonzentration unter Verwendung einer Materialdichte 2 g/cm³ für Rußteilchen (Rödelsperger et al. 2007b)

CPC-Konzentration (Teilchen/ml)	E-Staubmassekonzentration (µg/m ³)									
	10	20	50	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
	Mittlerer Massegewichteter Teilchendurchmesser (MGM) (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

3.2.3 Berechnung der Teilchenoberfläche

Ziel ist es, aus den gesammelten Respicon- und CPC-Daten die Teilchenoberfläche im Verhältnis zum Volumen abzuschätzen, um die Ergebnisse mit den Messergebnissen des NSAM-Gerätes vergleichen zu können. Die Abschätzung soll in der Einheit µm²/cm³ erfolgen, in welcher auch das NSAM-Gerät seine Ergebnisse ermittelt.

Die Abschätzung erfolgt nach der in Abbildung 3.9 schematisierten Vorgehensweise. Die mit dem Respicon-Gerät ermittelte Gesamtmasse wird durch die Anzahl der Teilchen dividiert. Daraus ergibt sich die Masse eines Teilchens. Division durch die Dichte ergibt das Volumen eines Teilchens. Aus dem Volumen wird der Durchmesser und aus dem Durchmesser die Oberfläche des Teilchens abgeschätzt. Anschließend

wird die so kalkulierte Teilchenoberfläche mit der Teilchenanzahl pro Volumeneinheit aus der CPC-Messung multipliziert.

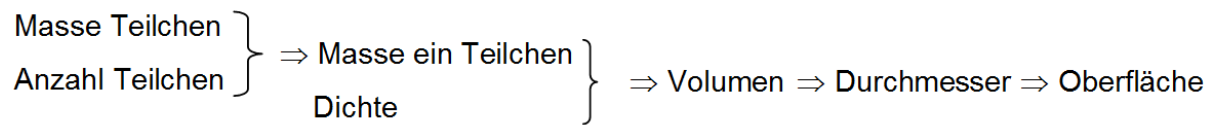


Abbildung 3.9 Schema zur quantitativen Beschreibung der Teilchenoberfläche

Gegeben sind:

Die E-Staubmassenkonzentration $m \left[\frac{mg}{m^3} \right]$ aus Respiconmessungen.

Die Teilchenanzahl $c \left[\frac{1}{ml} \right] = \left[\frac{1}{cm^3} \right]$ aus CPC-Messungen.

Die durchschnittliche Masse eines Teilchens M_T berechnet sich aus der Masse der Teilchen m dividiert durch deren Anzahl c .

$$M_T = \frac{m \cdot 10^{-9}}{c} [g] \quad \text{[Formel 1]}$$

Unter Berücksichtigung der Dichte ρ ergibt sich das durchschnittliche Volumen V_T eines Teilchens.

$$V_T = \frac{m \cdot 10^{-9}}{c \cdot \rho} [cm^3] \quad \text{[Formel 2]}$$

Aus dem durchschnittlichen Volumen V_T ergibt sich der durchschnittliche Durchmesser eines Teilchens d_T .

$$d_T = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_T} = \sqrt[3]{\frac{6m}{\pi c \rho} 10^{-9} \cdot 10^{-3}} [cm] = \sqrt{\frac{6m}{\pi c \rho}} \cdot 10^4 [nm] \quad \text{[Formel 3]}$$

Aus dem durchschnittlichen Durchmesser eines Teilchens d_T wiederum folgt der durchschnittliche Radius eines Teilchens r_T .

$$r_T = \frac{\sqrt[3]{\frac{6m}{\pi c \rho}}}{2} \cdot 10 [\mu m] \quad [\text{Formel 4}]$$

Aus dem durchschnittlichen Radius eines Teilchens r_T ergibt sich die durchschnittliche Oberfläche eines Teilchens A_T .

$$A_{T(Kugel)} = 4\pi r_T^2 = 4\pi \frac{\left(\frac{6m}{\pi c \rho}\right)^{\frac{2}{3}}}{4} \cdot 100 = \left(\frac{6m\pi^{\frac{3}{2}}}{\pi c \rho}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot 100 = \left(\frac{6m\sqrt{\pi}}{c \rho}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot 100 [\mu m^2] \quad [\text{Formel 5}]$$

Unter Berücksichtigung der Teilchenanzahl pro Volumen c aus der CPC-Messung folgt schließlich die Teilchenoberfläche A_T pro Volumen.

$$A_V = A_T \cdot c = \left(\frac{6m\sqrt{\pi}}{c \rho}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot 100 \cdot c = \left(\frac{6m\sqrt{\pi c}}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot 100 \left[\frac{\mu m^2}{cm^3}\right] \quad [\text{Formel 6}]$$

3.2.4 Verwendete Geräte

TSI Condensation Particle Counter CPC®

Verwendet wurde der CPC 3007 (Condensation Particle Counter, Kondensationskernzähler) der Firma TSI, Shoreview (USA). Mit diesem Gerät ist es je nach eingestelltem Modus möglich, Konzentrationen von 0 – 100.000 bez. 0 - 500.000 Partikel pro cm^3 zu messen. Der Volumenfluss beträgt 700 ml pro Minute, hierbei werden 100 ml der eigentlichen Messung zugeführt. Der Messbereich liegt zwischen 0,01 und $> 1 \mu m$, wobei sowohl feste als auch flüssige Teilchen erfasst werden (vgl. TSI 2006a).

Hund Respicon TM®

Das Respicon TM Staubsammel- und -messgerät der Firma Hund, Wetzlar, ist sowohl personenbezogen als auch stationär einsetzbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es ausschließlich für stationäre Messungen genutzt. Es bietet den Vorteil, Stäube in Form ihrer einatembare (E-), thoraxgängige (T-), oder alveolargängige (A-) Fraktion jeweils auf einem Teflonfilter abzuscheiden. Die Menge der angesaugten Luft Q_g beträgt 3,11 l/min und unterteilt sich in die Fraktionen $Q_1=2,66$ l/min, $Q_2=0,33$ l/min und $Q_3=0,11$ l/min, siehe Abbildung 3.10.

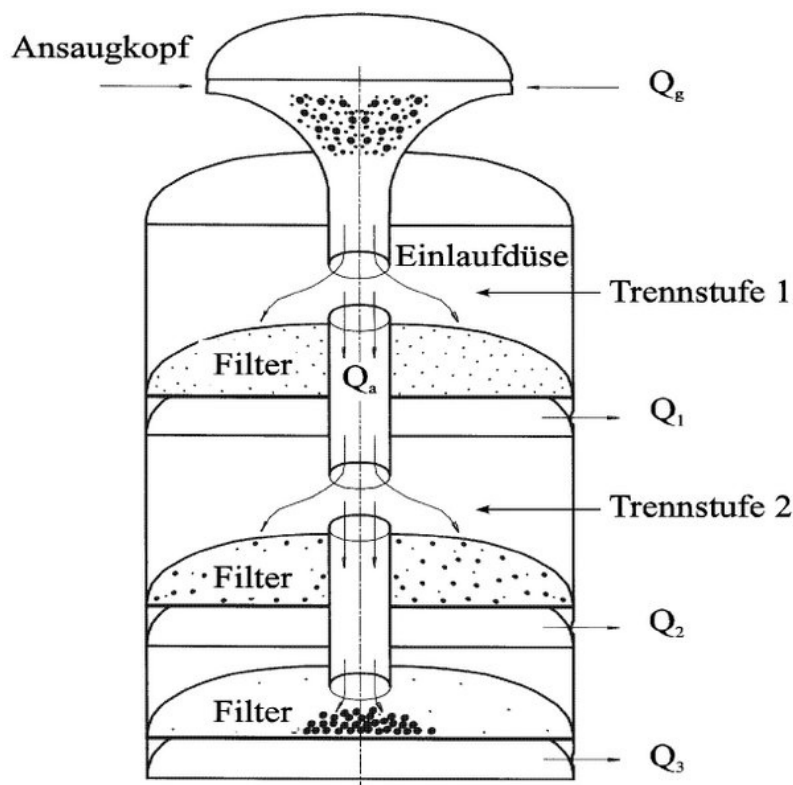


Abbildung 3.10 Schema Aufbau des Respicon-Gerätes (aus Hund 2000)

Die drei unterschiedlichen Kammern sind zusätzlich mit einer Streulichtmesseinrichtung ausgestattet, die das Messsignal der aktuellen Fraktionsgröße elektronisch erfasst. Die Daten werden einmal pro Sekunde aufgezeichnet. Die Streulichtmessung erfolgt durch Infrarotlaser (780 nm Wellenlänge und 5 mW Leistung). Der Messbereich liegt für jede optische Messkammer bei 0 - 200 mg/m³, die Nachweisgrenze wird für DEHS-Partikeln (Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat) mit ca. 50 µg/m³ angegeben. Um Unterschiede im Streulichtverhalten der Staubfraktionen auszugleichen werden zwei virtuelle

Impaktoren genutzt. Die Standardkalibrierung von $13 \frac{mV}{mg \cdot m^{-3}}$ für den E-Staub, $18 \frac{mV}{mg \cdot m^{-3}}$ für den T-Staub und $20 \frac{mV}{mg \cdot m^{-3}}$ für den A-Staub können individuell anhand der aus der Beaufschlagung der drei Filter bestimmten Massenkonzentration ersetzt werden (Hund 2000).

TSI Nanoparticle Surface Area Monitor 3550®

Der Nanoparticle Surface Area Monitor 3550 (NSAM) der Firma TSI, Shoreview, USA, dient der Bestimmung der Oberfläche von Partikeln in der Luft. Dabei werden 2,5 l/min Luft angesaugt und in zwei Fraktionen gesplittet. Eine Fraktion (1,5 l/min Luft) wird direkt in den Mischraum geleitet, die zweite Fraktion (1 l/min Luft) wird durch einen Carbon- und einen HEPA-Filter (High Efficiency Particulate Airfilter) gefiltert. Anschließend wird die gefilterte Luft ionisiert und in den Mischraum geleitet. Die in der Luft vorhandenen Partikel werden positiv geladen. Auf dem Weg zur Messkammer werden nicht gebundene positive Ionen abgeleitet, die beladenen Partikel werden gemessen. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise ist in Abbildung 3.11 wiedergegeben.

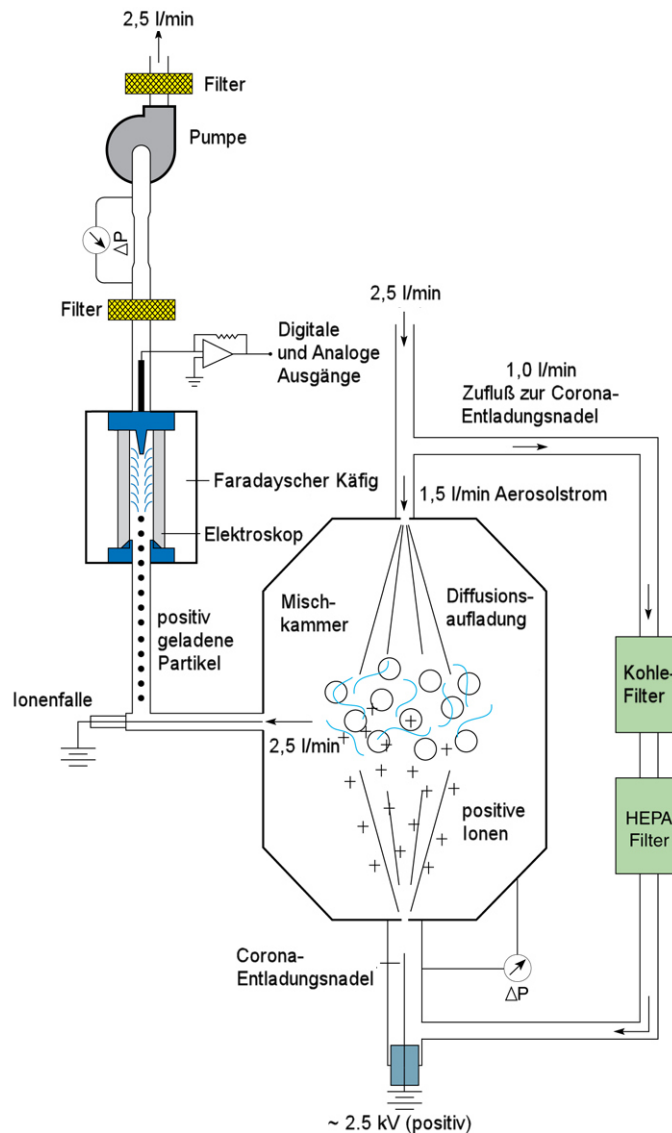


Abbildung 3.11 Schematischer Aufbau und Funktionsweise des Nanoparticle Surface Area Monitor (TSI 2006b)

Der Messbereich des NSAM liegt bei 10 - 1000 nm Partikeldurchmesser, der Bereich größer 1000 nm wird nicht erfasst. Die erfassbaren Oberflächen liegen bei der TB-Einstellung (tracheobronchialgängige Stäube) bei 0 - 2500 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ und bei der A-Einstellung (alveolargängige Stäube) bei 0 - 10000 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

Die Datenerfassung erfolgt bei diesem Gerät durch einen externen Computer. Die maximale Frequenz der Datenerfassung liegt bei einer Messung pro Sekunde (TSI 2006b).

Elektronenmikroskope

Zur Auswertung der Filter wird das Rasterelektronenmikroskop (REM) (S 2300, Fa. Hitachi, Tokio/Japan) und das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) (H 600, Fa. Hitachi, Tokio/Japan), verwendet.

Ein serienmäßig hergestelltes Transmissionselektronenmikroskop ist üblicherweise für etwa 100 kV Beschleunigungsspannung ausgelegt. Die zur Erzeugung der Elektronen dienende Glühkathode sitzt in der Spitze der Mikroskopsäule und besteht aus einem ~0,1 mm dicken Wolframdraht. Durch den sogenannten Wehneltzylinder (0,5 mm große Blendenöffnung) werden die emittierten Elektronen zu einem Strahl gebündelt. Die Elektronen bewegen sich durch die axiale Bohrung der Anode (Abstand vom Wehneltzylinder: 15 mm) hindurch und werden mit Hilfe des zweilinsigen Kondensorsystems auf die Probe gelenkt. Die Probe befindet sich im Bereich der Objektivlinse (Linsenwirkung durch stromdurchflossene Spulen und Polschuhe). Die Objektivlinse ist entscheidend für die Leistungsfähigkeit des Elektronenmikroskops, da die nachfolgenden drei bis vier Linsen das von der Objektivlinse erzeugte Bild nur noch vergrößern und auf einem Leuchtschirm abbilden. Die beim Abbremsen der Elektronen auftretende Röntgenstrahlung wird, durch in das Metallgehäuse eingearbeitete Bleibleche sowie durch zentimeterdicke Bleiglasfenster in der Beobachtungskammer, abgeschirmt.

Mit Hilfe von Diffusions- und Ionengetterpumpen wird der Innenraum des Elektronenmikroskops auf ungefähr 10^{-8} bar evakuiert.

Nach der Beziehung von de Broglie lässt sich die Wellenlänge λ der auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigten Elektronen berechnen. Es gilt

$$\lambda = h/p \quad \text{[Formel 7]}$$

h = planksches Wirkungsquantum

p = Impuls des Elektrons

Unter Berücksichtigung der relativistischen Massenzunahme ergibt sich für eine verwendete Beschleunigungsspannung von 100 kV eine Wellenlänge von $\lambda = 3,7$ pm.

Die Beugung und die Abbildung von Elektronenstrahlen lassen sich mit der Wellennatur der beschleunigten Elektronen erklären. Von den verschiedenen

Abbildungsmethoden (der Bildkontrast kann durch unterschiedliche Weise herbeigeführt werden) Hellfeldmethode mit Amplitudenkontrast, hochauflösende Dunkelfeldmethode und die Vielstrahlenmethode in Hellfeldabbildung sind nur die beiden letzteren zur Hochauflösung geeignet (Walter 1996).

APC Probenehmer PNA 384[®]

Hierbei handelt es sich um eine Pumpe mit einer Masse von ~7,5 kg der Firma APC, Kornberg. Das Ansaugvolumen (500 mbar Unterdruck) pro Zeiteinheit liegt bei diesem Gerät in einem Bereich von 2 bis 10 l/min (Schrittweite: 0,1 l/min). Der Anwendungsbereich sind Innen- und Außenluftmessungen, nach den Anforderungen in den Technischen Richtlinien für Gefahrstoffe (TRGS) 519, der Asbest – Richtlinie und der Richtlinie des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) 3492 Blatt 1/2 vgl. APC 1993.

SKC Universal Sample Pump 224-PCXR8[®]

Diese Pumpe der Firma SKC, Eighty Four (USA), eignet sich aufgrund ihrer Größe und ihrer Masse von ~1 kg insbesondere für mobile Messungen. Daher kommt sie bei den personenbezogenen Messungen zum Einsatz. Der Arbeitsbereich liegt zwischen 5 und 5000 ml/min Luftdurchfluss mit einer Toleranz von $\pm 5\%$ und ist über einen Drehknopf stufenlos einstellbar. Die Pumpe wird vor jeder Messung mit dem Durchflussmessgerät der Firma BIOS (vgl. SKC Operating Instructions, 224-PCXR8) exakt auf die gewünschte Durchflussrate eingestellt.

Verdünnungssystem DDS 560[®]

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen ist aufgrund der zu erwartenden Partikelanzahl teilweise der Einsatz eines vorgeschalteten Verdünners erforderlich. Hierzu wurde das dynamische Verdünnungssystem DDS 560 der Topas GmbH, Dresden, verwendet. Dieses bietet für den Volumenfluss von 700 ml des CPC einen Verdünnungsbereich von 1:8 bis 1:305 an. Bei den Messungen zu dieser Arbeit wurde eine Verdünnung von 1:100 genutzt (vgl. TOPAS).

Mettler Toledo Mikrowaage ME30[®]

Die Mikrowaage der Firma Mettler Toledo, Gießen, hat einen Messbereich von 0,001 – 10 mg. Um eine elektrische Aufladung der Filter aufzuheben, ist der Zugang zur Waage durch einem Entionisierer Typ EN SLLC der Firma Haug, Leinfelden-Echterdingen, abgeschirmt.

Jaffe Washer

Als Jaffe Washer wird eine Petrischale mit Schwamm und Chloroform (CHCl_3) bezeichnet. Auf dem Schwamm befindet sich ferner ein Gitter, auf das der im Elektronenmikroskop zu untersuchende Filter aufgebracht wird. Nach ungefähr acht Stunden hat das CHCl_3 das Filtermaterial aufgelöst und die Staubprobe bleibt auf dem Gitter zurück.

Sputter-Anlage

Die Sputter-Anlage beaufschlagt Filter und Probe mit einer dünnen Goldschicht. Diese dient der Ableitung von Elektronen und verbessert durch die Verhinderung ladungsbedingter Störungen die Abbildung im Rasterelektronenmikroskop.

4 Ergebnisse

4.1 Messungen bei Schweißarbeiten

Die Gesamtmesszeit am Arbeitsplatz in einer Werkstatt der Universität Gießen betrug 80 Minuten. Innerhalb dieser Zeit wurde drei Mal geschweißt, zwei mal für drei und einmal für sechs Minuten. Zusätzlich wurden die Rußablagerungen auf dem bearbeiteten Metall durch Hämmern entfernt.

Die Teilchenanzahl pro ml bez. cm^3 Raumluft wurde mittels Partikelzähler gemessen. Sie schwankt zwischen 3.800 Teilchen im Minimum und 2.601.000 im Maximum. Der Mittelwert liegt bei 178.202, der Median bei 168.000. Eine Zusammenfassung der Messdaten ist in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Die Teilchenanzahl hat zu Beginn der Messung ihr Minimum und steigt beim Schweißen schnell an. Zwischen dem ersten und dem zweiten Schweißvorgang ist ein kontinuierlicher Abfall zu erkennen, gefolgt von einem starken Anstieg beim zweiten Schweißen. Ein Spitzenwert wird beim Hämmern erzielt. Der kontinuierliche Rückgang der Teilchenkonzentration wird durch das Öffnen der Zugangstür zum Arbeitsraum kurzzeitig unterbrochen. Beim dritten Schweißen ist wieder ein starker Anstieg zu verzeichnen (Abbildung 4.1).

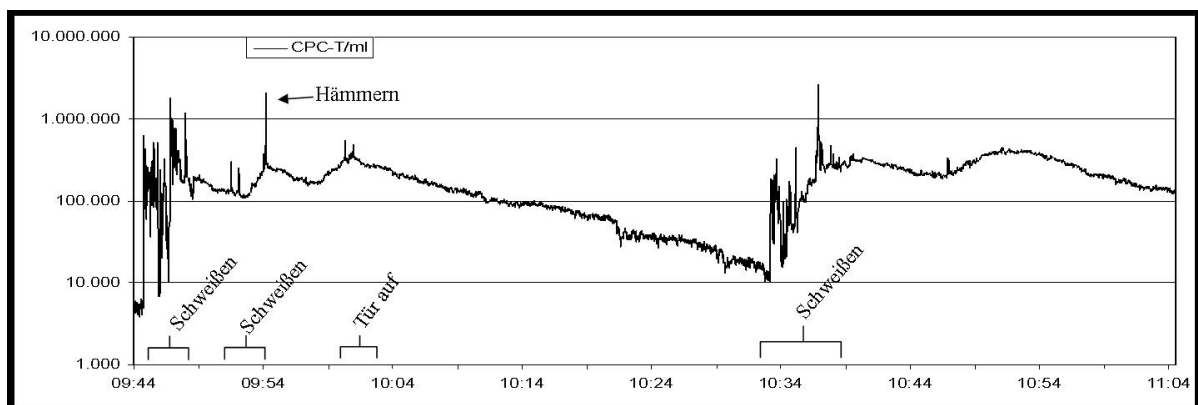


Abbildung 4.1 Graphische Darstellung der CPC- Messergebnisse bei Schweißarbeiten

Die Massekonzentration von A-, T- und E-Staub in der Raumluft wurde mittels eines Geräts zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse (Respicon) gemessen. Die minimale Massekonzentration lag bei $0,05 \text{ mg/m}^3$, die maximale Massekonzentration bei $248,83 \text{ mg/m}^3$. Der Mittelwert liegt bei $6,71 \text{ mg/m}^3$, der Median bei $5,08 \text{ mg/m}^3$. Eine Zusammenfassung der Messdaten zeigt Tabelle 4.1.

Der Kurvenverlauf gleicht den in der CPC-Messung beschriebenen Abhängigkeiten. Die verschiedenen Staubfraktionen verlaufen weitestgehend parallel. Der Maximalwert wurde auch hier beim Hämmern beobachtet (Abbildung 4.2).

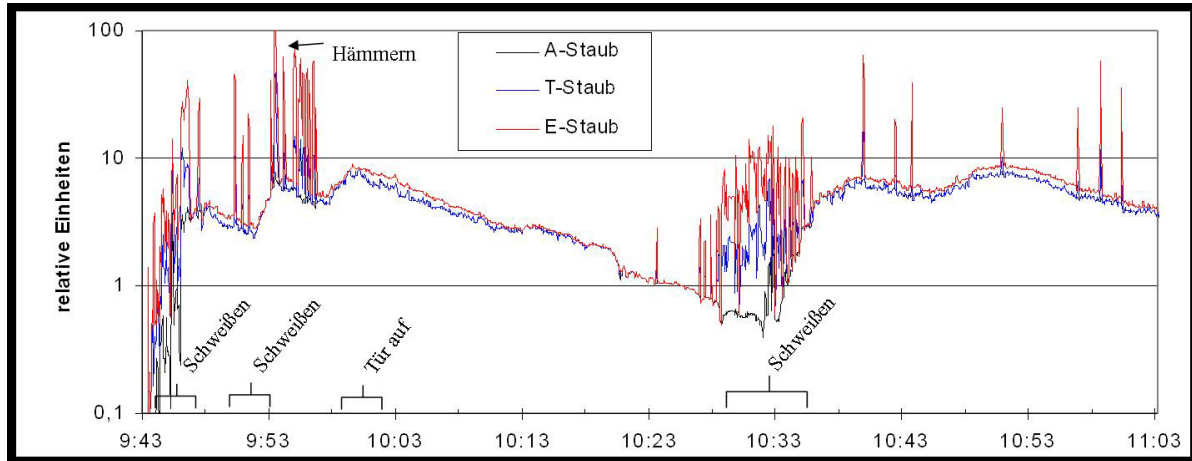


Abbildung 4.2 Graphische Darstellung der Respicon-Messergebnisse bei Schweißarbeiten

Die Oberfläche der Teilchen in μm^2 pro Volumen Raumluft in cm^3 wurde durch das Messgerät zur Bestimmung der Oberfläche (NSAM) gemessen. Bei der ersten Messung wurde nach 60 Minuten Messzeit die Geräteeinstellung von Alveolardeposition auf Tracheobronchialdeposition umgestellt. Die folgenden Werte beziehen sich auf die Messung in der Einstellung Alveolardeposition. Der Minimalwert der Messung liegt bei $31,5 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, der Maximalwert bei $23219 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Der Mittelwert wurde mit $3340 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, der Median mit $3096 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ bestimmt. Eine Zusammenfassung der Messdaten ist in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Der Maximalwert wurde hier am Ende der ersten Schweißphase erreicht. Im Weiteren gleicht der Kurvenverlauf dem unter der CPC-Messung beschriebenen (Abbildung 4.3).

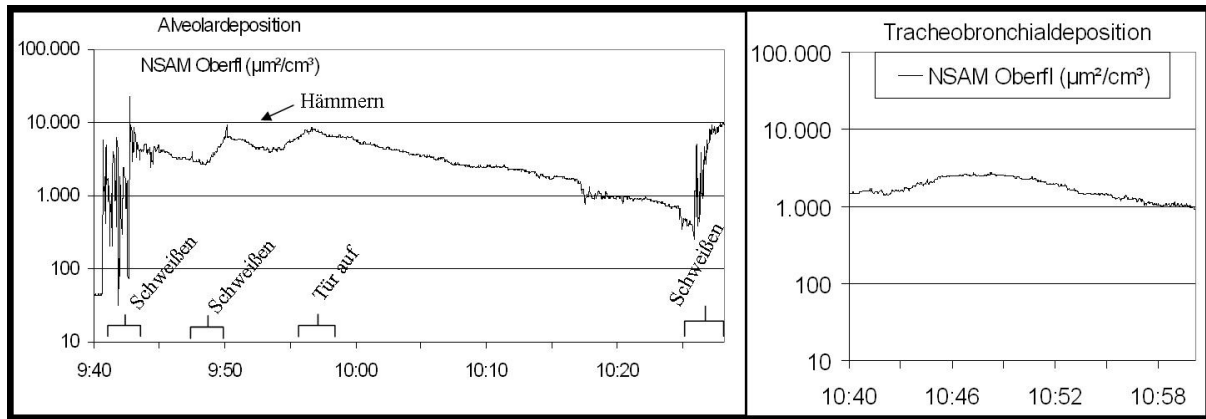


Abbildung 4.3 Graphische Darstellung der NSAM-Messergebnisse bei Schweißarbeiten. Links: unter Alveolardepositionseinstellung, Rechts: unter Tracheobronchialdepositionseinstellung

In Abbildung 4.4 sind die Messergebnisse der verschiedenen Messgeräte zusammengefasst. Von der Respiconmessung ist nur die E-Staubfraktion wiedergegeben. Zu sehen ist ein annähernd paralleler Verlauf der Messkurven, auch im Bereich der Extrema.

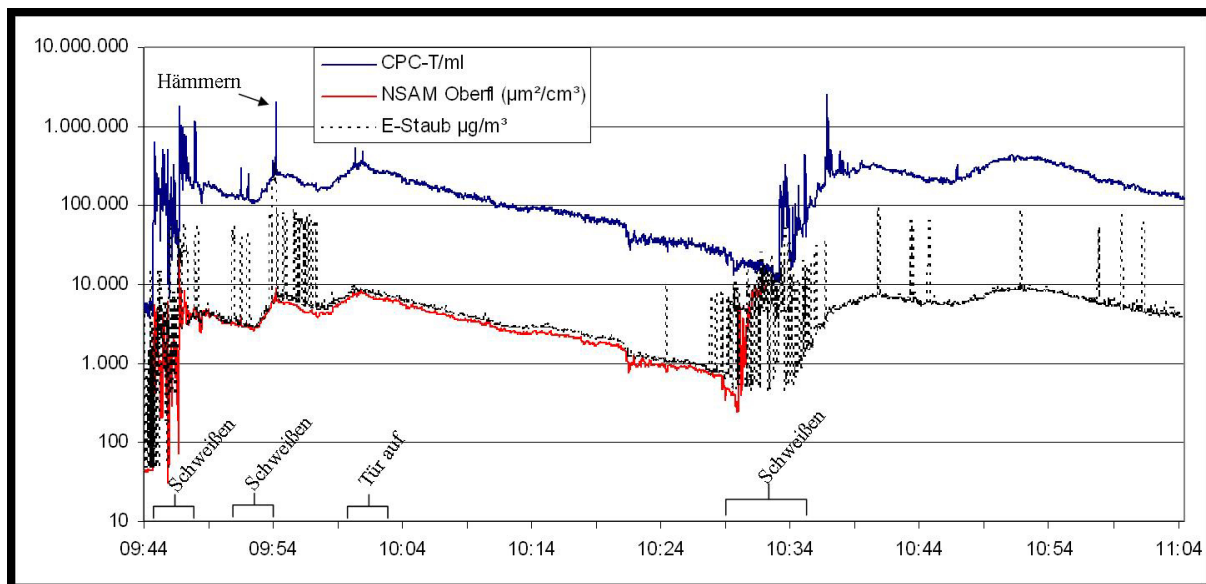


Abbildung 4.4 Zusammenfassung der Schweißarbeiten: CPC-Messergebnisse (blau), NSAM-Messergebnisse (rot) und Respicon-Messergebnisse (schwarz gepunktet)

Aus den Daten des Partikelzählers und des Geräts zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse wurde nach Formel 6 (Kapitel 3.2.3) die Teilchenoberfläche pro Volumen kalkuliert und gegen die durch das NSAM gemessene Oberfläche aufgetragen (Abbildung 4.5). Der Mittelwert der kalkulierten Oberfläche liegt bei $54.645 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, der Median bei $47.586 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Der minimal kalkulierte Wert beträgt $639 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, der maximal kalkulierte Wert $1.061.605 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Die Ergebnisse der Kalkulation sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zu sehen ist ein weitgehend paralleler Verlauf mit identischen Spitzen. Die berechneten Werte liegen nahezu eine Zehnerpotenz höher. Die einzelnen Ausschläge (Peaks) erscheinen bei der berechneten Oberfläche ausgeprägter.

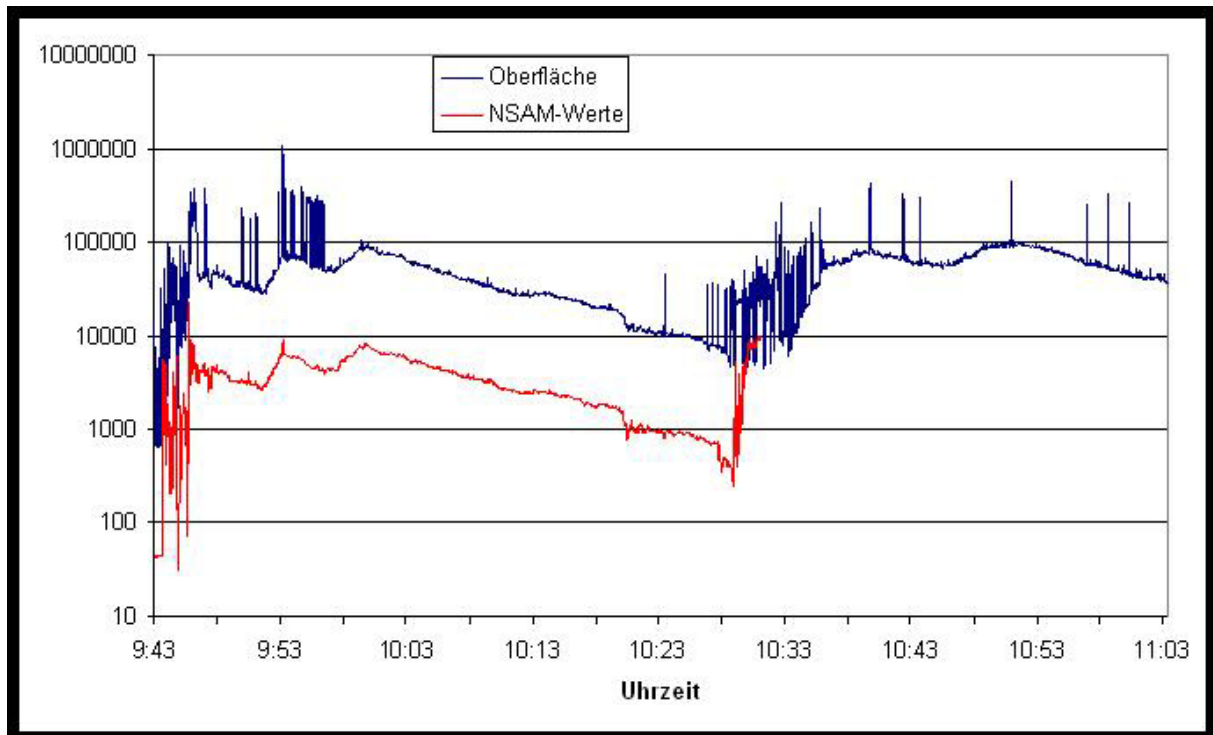


Abbildung 4.5 Ergebnisse der Oberflächenkalkulation und der NSAM-Messergebnisse bei Schweißarbeiten in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$

Tabelle 4.1 Zusammenfassung der Messdaten bei Schweißarbeiten

	CPC [Teilchen/ml]	Respicon [mg/m ³]	NSAM [µm ² /cm ³]	kalkulierte Oberfläche [µm ² /cm ³]
Minimalwert	3.800	0,05	31,5	639
Maximalwert	2.601.000	248,83	23219	1.061.605
Mittelwert	178.202	6,71	3340	54.645
Median	168.000	5,08	3096	47.586

Die Auswertung der Filter erfolgte durch Wägen und mittels Transmissionselektronenmikroskopie.

Die Ergebnisse der Filterauswertung sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

Tabelle 4.2 Filterdaten der untersuchten Schweißarbeiten

Filternummer	Filterkopf	Filterdurchmesser (mm)	Filterporen (µm)	Einsatzdauer (min)	Durchfluss (l/min)	Durchsatz (l)	Beaufschlagung (mg)
N-1	GSA	25	0,2	80	1,5	120	0,898
N-2	GSP	37	0,4	80	3,5	280	1,375
N-3	RP-A	37	-	80	2,66	212,8	0,913
N-4	RP-T	37	-	80	0,33	26,4	0,192
N-5	RP-E	37	-	80	0,11	8,8	0,154
N-6	GSP	37	0,4	80	3,5	280	1,377
N-7	GSA	25	0,2	1	1	1	0,015

Filter N-7 wurde speziell für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen beaufschlagt. Übersichtsaufnahmen, die Hinweise auf beim Schweißvorgang gebildete Agglomerate und Aggregate geben, sind in Abbildung 4.6 wiedergegeben. Die Schweißrauchagglomerate und –aggregate sind mit zunehmender Vergrößerung gut zu erkennen.

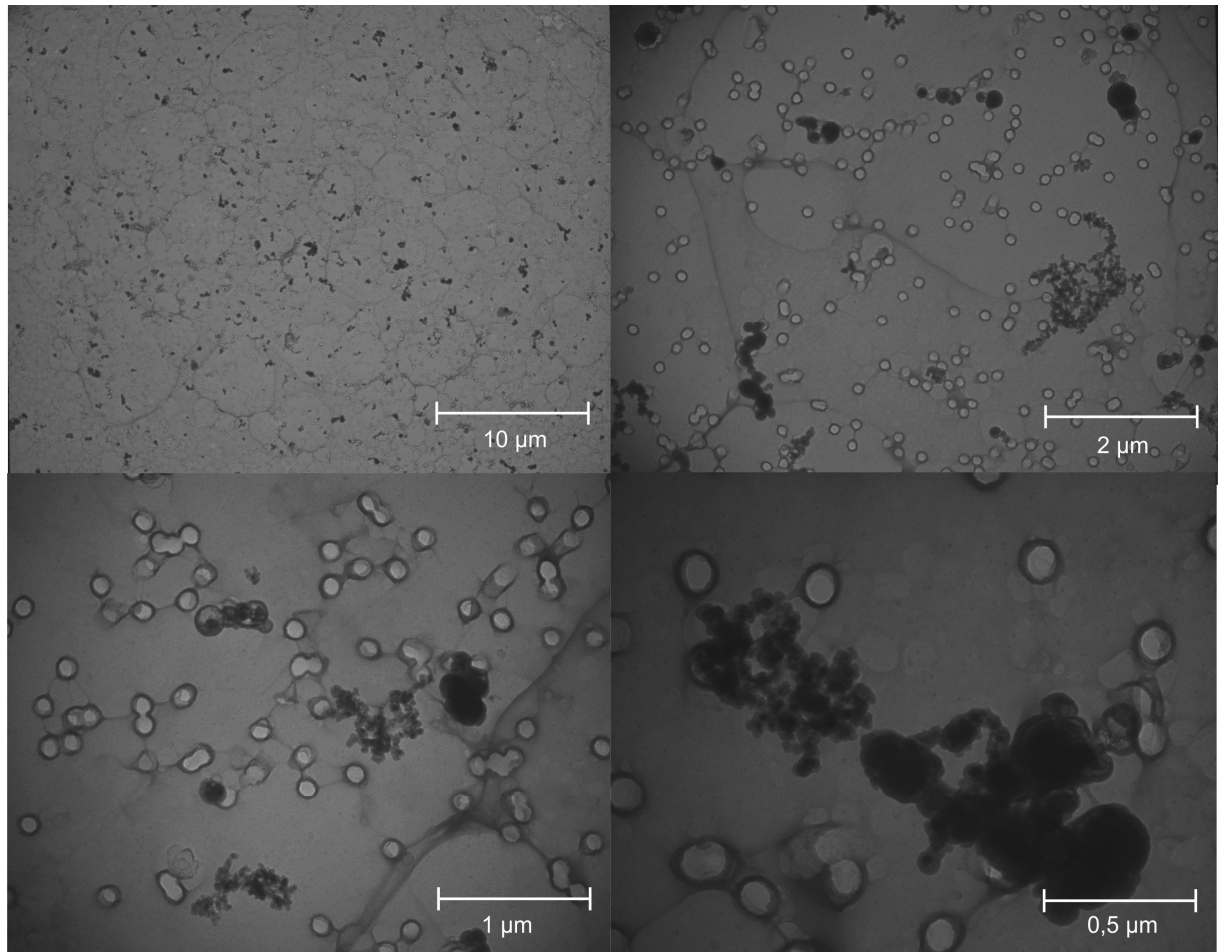


Abbildung 4.6 TEM-Aufnahmen der Filterbelegung (Filter N-7) mit Schweißrauchpartikeln bei Vergrößerungen von 2.000 (links oben), 10.000 (rechts oben), 20.000 (links unten) und 40.000 (rechts unten).

Die Auswertung der Daten der Transmissionselektronenmikroskopie ergab folgende Anzahl von Teilchen pro Gesichtsfeld ($9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$) sowie Anzahl der Teilchendurchmesser:

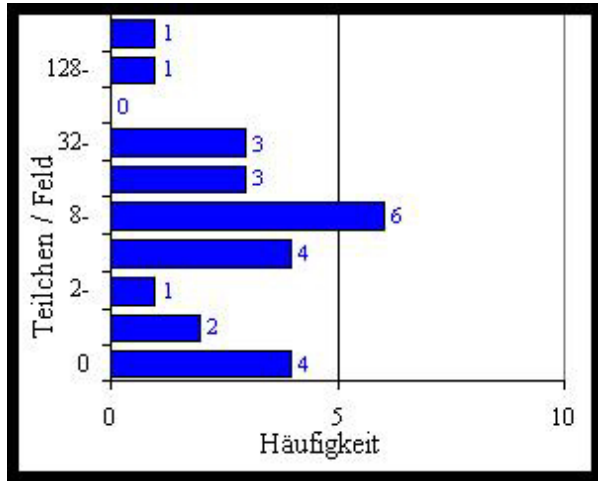


Abbildung 4.7 Anzahl der Teilchen pro Gesichtsfeld

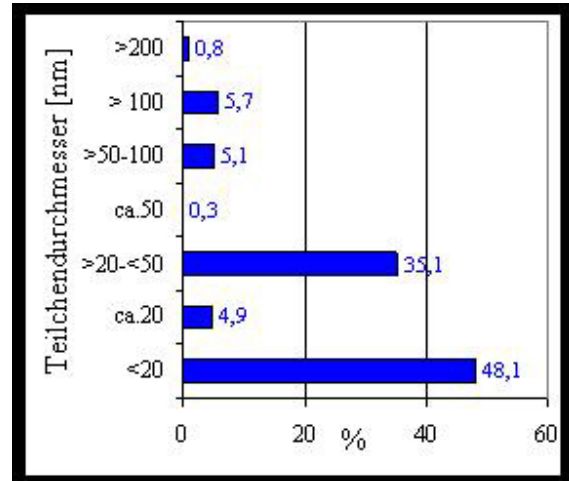


Abbildung 4.8 Anzahl des Teilchendurchmessers

Zu erkennen ist, dass am häufigsten acht Teilchen pro Gesichtsfeld zu beobachten waren.

In ~50% der Fälle waren die Einzelteilchen $< 20 \text{ nm}$, ~35% der Teilchen wiesen einen Durchmesser zwischen $20 - 50 \text{ nm}$ auf.

4.2 Ergebnisse der Dieselrußmessung am ersten Messtag

Die Messdauer betrug 20 Minuten. Während der Messung wurden zwölf Dieselfahrzeuge und zwei Busse erfasst.

Die Gesamtanzahl der Teilchen pro ml bez. cm^3 Außenluft wurde mittels Partikelzähler gemessen. Eine Zusammenfassung der Messdaten ist in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Zu erkennen ist ein Hintergrundniveau, mit peakförmigen Konzentrationserhöhungen verursacht durch die vorbei fahrenden Dieselfahrzeuge. Die höchste Teilchenzahl wurde durch einen vor der Messstelle haltenden und anfahrenen Bus (Bushaltestelle) verursacht (Abbildung 4.9).

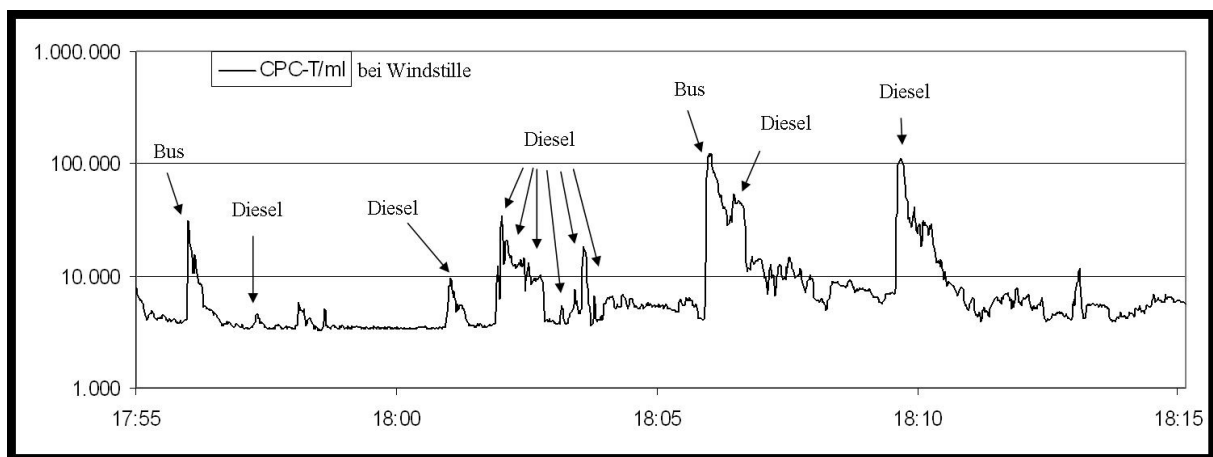


Abbildung 4.9 Graphische Darstellung der CPC-Messergebnisse Dieselruß am ersten Messtag

Die Massenkonzentration von A-, T- und E-Staub in der Außenluft wurde mittels eines Gerätes zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse gemessen. Das Minimum der Massenkonzentration lag bei $0,005 \text{ mg/m}^3$. Diese Konzentration entspricht der Nachweisgrenze des Gerätes. Eine Zusammenfassung der Messdaten ist in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Aus der grafischen Darstellung der Ergebnisse ist zu erkennen, dass viele Messdaten im Bereich der Nachweisgrenze des Gerätes liegen. Wie bei den Untersuchungen durch den Partikelzähler (Abbildung 4.9) ist auch hier die Verursachung durch Dieselfahrzeuge zu erkennen. Es liegen weitere Peaks vor, die keiner ersichtlichen äußeren Einwirkung folgen. In den Peaks ist deutlich zu erkennen, dass die E-Staubfraktion deutlich mehr ansteigt, als die A- und

T-Staubfraktion. Die maximal bestimmte Partikelkonzentration wurde durch einen Bus verursacht.

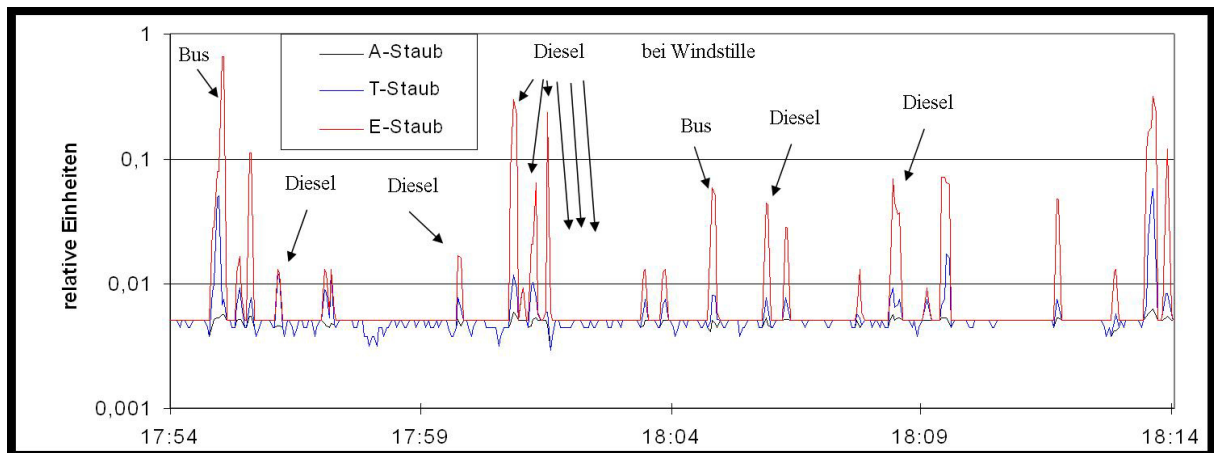


Abbildung 4.10 Graphische Darstellung der Respicon-Messergebnisse Dieselruß am ersten Messtag

Die Oberfläche der Teilchen in μm^2 pro Volumen Raumluft in cm^3 wurde durch das Messgerät zur Bestimmung der Oberfläche (NSAM) gemessen. Eine Zusammenfassung der Messdaten zeigt Tabelle 4.3. Ausgehend von dem Hintergrundniveau sind Konzentrationspeaks zu erkennen, die Fahrzeugen zugeordnet werden können, so wie Konzentrationsanstiege im direkten Zusammenhang mit vorbei fahrenden Fahrzeugen. Das Konzentrationsmaxima der Messung durch ein Dieselfahrzeug verursacht (Abbildung 4.11).

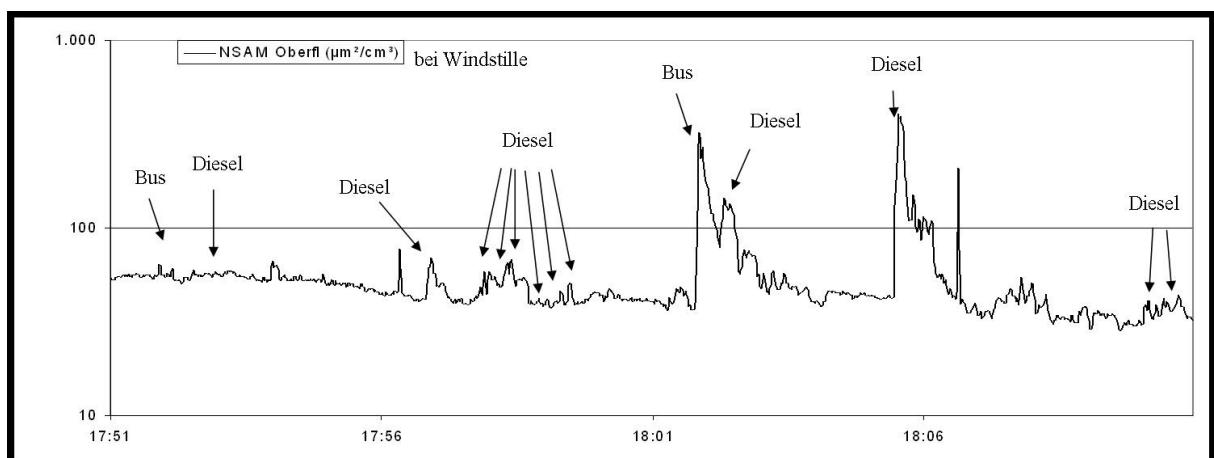


Abbildung 4.11 Graphische Darstellung der NSAM- Messergebnisse Dieselruß am ersten Messtag

In Abbildung 4.12 sind die Messergebnisse der verschiedenen Messgeräte zusammengefasst. Von der Respiconmessung ist nur die E-Staubfraktion dargestellt. Die Originalkonzentrationen der Respiconmessung wurden mit einem Faktor 1000 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ umgerechnet. Jede Messkurve zeigt zeitlich identische Peaks unterschiedlicher Intensität. Die Peakverläufe des Geräts zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse sind deutlich steiler, aber von kürzerer zeitlicher Ausprägung als diejenigen des Partikelzählers und Geräts zur Bestimmung der Partikeloberfläche. Die Messkurven dieser beiden Geräte verlaufen weitestgehend parallel.

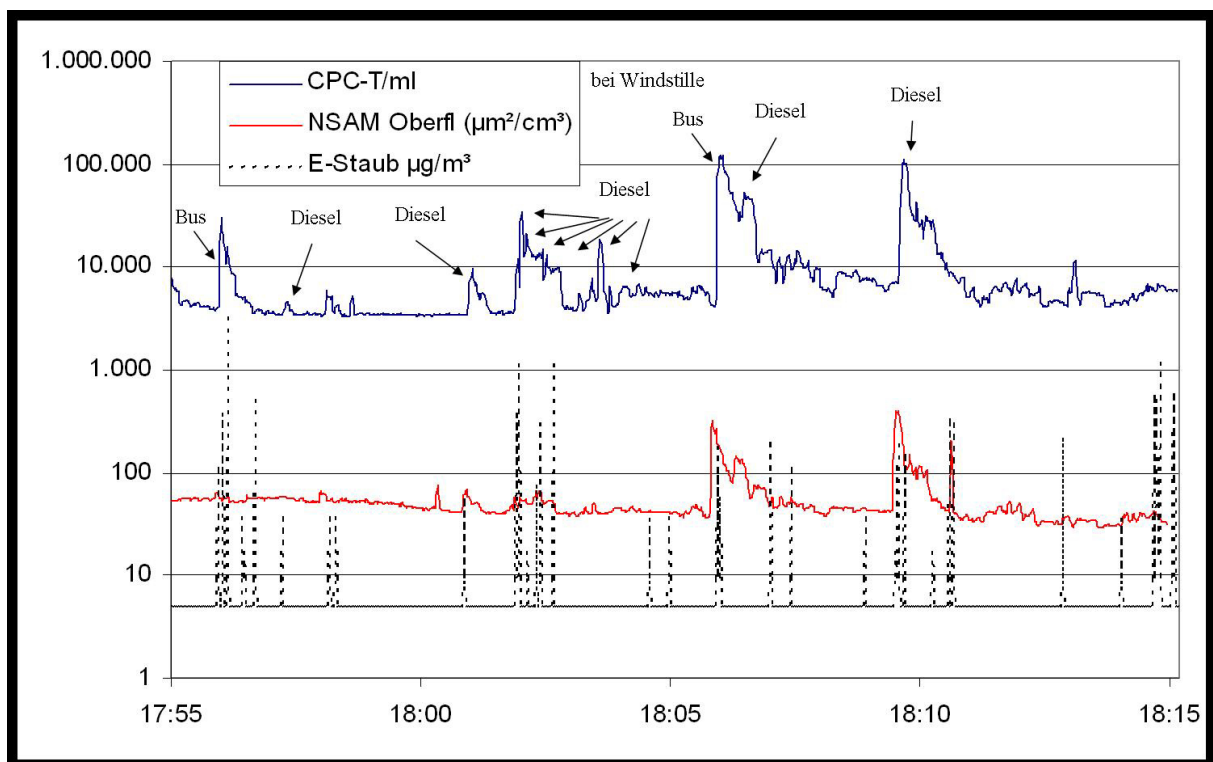


Abbildung 4.12 Zusammenfassung der Dieselrußmessung am ersten Messtag: CPC-Messergebnisse (blau), NSAM-Messergebnisse (rot) und Respicon-Messergebnisse (schwarz gepunktet)

Aus den CPC- und Respicondaten wurde nach der Formel 6 (Kapitel 3.2.3) die Teilchenoberfläche pro Volumen kalkuliert und gegen die gemessene Oberfläche aufgetragen (Abbildung 4.13). Die Ergebnisse der Kalkulation sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Messkurve der kalkulierten Oberfläche verläuft auf einem leicht höheren Niveau als die Messkurve des Oberflächenmessgerätes, die dargestellten Peaks beider Kurven stehen in zeitlichem Zusammenhang. Die Peaks

der kalkulierten Oberfläche haben eine höhere Amplitude, als die der Oberflächenmessung.

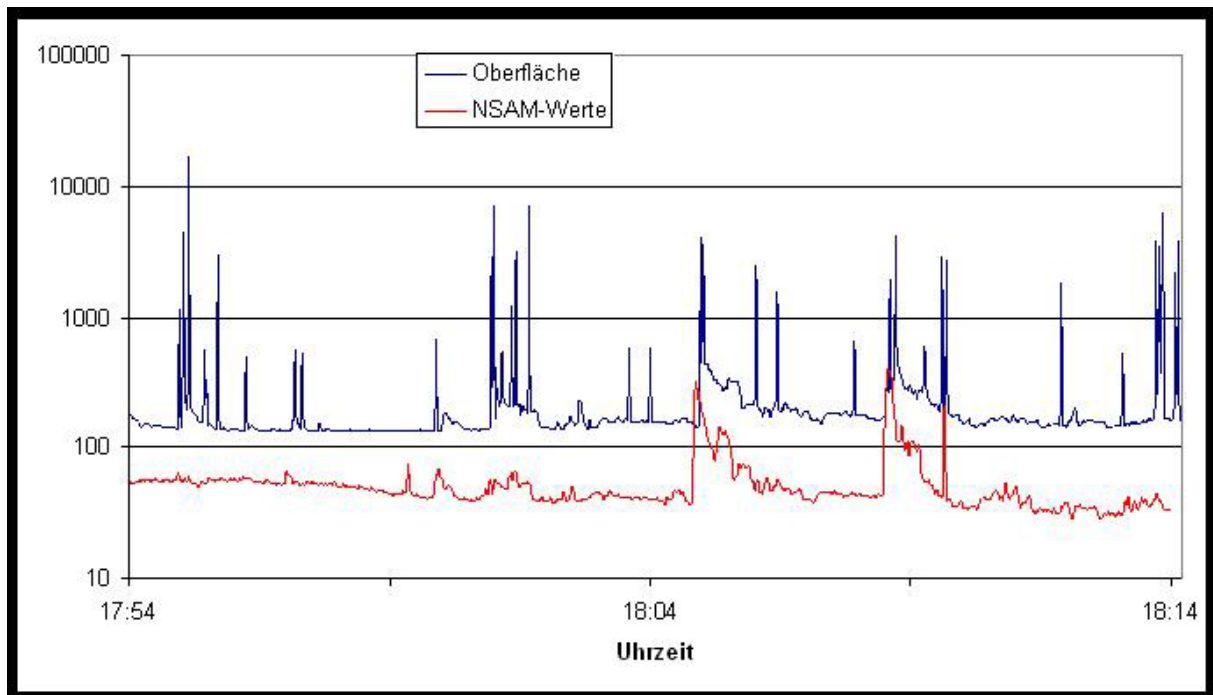


Abbildung 4.13 Ergebnisse der Oberflächenkalkulation und der NSAM-Messergebnisse der Dieselrußmessung am ersten Messtag in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$

Tabelle 4.3 Zusammenfassung der Messdaten der Dieselrußmessung am ersten Messtag

	CPC [Teilchen/ml]	Respicon [mg/m^3]	NSAM [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]	kalkulierte Oberfläche [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]
Minimalwert	3.232	0.005	28,5	131,7
Maximalwert	122.223	0,658	401	16.784,7
Mittelwert	9.434	0,017	54,2	258
Median	5.442	0,005	45,4	158

Die Auswertung des Filters erfolgte durch Wägen und mittels Transmissionselektronenmikroskopie.

Die Ergebnisse der Filterauswertung sind in Tabelle 4.4 wiedergegeben.

Tabelle 4.4 Filterdaten der Dieselrußmessung am ersten Messtag

Filternummer	Filterkopf	Filterdurchmesser (mm)	Filterporen (μm)	Einsatzdauer (min)	Durchfluss (l/min)	Durchsatz (l)	Beaufschlagung (mg)
N-8	GSP	37	0,4	20	3,5	70	0,005

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurden Übersichtsaufnahmen angefertigt und Aussagen über durch Dieselruß erzeugte Agglomerate und Aggregate getroffen. Hierfür wurde der Filter N-8 verwendet, der in Abbildung 4.14 in Übersichtsaufnahmen dargestellt ist.

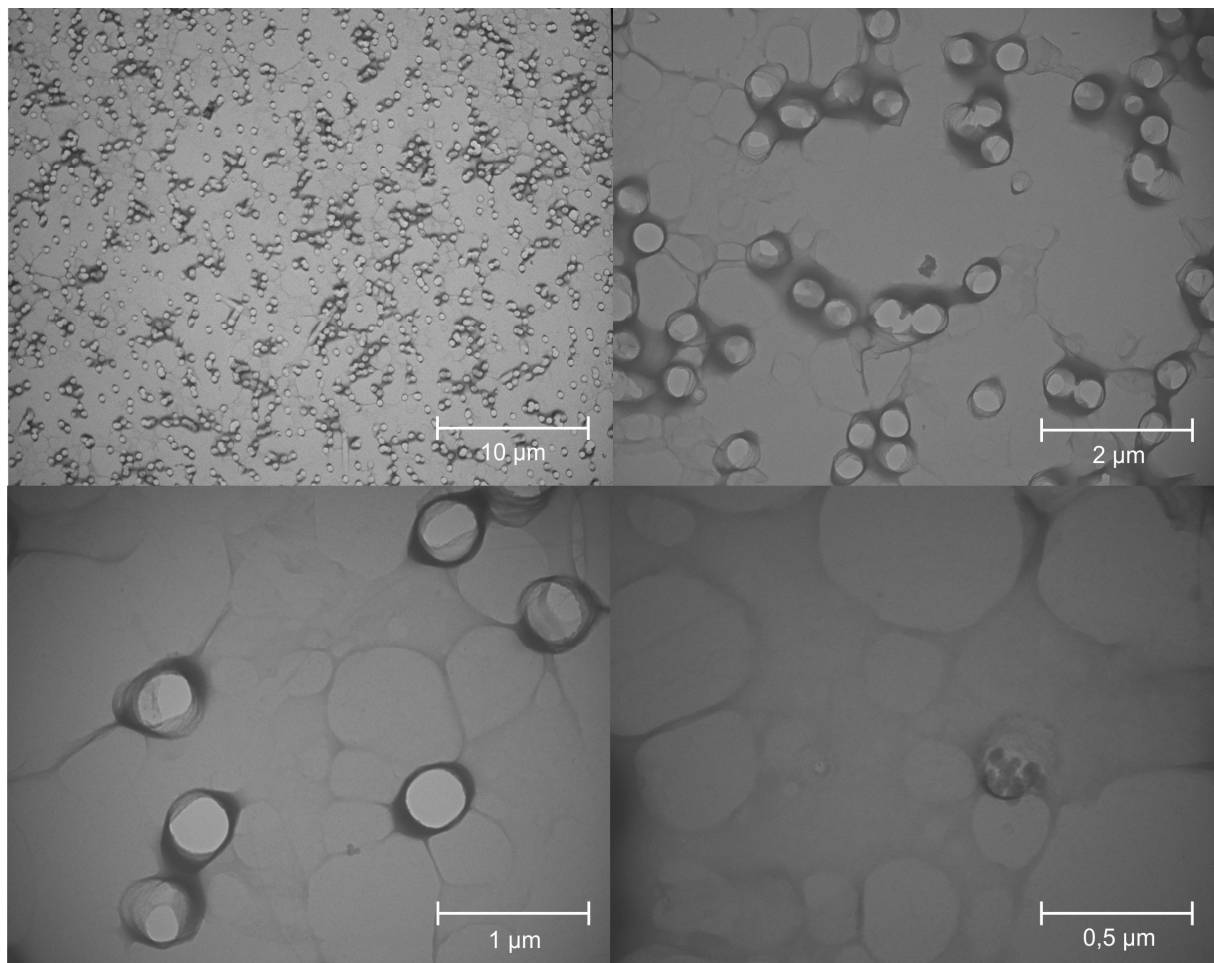


Abbildung 4.14 TEM-Aufnahmen der Filterbelegung (Filter N-8) mit Dieselrußpartikel bei Vergrößerungen von 2.000 (links oben), 10.000 (rechts oben), 20.000 (links unten) und 40.000 (rechts unten)

Bei der Durchsicht des Filters wurde die in Abbildung 4.15 wiedergegebene TEM-Aufnahme gemacht. Zu erkennen ist ein sehr großes Agglomerat. Unter Zuhilfenahme der erkennbaren Filtergröße kann eine maximale Agglomeratsausdehnung von $0,8\ \mu\text{m}$ abgeschätzt werden.

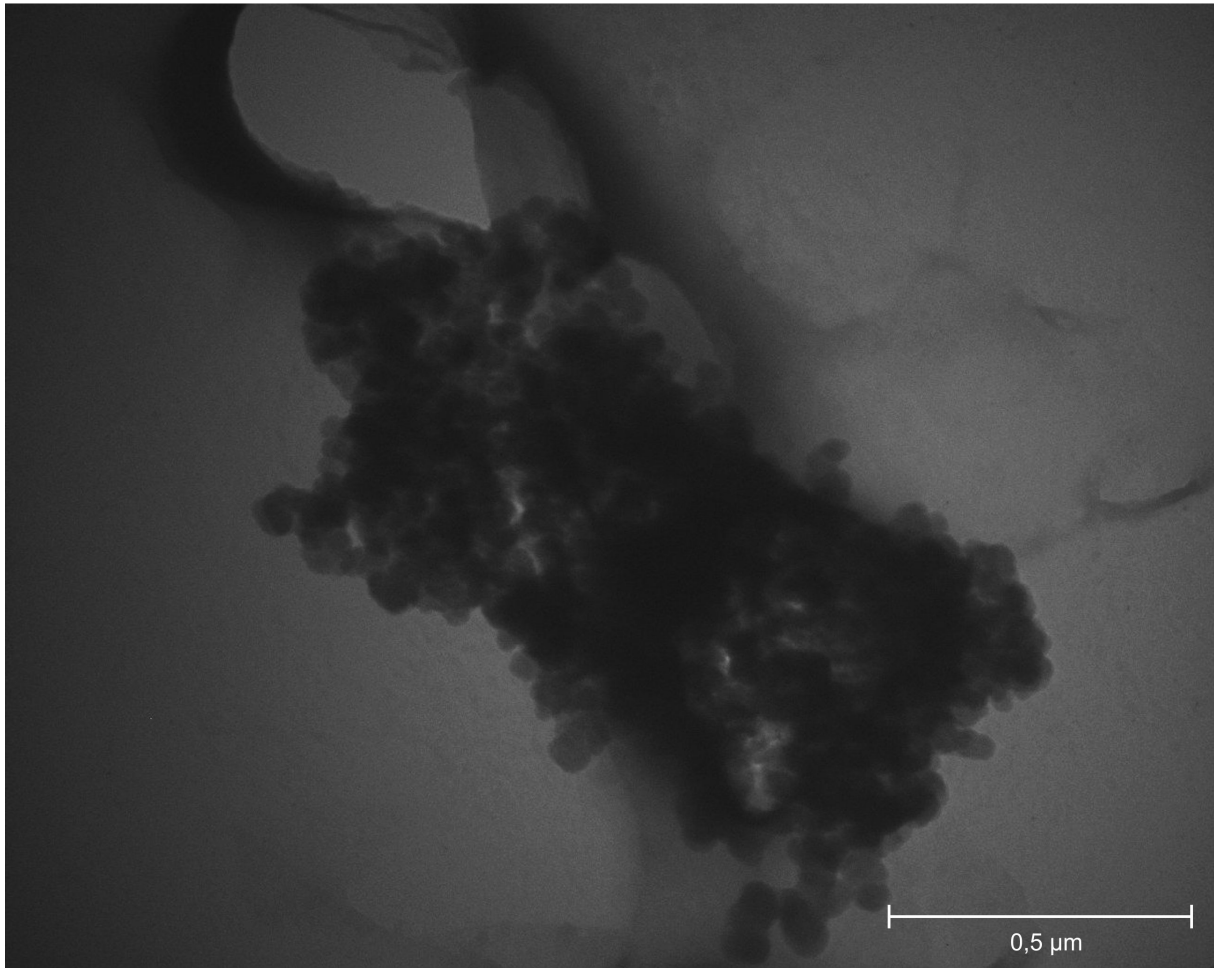


Abbildung 4.15 TEM-Aufnahme eines Agglomerats bei 40.000-facher Vergrößerung, Dieselrußmessung am ersten Messtag

Die Auswertung der Daten der Transmissionselektronenmikroskopie ergab folgende Anzahl von Teilchen pro Gesichtsfeld ($9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$) sowie Anzahl der Teilchendurchmesser:

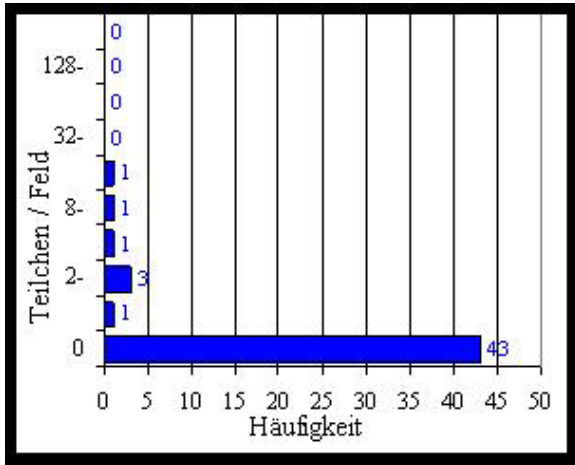


Abbildung 4.16 Anzahl der Teilchen pro Gesichtsfeld

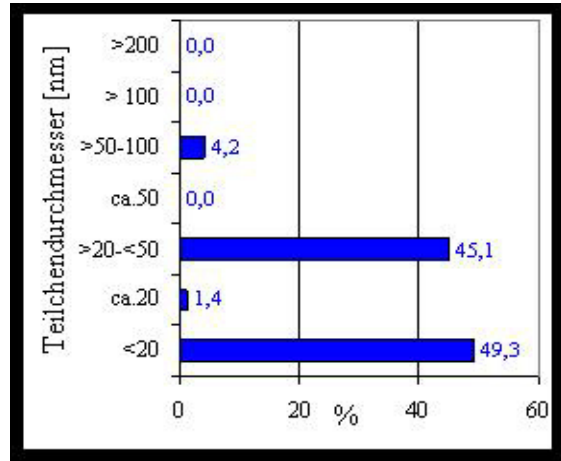


Abbildung 4.17 Anzahl des Teilchendurchmessers

In 43 von 50 durchsuchten Gesichtsfeldern wurden keine Teilchen nachgewiesen. ~50% der nachgewiesenen Teilchen hatten einen Durchmesser < 20 nm, ~45% der Teilchen wiesen einen Durchmesser zwischen 20 - 50 nm auf.

4.3 Ergebnisse der Dieselrußmessung am zweiten Messtag

Die Messung erstreckte sich über 61 Minuten. Im Rahmen der Messung wurden 42 Autos mit Dieselmotor, 4 Mopeds und 2 Motorräder mit Zweitaktmotor, sowie ein LKW und ein Traktor gezählt.

Die Gesamtanzahl der Teilchen pro ml bez. cm^3 Außenluft wurde mittels Partikelzähler gemessen. Eine Zusammenfassung der Messdaten ist in Tabelle 4.5 wiedergegeben. Wie auch am ersten Messtag ist ein Hintergrundniveau einer Partikelkonzentration vorhanden. Die ermittelten Konzentrationspeaks stehen im direkten zeitlichen Zusammenhang mit den vorbeifahrenden Fahrzeugen. Den höchsten Ausschlag bringt ein Dieselfahrzeug, hohe Werte erreichen auch ein Moped, ein Motorrad sowie ein LKW (Abbildung 4.18).

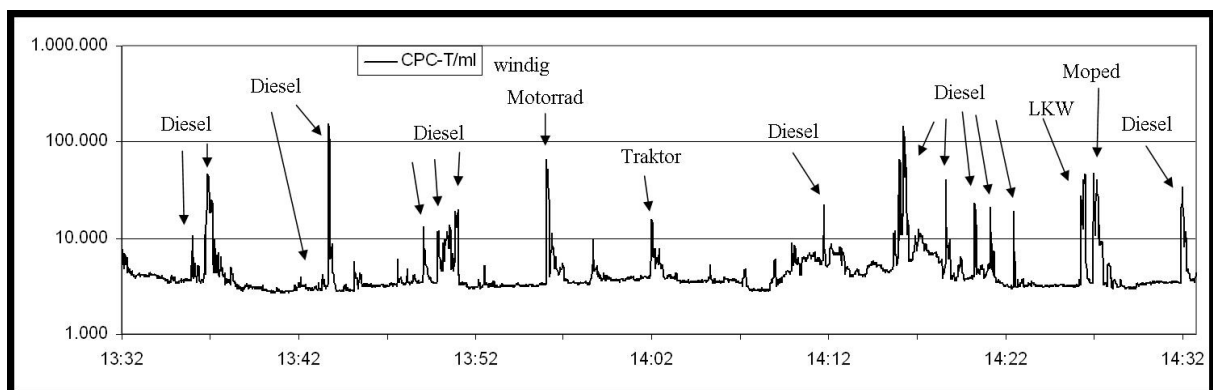


Abbildung 4.18 Graphische Darstellung der CPC-Messergebnisse Dieselruß am zweiten Messtag

Die Massenkonzentration von A-, T- und E-Staub in der Außenluft wurde mittels eines Geräts zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse gemessen. Das Minimum der Massenkonzentration lag bei $0,005 \text{ mg/m}^3$. Dies entspricht der Nachweisgrenze des Gerätes. Eine Zusammenfassung der Messdaten zeigt Tabelle 4.5. Die Konzentration der A-Staubfraktion liegt überwiegend im Bereich der Nachweisgrenze des Gerätes. Während die T- und E-Staubfraktion über den gesamten Zeitraum der Messung weitgehend parallel auf gleichem Hintergrundniveau verlaufen, verläuft die Messkurve der A-Staubfraktion annähernd eine Zehnerpotenz tiefer. Die Partikelkonzentration der A-Staubfraktion nähert sich zeitweise den Partikelkonzentrationen der T- und E-Staubfraktion an. Wie bei der

Messkurve des Partikelzählers ist auch hier ein zeitlicher Zusammenhang zu den Dieselfahrzeugen zu erkennen (Abbildung 4.19).

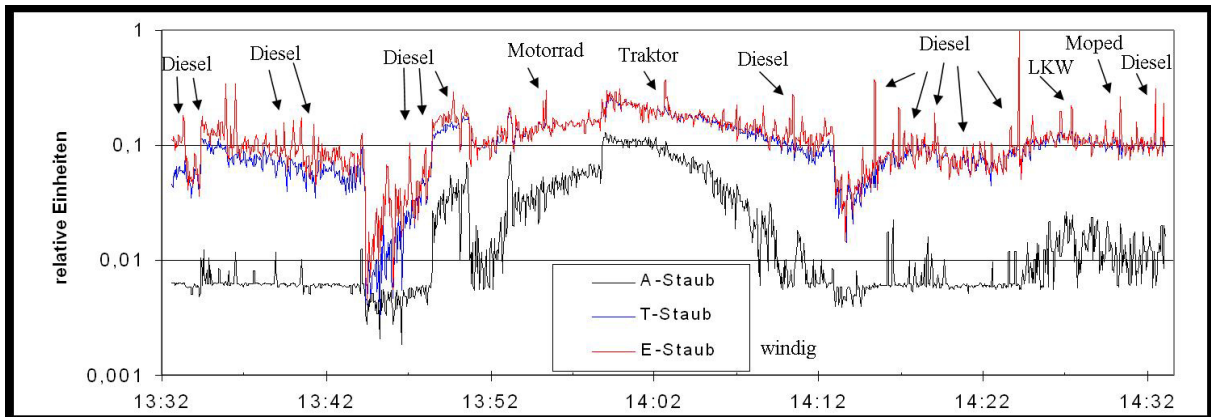


Abbildung 4.19 Graphische Darstellung der Respicon-Messergebnisse Dieselruß am zweiten Messtag

Die Oberfläche der Teilchen in μm^2 pro Volumen Luft in cm^3 wurde durch das Messgerät zur Bestimmung der Oberfläche gemessen. Eine Zusammenfassung der Messdaten zeigt Tabelle 4.5. Von einem Hintergrundniveau ausgehend sind deutliche Maxima zu erkennen, die einzelnen Fahrzeugen zugeordnet werden können. Die höchsten Ausschläge erzielen hierbei Dieselfahrzeuge (Abbildung 4.20).

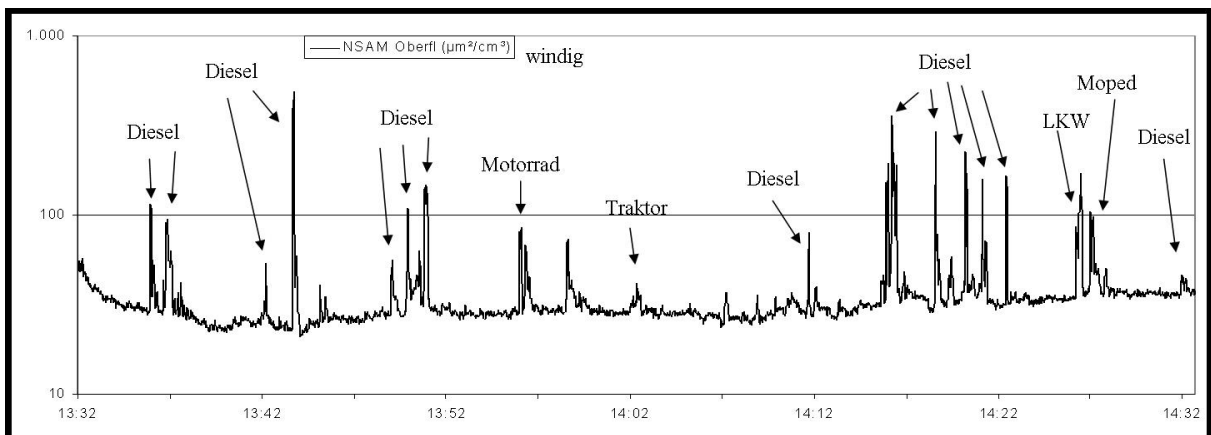


Abbildung 4.20 Graphische Darstellung der NSAM-Messergebnisse Dieselruß am zweiten Messtag

In Abbildung 4.21 sind die Messergebnisse der verschiedenen Messgeräte zusammengefasst. Von der Respiconmessung ist nur die E-Staubfraktion dargestellt. Die Originalkonzentrationen der Respiconmessung wurde mit einem Faktor 1000 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ umgerechnet. Gut zu sehen ist der parallele Verlauf der Messkurven des Oberflächenmessgerätes und des Partikelzählers. Die Zuordnung des Verlaufes der Respiconmessung ist hier aufgrund der unruhigen Verlaufsform der Kurve schwieriger. In einigen Bereichen liegen aber auch hier Peaks in enger zeitlicher Beziehung zu Fahrzeugen. Ebenso lassen sich in Bereichen vieler Spitzenwerte bei den Messungen des Oberflächenmessgerätes und des Partikelzählers Niveauerhöhungen der Werte des Geräts zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse feststellen.

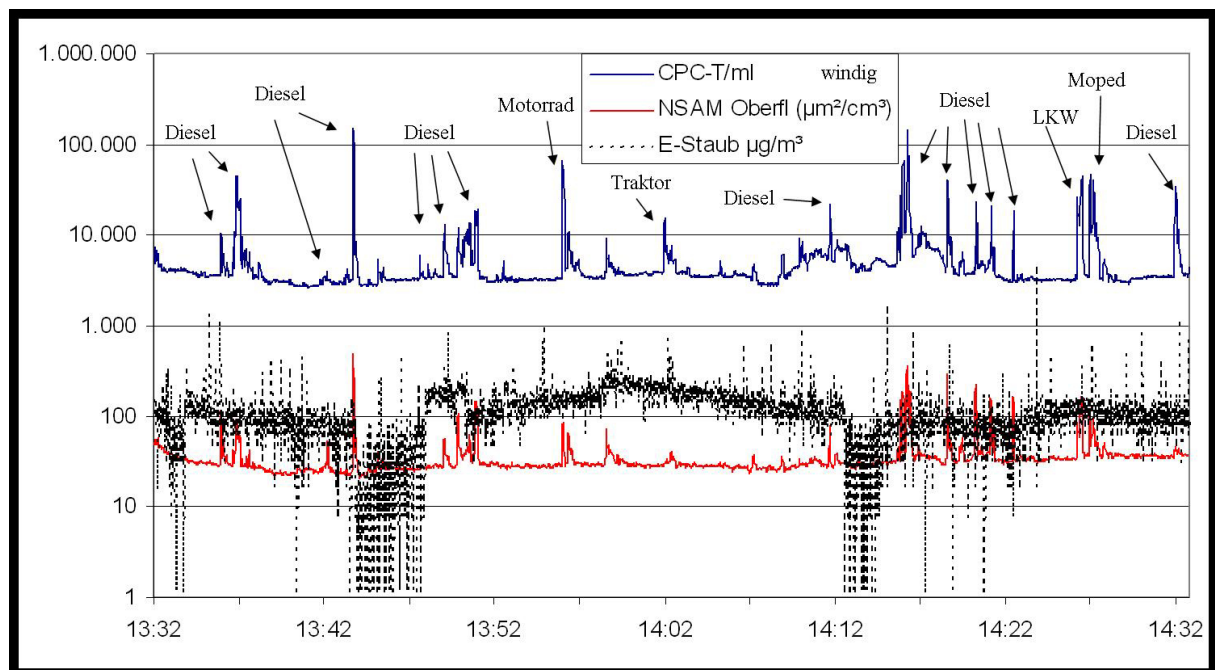


Abbildung 4.21 Zusammenfassung der Dieselußmessung am zweiten Messtag: CPC-Messergebnisse (blau), NSAM-Messergebnisse (rot) und Respicon-Messergebnisse (schwarz gepunktet)

Aus den CPC- und Respicondaten wurde nach der Formel 6 (Kapitel 3.2.3) die Teilchenoberfläche pro Volumen kalkuliert und gegen die durch das NSAM gemessene Oberfläche aufgetragen (Abbildung 4.22). Die Ergebnisse der Kalkulation sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Der Verlauf der kalkulierten Kurve ist deutlich unruhiger. Gemeinsame Spitzen lassen sich dennoch gut erkennen.

Allgemein verläuft die Kurve der kalkulierten Oberfläche deutlich höher als die vom NSAM gemessene Kurve.

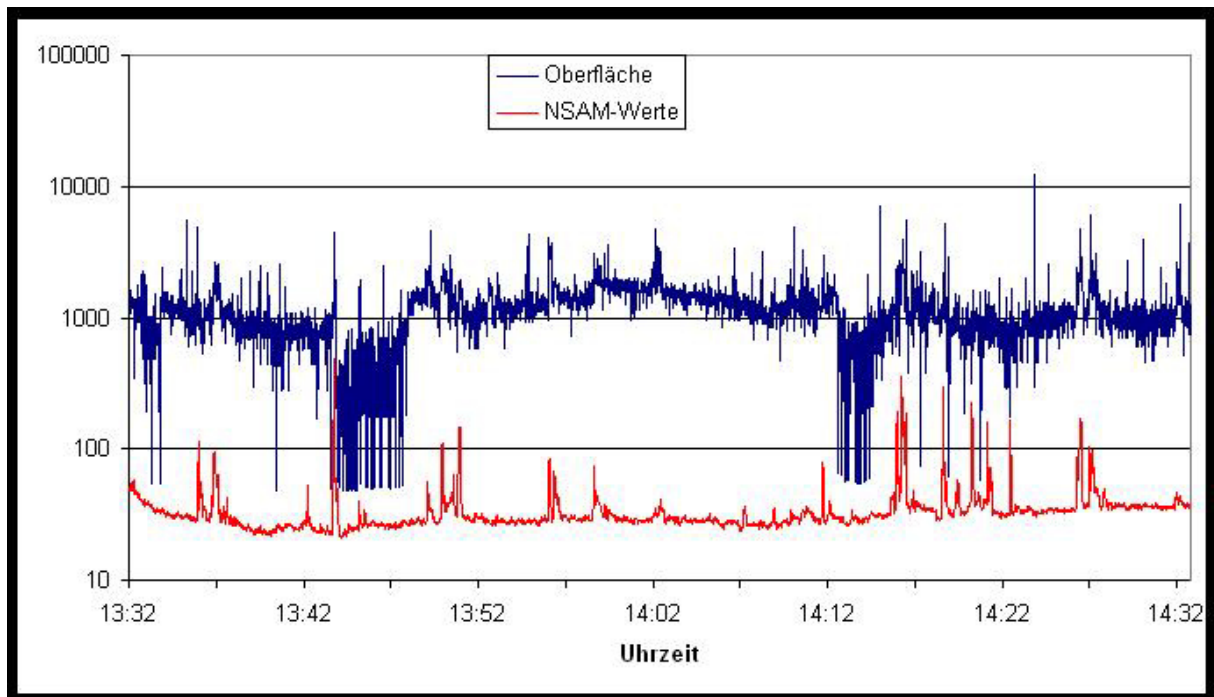


Abbildung 4.22 Ergebnisse der Oberflächenkalkulation und der NSAM-Messergebnisse der Dieselrußmessung am zweiten Messtag in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$

Tabelle 4.5 Zusammenfassung der Messdaten der Dieselrußmessung am zweiten Messtag

	CPC [Teilchen/ml]	Respicon [mg/m ³]	NSAM [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]	kalkulierte Oberfläche [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]
Minimalwert	2.658	0,005	20,8	48
Maximalwert	155.534	0,917	488	12.175,1
Mittelwert	5.274	0,118	34,8	1.152,7
Median	3.604	0,109	30,1	1.103,3

Die Auswertung des Filters erfolgte durch Wägen und mittels Transmissionselektronenmikroskopie.

Die Ergebnisse der Filterauswertung sind in Tabelle 4.6 wiedergegeben.

Tabelle 4.6 Filterdaten bei Außenluftmessung am zweiten Messtag

Filternummer	Filterkopf	Filterdurchmesser (mm)	Filterporen (μm)	Einsatzdauer (min)	Durchfluss (l/min)	Durchsatz (l)	Beaufschlagung (mg)
N-9	GSP	37	0,4	61	3,5	213,5	0,012

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurden Übersichtsaufnahmen angefertigt und Aussagen über durch Dieselruß erzeugte Agglomerate und Aggregate getroffen. Hierfür wurde der Filter N-9 verwendet, der in Abbildung 4.23 in Übersichtsaufnahmen dargestellt ist.

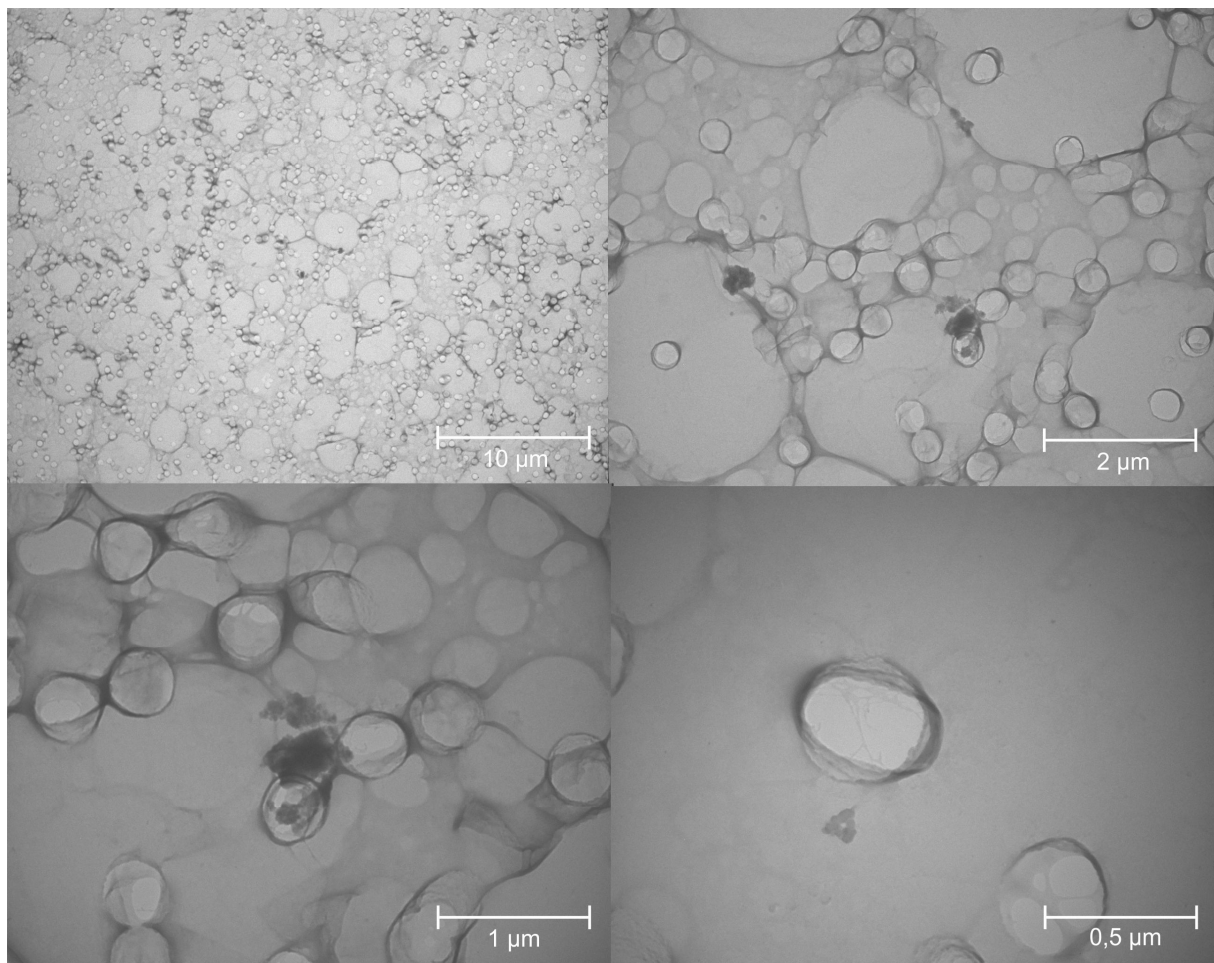


Abbildung 4.23 TEM-Aufnahmen der Filterbelegung (Filter N-9) mit Dieselrußpartikel bei Vergrößerungen von 2.000 (links oben), 10.000 (rechts oben), 20.000 (links unten) und 40.000 (rechts unten)

Bei der Durchsicht des Filters wurde die in Abbildung 4.24 wiedergegebene TEM-Aufnahme gemacht. Zu erkennen ist ein sehr großes Agglomerat aus einzelnen Teilchen. Dieses kann nicht als Ganzes in einem Bildausschnitt dargestellt werden. Unter Zuhilfenahme der 0,4 μm großen Poren kann die Agglomeratsgröße sicher auf über 1 μm geschätzt werden.

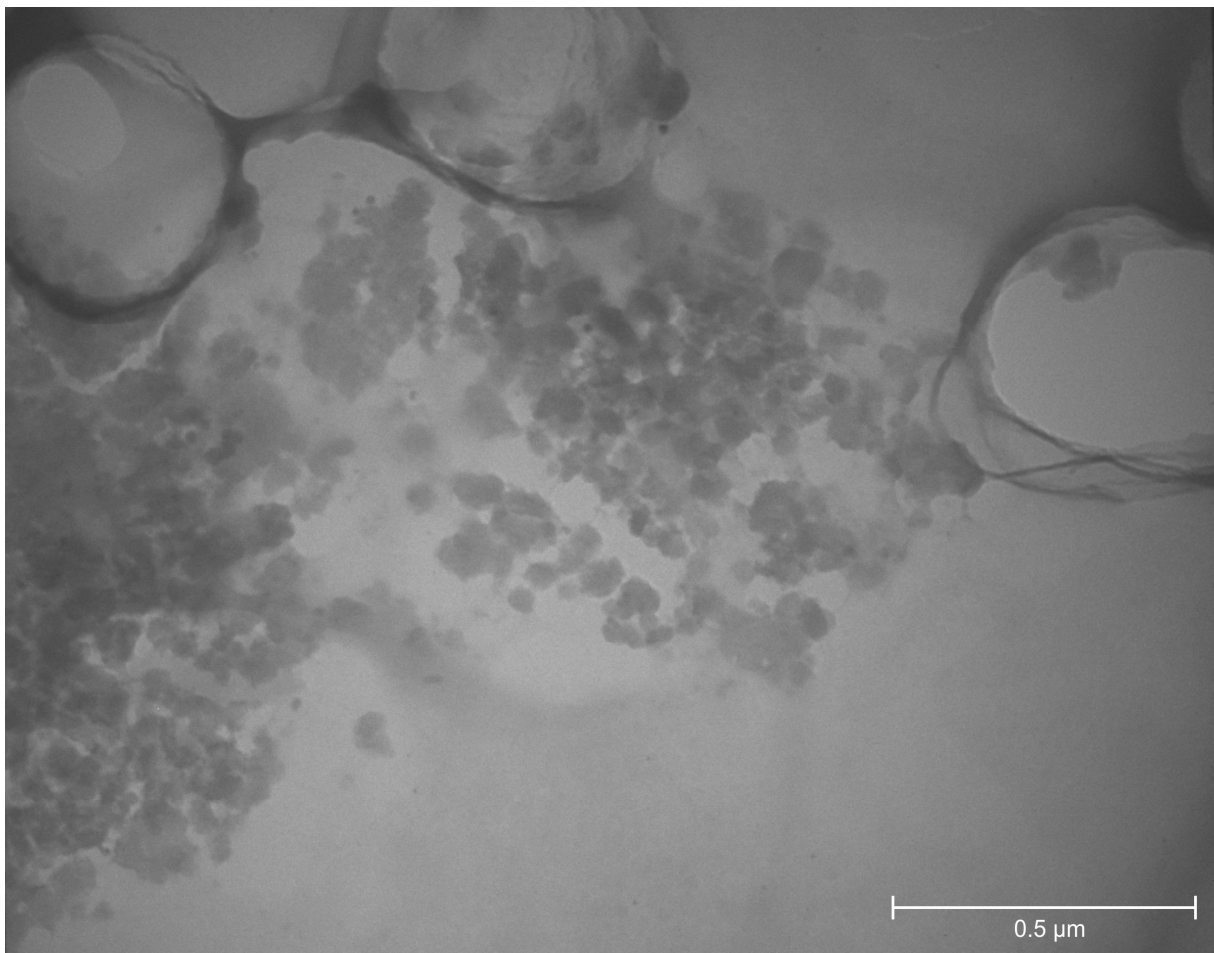


Abbildung 4.24 TEM-Aufnahme eines Agglomerats bei 40.000-facher Vergrößerung, Dieselrußmessung am zweiten Messtag

Die Auswertung der Daten der Transmissionselektronenmikroskopie ergab folgende Anzahl von Teilchen pro Gesichtsfeld ($9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$) sowie Anzahl der Teilchendurchmesser:

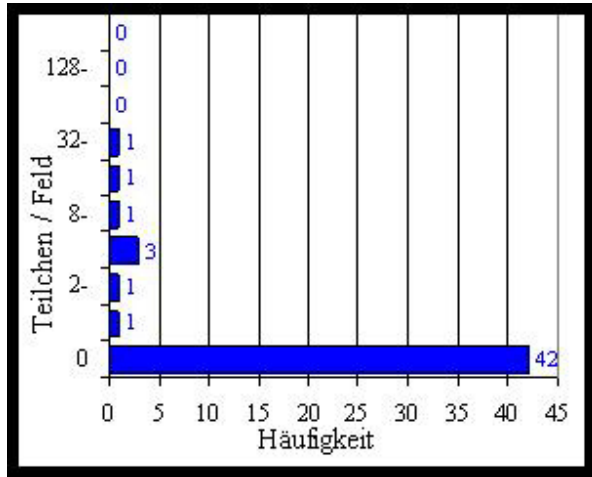


Abbildung 4.25 Anzahl der Teilchen pro Gesichtsfeld

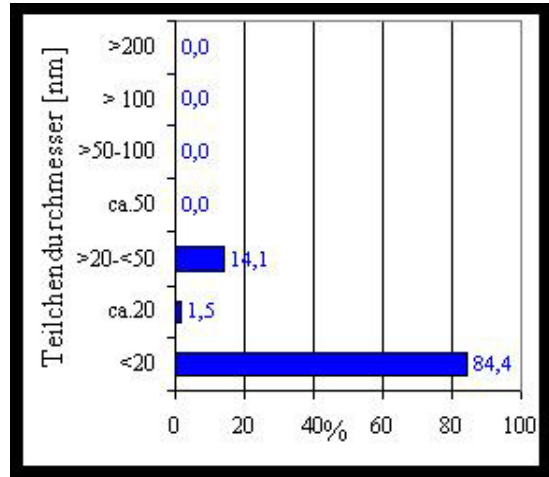


Abbildung 4.26 Anzahl des Teilchendurchmessers

In 42 von 50 durchsuchten Gesichtsfeldern wurden keine Teilchen nachgewiesen. Am Häufigsten wurden drei bis vier Teilchen beobachtet. ~85% der nachgewiesenen Teilchen hatten einen Durchmesser $< 20 \text{ nm}$. Die restlichen 15% der Teilchen wiesen einen Durchmesser zwischen $20 - 50 \text{ nm}$ auf.

4.4 Ergebnisse der Messungen beim Plasmaschneiden

Die gesamte Messdauer betrug 60 Minuten. In dieser Zeit wurde neunmal Metall verschiedener Dicke durchtrennt.

Die Gesamtanzahl der Teilchen pro ml beziehungsweise cm^3 Raumluft wurde mittels Partikelzähler gemessen. Eine Zusammenfassung der Messdaten ist in Tabelle 4.7 wiedergegeben. Die Kurve steigt mit Beginn des Schneideprozesses sprunghaft vom Hintergrundniveau an, fällt jedoch nach Ende des Schneidens rasch auf die ungefähre Höhe des Ausgangswertes zurück. Einen ähnlichen Verlauf zeigt der zweite Schneideprozess. Im Anschluss fällt die Teilchenanzahl nach einer Schneidpause von ungefähr zehn Minuten auf den Ausgangswert zurück. Anschließend erfolgen vier Schneideprozesse zeitnah hintereinander. Hierbei bleiben die Teilchenkonzentrationen auf einem erhöhten Niveau und fallen erst nach einer Schneidpause wieder rasch ab, ohne selbst nach 15 min den Hintergrundwert wieder zu erreichen. Auch die letzten drei Schneideprozesse zeigen einen vergleichbaren Konzentrationsverlauf (Abbildung 4.27).

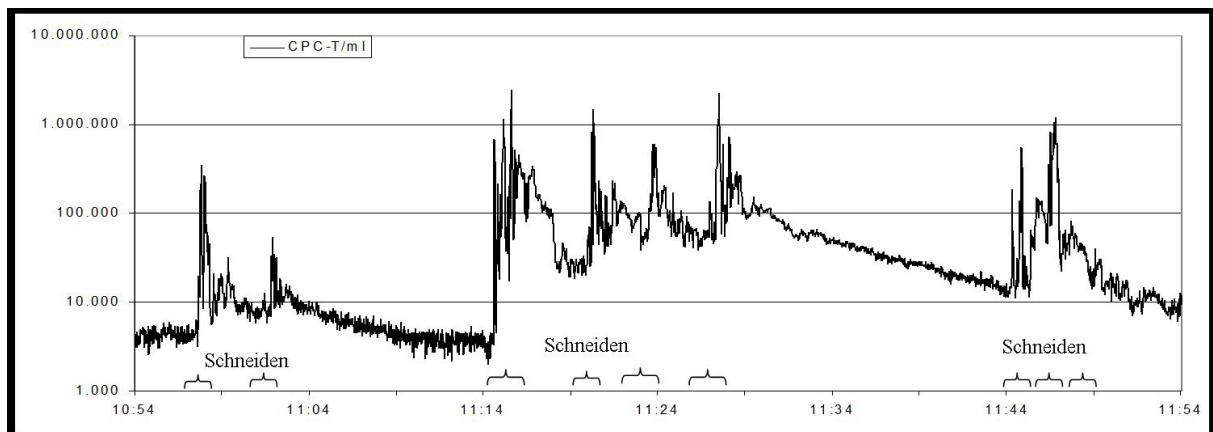


Abbildung 4.27 Graphische Darstellung der CPC- Messergebnisse bei Plasmaschneidarbeiten

Die Massenkonzentration von A-, T- und E-Staub in der Raumluft wurde mittels eines Gerätes zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse gemessen. Eine Zusammenfassung der Messdaten zeigt Tabelle 4.7. Zu erkennen sind starke Schwankungen („Rauschen“) um das Hintergrundniveau. Ein Einfluss der Schneideprozesse ist nicht zu erkennen (Abbildung 4.28).

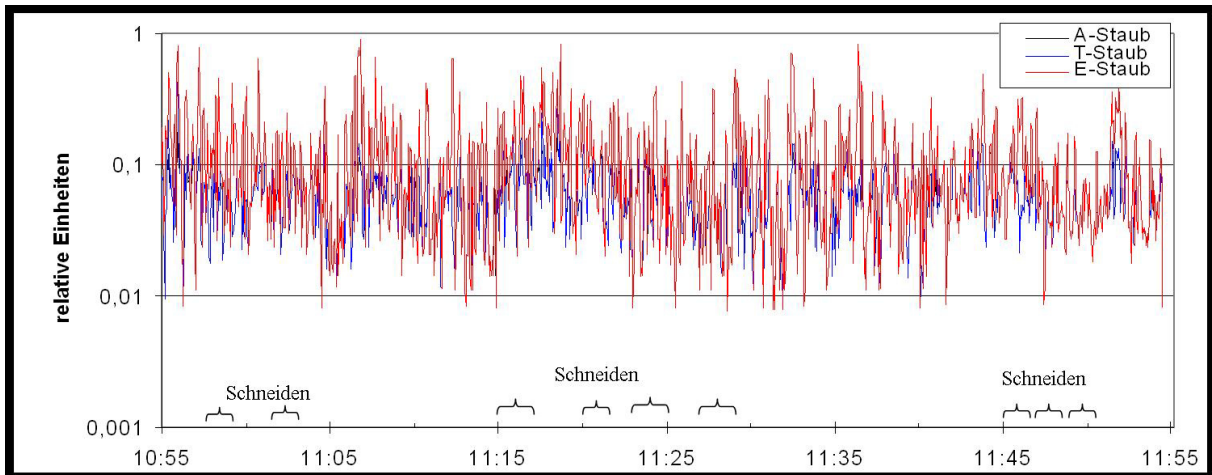


Abbildung 4.28 Graphische Darstellung der Respicon-Messergebnisse bei Plasmaschneidarbeiten

Die Oberfläche der Teilchen in μm^2 pro Volumen Raumluft in cm^3 wurde durch das Messgerät zur Bestimmung der Oberfläche gemessen. Der Minimalwert der Messung liegt bei $22,3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, der Maximalwert bei $26641 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Der Mittelwert wurde mit $157 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, der Median mit $102 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ bestimmt. Eine Zusammenfassung der Messdaten zeigt Tabelle 4.7. Der Maximalwert wurde während der vier kurz aufeinander folgenden Schneideprozesse erreicht. Im Weiteren gleicht der Kurvenverlauf der Messung des Partikelzählers (Abbildung 4.29).

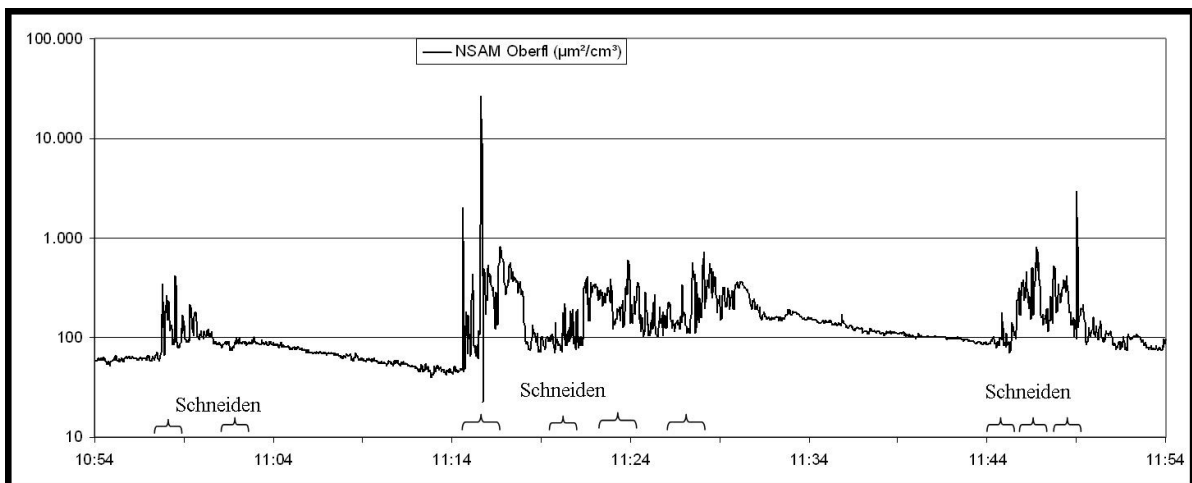


Abbildung 4.29 Graphische Darstellung der NSAM-Messergebnisse bei Plasmaschneidarbeiten

In Abbildung 4.30 sind die Messergebnisse der verschiedenen Messgeräte zusammengefasst. Zu sehen ist ein weitestgehend paralleler Verlauf der Messkurven des Partikelzählers und des Oberflächenmessgerätes. Ein grafischer Zusammenhang zu der Kurve des Geräts zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse ist nicht zu erkennen.

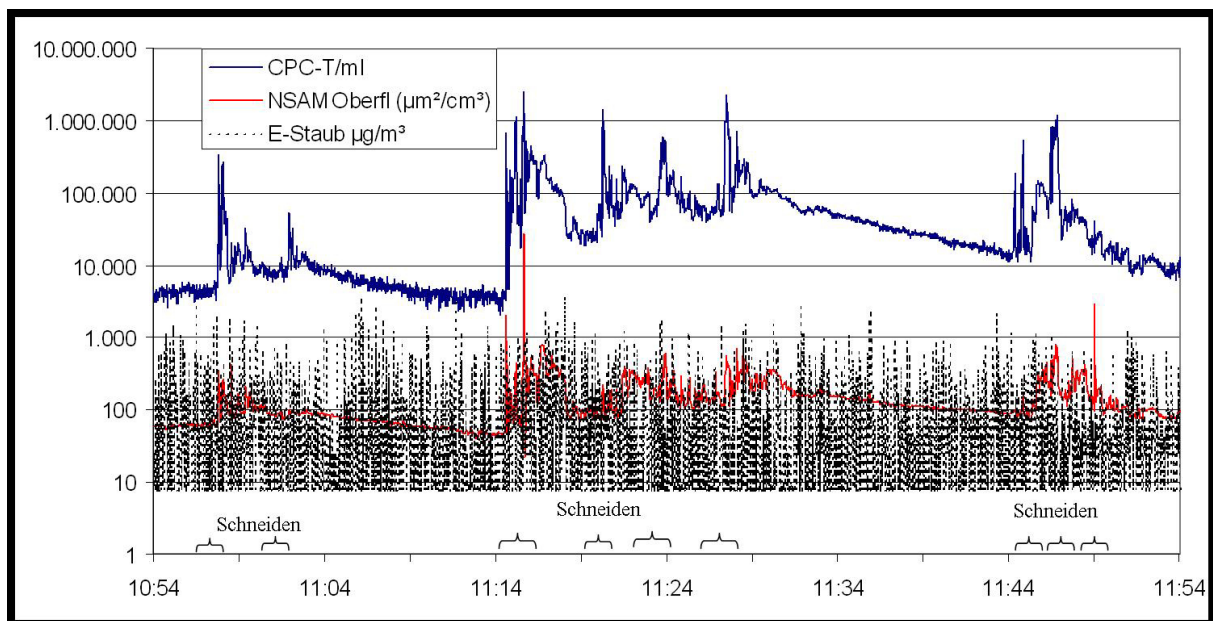


Abbildung 4.30 Zusammenfassung der Plasmaschneidarbeiten: CPC-Messergebnisse (blau), NSAM-Messergebnisse (rot) und Respicon-Messergebnisse (schwarz gepunktet)

Aus den Daten des Partikelzählers und des Geräts zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse wurde nach der Formel 6 (Kapitel 3.2.3) die Teilchenoberfläche pro Volumen kalkuliert und gegen die gemessene Oberfläche aufgetragen (Abbildung 4.31). Die Ergebnisse der Kalkulation sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Die Kurve der kalkulierten Werte zeichnet sich durch starkes Rauschen aus. Sie liegt rund eine Zehnerpotenz über der Kurve des Geräts zur Bestimmung der Partikeloberfläche. Unter Betrachtung einer gedachten Linie im Bereich der Minimalwerte der Berechnung ist eine parallele Verlaufsform beider Kurven zu erkennen, siehe Abbildung 4.31.

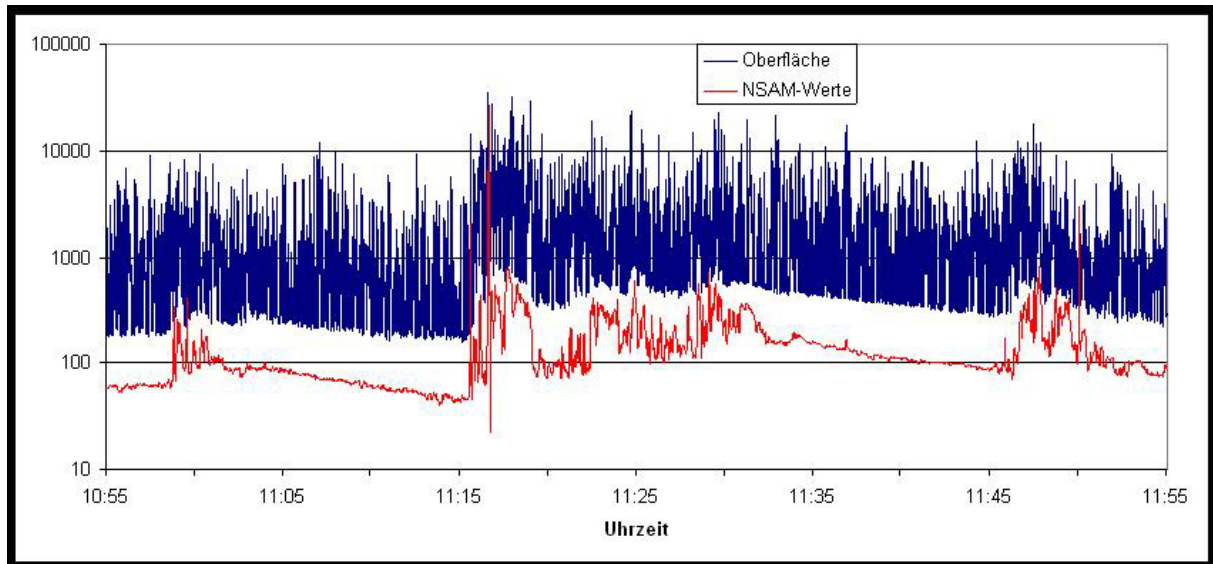


Abbildung 4.31 Ergebnisse der Oberflächenkalkulation und der NSAM-Messergebnisse bei Plasmaschneidarbeiten in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$

Tabelle 4.7 Zusammenfassung der Messdaten bei Plasmaschneidarbeiten

	CPC [Teilchen/ml]	Respicon [mg/m^3]	NSAM [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]	kalkulierte Oberfläche [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]
Minimalwert	2.000	0,008	22,3	156,7
Maximalwert	2.463.100	0,895	26641	34.756,6
Mittelwert	61.091	0,119	157	1.839,3
Median	22.600	0,076	102	870,2

Die Auswertung der Filter erfolgte durch Wägen und mittels Transmissionselektronenmikroskopie.

Die Ergebnisse der Filterauswertung sind in Tabelle 4.8 wiedergegeben.

Tabelle 4.8 Filterdaten der untersuchten Plasmaschneidarbeiten

Filternummer	Filterkopf	Filterdurchmesser (mm)	Filterporen (μm)	Einsatzdauer (min)	Durchfluss (l/min)	Durchsatz (l)	Beaufschlagung (mg)
N-10	GSA	25	0,2	60	1,5	90	0,018
N-11	GSP	37	0,4	60	3,5	210	0,011
N-12	RP-A	37	-	60	2,66	159,6	0,010
N-13	RP-T	37	-	60	0,33	19,8	0,012
N-14	RP-E	37	-	60	0,11	6,6	0,012
N-15	GSP	37	0,4	60	3,5	210	0,012
N-16	GSA	25	0,2	1	1	1	0,008

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurden Übersichtsaufnahmen angefertigt und Aussagen über durch Plasmaschneiden gebildete Agglomerate und Aggregate getroffen. Hierfür wurde der Filter N-10 verwendet, der in Abbildung 4.32 in Übersichtsaufnahmen dargestellt ist. Zu erkennen sind sich mäßig dunkel abzeichnende Beaufschlagungen. In der Übersichtsaufnahme, am besten bei 40.000-facher Vergrößerung, ist ein Aggregat zu erkennen, das sehr schmal ist, aber an den Poren orientiert eine Länge von über 1 μm aufweist.

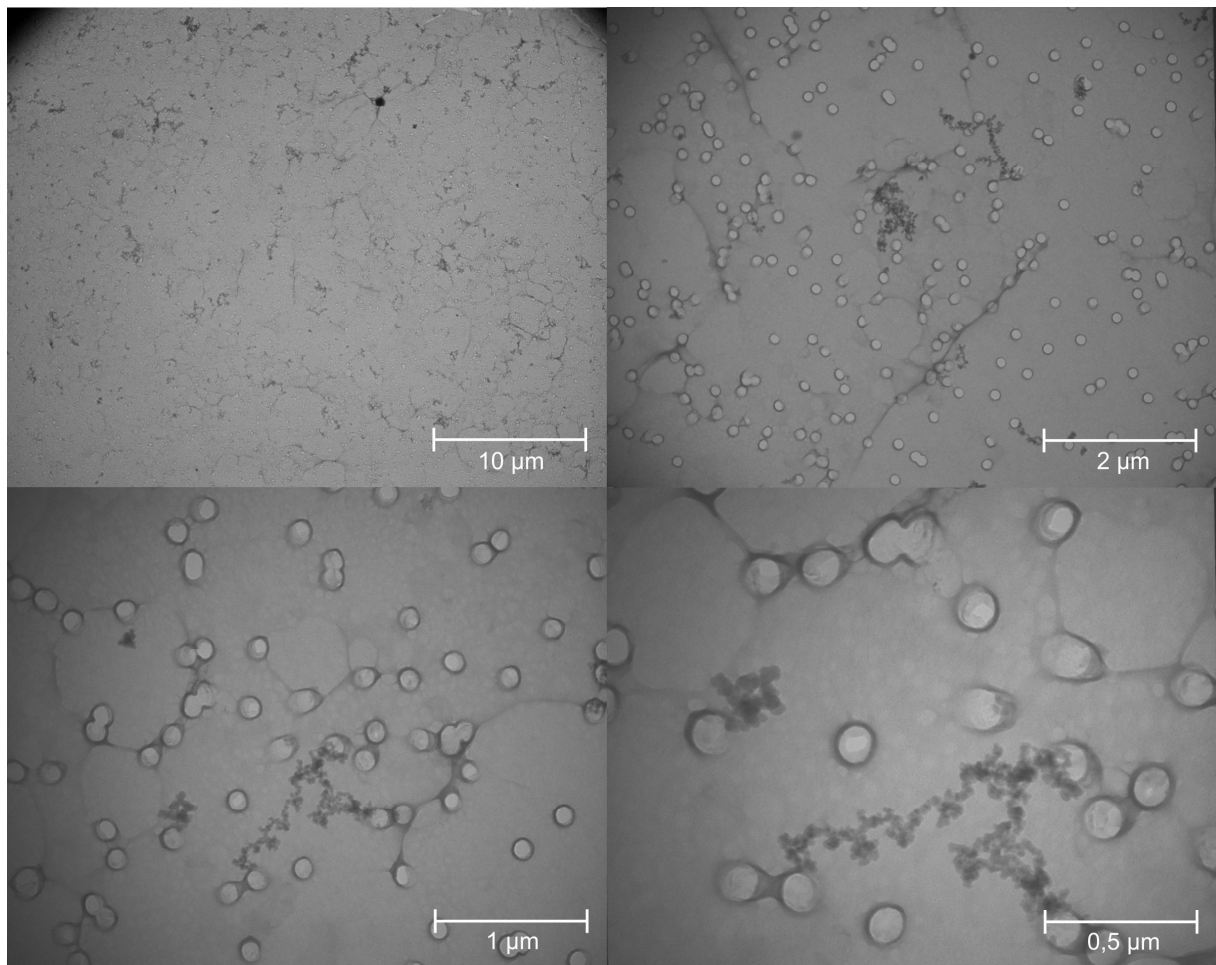


Abbildung 4.32 TEM-Aufnahmen der Filterbelegung (Filter N-10) mit Plasmaschneidpartikeln bei Vergrößerungen von 2.000 (links oben), 10.000 (rechts oben), 20.000 (links unten) und 40.000 (rechts unten)

Die Auswertung der Daten der Transmissionselektronenmikroskopie ergab folgende Anzahl von Teilchen pro Gesichtsfeld ($9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$) sowie Anzahl der Teilchendurchmesser:

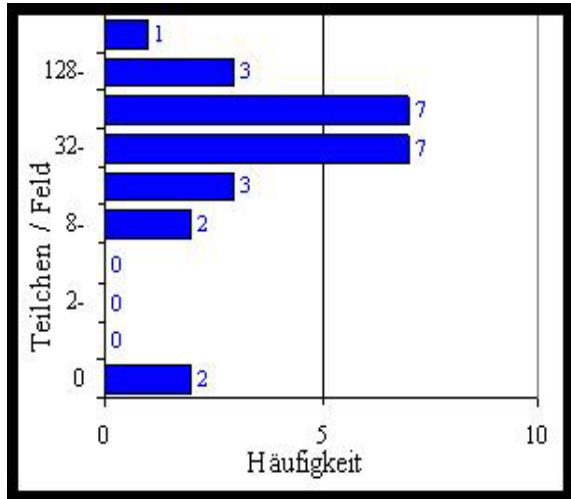


Abbildung 4.33 Anzahl der Teilchen pro Gesichtsfeld

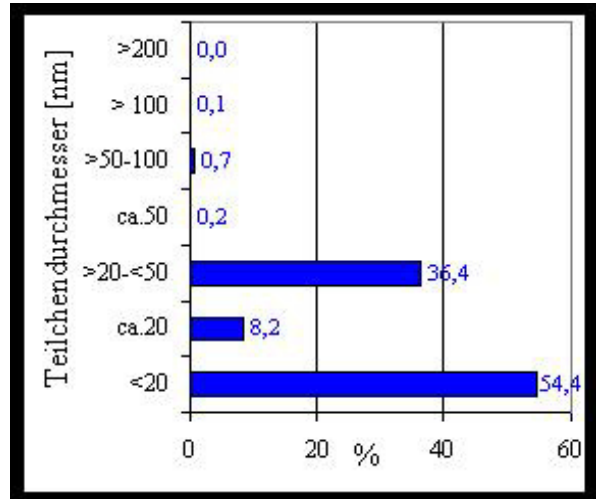


Abbildung 4.34 Anzahl des Teilchendurchmessers

Am häufigsten wurden zwischen 16 und 64 Teilchen pro Gesichtsfeld beobachtet, maximal 256 Teilchen.

~54% der nachgewiesenen Teilchen hatten einen Durchmesser < 20 nm.

~36% der Teilchen wiesen einen Durchmesser zwischen 20 - 50 nm auf.

5 Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, in wieweit der Einsatz eines modernen Gerätes (NSAM), welches Daten zur Partikeloberfläche liefert, eine Verbesserung für die arbeits- und umweltmedizinische Prävention darstellt. Es wurden Partikelbelastungen durch Schweißrauche beim manuellen Schweißen, Plasmaschneiden und durch Dieselruß mit den etablierten Untersuchungsmethoden durch Partikelzähler (CPC) und fraktionierte Partikelmasse (Respicon) verglichen. An den Proben aller drei Expositionsbereiche wurden zudem umfangreiche elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

5.1 Schweißen

Schweißrauche haben eine breite Partikelgrößenverteilung. Dies gilt nicht nur für Primärpartikel, sondern auch für die daraus gebildeten Agglomerate und Aggregate. Die exponierte Partikelanzahl hängt dabei vom Schweißprozess, von der dabei auftretenden Temperatur, vom Abstand und vom verwendeten Material ab.

Die Schweißrauchkonzentration ist lokal stark abhängig vom Arbeitsprozess. Auch nach dem Schweißvorgang wird durch die Verteilung in der Raumluft eine Arbeitsplatzbelastung nachgewiesen, die jedoch deutlich niedriger ist. Luftverwirbelungen, wie zum Beispiel durch das Öffnen einer Tür, können lokal wieder zu einem deutlichen Anstieg der Konzentration führen.

Aus den Messergebnissen lassen sich entsprechende Schutzmaßnahmen für den Arbeitnehmer ableiten. So ist insbesondere auf Luftströmungen zu achten.

Werden die Massenkonzentration getrennt nach A-, T- und E-Staub betrachtet, zeigt sich ein nahezu übereinstimmender Konzentrationsverlauf. Elektronenmikroskopische Untersuchungen belegen eine hohe Anzahl an Agglomeraten und Aggregaten. Eine genaue Kenntnis der Form und chemischen Zusammensetzung des Staubes ist ferner zur Beurteilung der Biopersistenz der ultrafeinen Schweißrauchpartikel von Relevanz. Allein die Bestimmung der Oberfläche reicht zur Beurteilung der Toxizität nicht aus.

Ferner ist für eine Gesundheitsgefährdung durch Schweißrauche das bearbeitete Material von Relevanz. Der Cr/Ni-Gehalt in Edelstählen führt zu einer deutlich höheren Gefährdung, da „Cr⁶⁺“ K1 eingestuft ist. Cr/Ni-haltige Partikel haben eine

individuelle Toxizität zusätzlich zum eigentlichen Partikeleffekt. Zur exakten Charakterisierung bedarf es weiterer Analysen mittels EDX.

5.2 Plasmaschneiden

Die Teilchenkonzentration beim Plasmaschneiden zeigt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von unterschiedlichen Faktoren, wie der Raumbelüftung, der Dauer des Schneidevorgangs oder der Dicke des Materials. Es wird eine breite Partikelgrößenverteilung beobachtet. Sprunghaften Anstiegen beim Schneiden folgt ein rasches Absinken der Konzentration. Die Rauchkonzentration ist, analog den Beobachtungen bei Schweißarbeiten, lokal stark abhängig vom Arbeitsprozess des Plasmaschneidens. Auch nach dem Schneidvorgang wird durch die Verteilung in der Raumluft eine Arbeitsplatzbelastung nachgewiesen. Diese ist niedriger, als beim Schneiden selbst, ist jedoch nach längeren Arbeitsphasen deutlich erhöht. Die Messergebnisse zeigen, dass der Schutz des Arbeitnehmers über den eigentlichen Schneidevorgang hinaus erfolgen muss.

Bei der elektronenmikroskopischen Auswertung werden kettenförmige Agglomerate und Aggregate beobachtet, die aufgrund ihrer Größe von $>1000\text{nm}$ teilweise messtechnisch nicht erfasst werden. Hier ist aus den Ergebnissen der oben genannten Versuche zu erwarten, dass die gemessene Oberfläche kleiner ist, als die zu errechnende.

Agglomerate und Aggregate dieser Größe beinhalten viele Primärpartikel und stellen eine relevante Gefährdung des Arbeitnehmers dar.

Die Erkennung der kettenartigen Struktur und die weitere Untersuchung ermöglicht nur das Elektronenmikroskop. Analog zu den Messergebnissen bei Schweißarbeiten ist das bearbeitete Material von Relevanz. Eine weitere Charakterisierung mittels EDX muss auch hier erfolgen.

5.3 Dieselruß

Die Dieselrußmessungen zeigen einen anderen Konzentrationsverlauf. Anders als bei den durchgeführten Arbeitsplatzmessungen in geschlossenen Räumen kommt es „open air“ nach Auftreten einer Emissionsquelle und auch hier starkem Anstieg der Staubkonzentration zu einem sofortigen Abfall der Staubkonzentration. Es findet somit eine punktuelle Belastung der Atemluft in unmittelbarer Nähe der

Emissionsquelle statt. Einschränkend ist davon auszugehen, dass das vorhandene Grundniveau stark ortsabhängig ist.

Die Massenkonzentration der A- und E-Staubfraktion zeigt deutliche Unterschiede. Das bedeutet ein hoher Anteil der vorhandenen Emissionen ist einatembar, aber nicht alveolargängig. Die gesundheitlichen Risiken von Partikeln im Bereich des Nasopharyngeal- und Trachealtraktes sind geringer einzuschätzen, als von Partikeln im Alveolarsystem. Die hieraus entstehende Hypothese, dass es sich im Einzelfall um sehr große Aggregate handeln muss, konnte in der Auswertung durch das Elektronenmikroskop verifiziert werden (Abbildung 4.15, Abbildung 4.24). Diese teils aus hunderten einzelnen Partikeln bestehenden Agglomerate werden aufgrund ihrer Größe nicht erfasst. Kommt es bei der Einatmung zu einem Zerfall in Einzelpartikel oder kleinere, alveolargängige Agglomerate, stellen sie eine erhebliche Mehrbelastung für die Lunge dar.

Es zeigt sich eine ungleichmäßige Filterbelegung, in den beaufschlagten Bereichen kommen einzelne Partikel oder kleinere Agglomerate und Aggregate zur Darstellung. Die Werte der kalkulierten Oberfläche haben im Mittel auch bei dieser Messung einen höheren Wert als die durch das Oberflächenmessgerät ermittelten Werte. Diese liegen bei der Messung bei Windstille im Vergleich zu den anderen Messungen dichter beisammen. Die Messung bei Wind zeigt beim Respicon einen sehr unruhigen Verlauf, so dass diese Ergebnisse nur schwierig auswertbar sind.

5.4 Charakterisierung und Beschreibung der Oberfläche

Die Oberfläche ist ein wichtiger Parameter zur Abschätzung der Toxizität von bioperistenten (schwerlöslichen) Partikeln. Für Reaktionen, die über die Grenzfläche (Oberfläche) des Partikels mit dem Reaktionspartner (z. B. Zellmembran) verlaufen nimmt allgemein die Reaktivität von Stoffen mit abnehmender Partikelgröße, das heißt zunehmender Oberfläche zu. Dabei spielt jedoch nicht nur die geometrische Oberfläche, sondern vielmehr die spezifische Oberfläche, welche zusätzlich die Porösität der Oberfläche als Grenzschicht berücksichtigt, die entscheidende Rolle. Mit abnehmender Teilchengröße von Partikeln nimmt ferner die Neigung zur Agglomeration von Partikeln zu. Durch Adhäsionskräfte lagern sich Einheiten aus Partikeln zu sogenannten Agglomeraten zusammen. Agglomerate sind dafür bekannt, dass sie im Lungengewebe wieder in kleine Einheiten bzw. auch wiederum nahezu vollständig in die ursprünglich vorhandenen, einzelnen Partikel

(Primärteilchen) zerfallen. Hierdurch kann aus einem eingeatmeten Agglomerat eine Vielzahl von betroffenen Stellen, „hotspots“, im Lungengewebe, insbesondere den Alveolen, entstehen. Die Reaktivität und damit Toxizität von Partikeln hängt selbstverständlich nicht nur von der spezifischen Oberfläche, also der Fläche pro Masse in $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ab, sondern ist substanzspezifisch. Sie wird von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche als Grenzschicht bestimmt. So können oxidische Grenzschichten, z.B. kristallines SiO_2 (Quarz, Cristobalit, Tridymit), aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit unabhängig von Makrophagen mit Hilfe von Wassermolekülen reaktive Sauerstoffspezies (ROS) bilden. Nicht oxidische Oberflächen wie z.B. Rußpartikel induzieren hingegen nur indirekt über die H_2O_2 -Freisetzung der Makrophagen ROS.

Dies bedeutet: Die messtechnische Bestimmung von Partikeloberflächen pro Einheit Luft sind für die Abschätzung toxischer Effekte in der Lunge wenig hilfreich, da sie weder die spezifische Oberfläche, die Agglomeratbildung noch die chemische Zusammensetzung der alveolengängigen Staubpartikel erfasst.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ließ sich jedoch nachweisen, dass die mit dem Oberflächenmessgerät erhaltenen geometrischen Daten zur Partikeloberfläche durch eine Kalkulation aus den Messdaten zur fraktionierte Bestimmung der Partikelmasse sowie des Partikelzählers nachzuvollziehen sind.

Das Oberflächenmesssignal und die kalkulierte Oberfläche zeigen einen nahezu parallelen Verlauf über alle Messtage. Die Verschiebung um eine Zehnerpotenz lässt sich unter anderem durch die Annahme idealisiert kugelförmiger Partikel sowie die Nichterfassung der Agglomerate erklären.

5.5 Vergleich der kalkulierten Teilchenoberfläche mit den Messergebnissen des Gerätes zur Bestimmung der Partikeloberfläche

Kalkuliert wurde die Oberfläche der Teilchen aus den Messergebnissen des Gerätes zur fraktionierte Bestimmung der Partikelmasse und des Partikelzählers und anschließend den Messergebnissen des Oberflächenmessgerätes gegenüber gestellt. Zu sehen ist ein weitgehend paralleler Verlauf mit identischen Spitzen an allen Messtagen. Hierbei fällt auf, dass die kalkulierte Oberfläche immer im Bereich einer Zehnerpotenz über der Gemessenen liegt. Als Ursache hierfür kommen mehrere Aspekte in Betracht. Der Messbereich des Geräts zur Bestimmung der Partikeloberfläche endet bei 1000 nm und erfasst somit größerer Agglomerate nicht

(Abbildung 4.15). Daher liegen die mit dieser Methode ermittelten Staubkonzentrationen niedriger als die realen Staubkonzentrationen. Unklar bleibt auch, in wie weit Agglomerate und Aggregate die Detektion des Oberflächenmessgerätes beeinflussen. Hierbei muss sowohl die Frage nach der Beladung der inneren Oberflächen als auch die der Entladung genauer betrachtet werden. Sollte nur die äußere Oberfläche der Messung zugänglich sein, liegt ein Messfehler vor. Raue, und damit vergrößerte Oberflächen werden erfasst.

Die Kalkulation der Oberfläche bildet einen Durchschnittswert und geht von idealisiert runden Teilchen aus. Des Weiteren fließen die Messfehler des Partikelzählers und des Gerätes zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse mit in die Kalkulation ein.

5.6 Auswirkungen auf die arbeitsmedizinische Prävention

Während die gesundheitsschädliche Wirkung alveolengängiger, d. h. feiner und ultrafeiner Staubpartikel durch tierexperimentelle Daten gut belegt ist, stellt insbesondere die messtechnische Erfassung ultrafeiner (= nanoskaliger) Partikel eine große Herausforderung dar. Die Neigung mit abnehmender Partikelgröße Agglomerate zu bilden, die nach dem Einatmen im Lungengewebe und dort speziell in den Alveolen, wieder in ihre kleineren Einheiten bis hin zu ihren Primärpartikel zerfallen können, führt messtechnisch zu toxikologisch nicht verwertbaren Ergebnissen. Ohne Kenntnis der mittleren Primärpartikelanzahl pro Agglomerat werden zu geringe toxikologisch relevante Konzentrationen an ultrafeinem Staub bestimmt. Auch über die chemische Zusammensetzung des Staubes können durch die gängigen messtechnischen Verfahren keine Aussagen getroffen werden. Ebenso fehlen Erkenntnisse zur Partikeloberfläche, die letztendlich für die Reaktivität der Partikel und damit für die nicht durch Makrophagen indizierte ROS-Bildung sowie für die Biobeständigkeit der Partikel verantwortlich sind.

Das heißt zur Erfassung ultrafeiner Staubkonzentrationen sowie einer daraus abgeleiteten möglichen Gesundheitsgefährdung und in der Folge Maßnahmen zur arbeits- und umweltmedizinischen Prävention, lassen sich mit Hilfe gängiger Staubmessverfahren nicht realisieren. Moderne Geräte wie der Partikel Sizer CPC oder der Oberflächenzähler NSAM bieten zwar messtechnische Vorteile durch eine einfachere Anwendung in der Praxis und insbesondere durch den verlässlichen Nachweis geringer Massen in der Luft, da hier Partikelanzahlen masseunabhängig

bestimmt werden. Das gravimetrisch/optisch detektierende Respicon® scheidet die drei Staubfraktionen einatembar (E-Fraktion), thoraxgängig (T-Fraktion) und alveolengängig (A-Fraktion) getrennt ab und gibt massebasierend einen Überblick zur Verteilung der drei Staubfraktionen untereinander.

Zur Bestimmung der toxikologischen Relevanz der ultrafeinen Stäube muss jedoch eine weiterführende Charakterisierung der Stäube unter dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erfolgen. Im Abbildungsmodus lässt sich die Primärpartikelanzahl pro Agglomerat bestimmen. Das Detektieren der durch die Wechselwirkung Probe/Elektronenstrahl erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung (EDX), liefert die chemische Zusammensetzung der Staubpartikel. Die Primärpartikelanzahl liefert die toxikologisch relevante Konzentration. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Partikel liefert Hinweise zur Biobeständigkeit der Partikel und/oder auch über eine mögliche spezifische Toxizität der Partikel. Nur gemeinsam erlauben die Daten eine Gefährdungsbeurteilung zur Belastung durch ultrafeine (nanoskalige) Stäube am Arbeitsplatz, so dass auch wirksame arbeitsmedizinische und arbeitsschutztechnische Präventionsmaßnahmen ergriffen werden können.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde anhand unterschiedlicher arbeits- und umweltbedingter Emissionsprozesse untersucht, ob sich die Anteile ultrafeiner Partikel in Staubemissionen durch gängige Messverfahren ermitteln lassen und ob die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren im Sinne der arbeits- und umweltmedizinischen Prävention zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

Schweißarbeiten, Plasmaschneiden und eine Bushaltestelle wurden auf ihre staubförmigen Emissionen untersucht. Jeweils gleichzeitig eingesetzt wurden ein Partikelzähler, ein Gerät zur Bestimmung der Partikeloberfläche in der Umgebungsluft sowie ein Gerät zur fraktionierten Bestimmung der Partikelmasse. Ferner wurden Filter beaufschlagt und anschließend elektronenmikroskopisch (TEM) ausgewertet.

Die folgenden Messdaten (Mittelwerte) wurden bestimmt: Partikelanzahl [Teilchen/ml]: 178 (Schweißen), 61091 (Plasmaschneiden) und 9434 (Dieselruß). Partikelmasse [mg/m^3]: 6,71 (Schweißen), 0,119 (Plasmaschneiden) und 0,017 (Dieselruß). Partikeloberfläche [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]: 3340 (Schweißen), 157 (Plasmaschneiden) und 54,2 (Dieselruß). Die teilweise großen Unterschiede der verschiedenen Messergebnisse relativieren sich deutlich unter dem Elektronenmikroskop. Es wurden Agglomerate und Aggregate aus Primärteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ~ 20 nm bzw. $\sim 20 - 50$ nm nachgewiesen. Dabei betrug der Anteil der 20 nm Durchmesserfraktion $\sim 50\%$ und der Anteil der 20 – 50 nm großen Teilchen ungefähr 35% des gesamt detektierten Staubes.

Alle untersuchten Stäube setzen sich überwiegend aus ultrafeinen Partikeln zusammen, die ohne elektronenmikroskopische Untersuchungen mit Partikelzählverfahren bzw. einer Bestimmung der Partikeloberfläche in der Umgebungsluft alleine nicht nachgewiesen werden können. Die Ursache hierfür liegt im Wesentlichen an der Neigung ultrafeiner Partikel zur Agglomeratbildung. Aus arbeits- und umweltmedizinischer Sicht bedeutet dies: Ohne elektronenmikroskopische Kontrolle werden mögliche Gefahren durch toxikologisch relevante ultrafeine Partikel nicht erkannt.

7 Summary

The present study investigates by taking reference to different work-related and environmentally related emission processes if the proportion of ultra-fine particles of dust emissions can be determined by common measurement techniques and if the results of these measurement techniques yield comparable results in the sense of occupational and environmental medicine prevention.

Welding processes, plasma cutting and a bus stop have been investigated in terms of their dust emissions. At the same time a particle counter, a device to determine the surface of particles in the ambient air as well as a device to fractionally determine the mass of particles have been employed. Moreover filter impacts were analyzed by an electron microscope.

The following measurement data (median values) have been determined:

Particles counter [particles/ml] 178 (welding), 61091 (plasma cutting) and 9434 (diesel exhaust).

Particles mass [mg/m^3] 6.17 (welding), 0.119 (plasma cutting) and 0.017 (diesel exhaust).

Particles surface [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$] 3340 (welding), 157 (plasma cutting) and 54.2 (diesel exhaust).

The partly substantial differences between measurement techniques are significantly modified by the results of electron microscope. Agglomerates and aggregates of primary particles with an average diameter of ~ 20 nm, respectively $\sim 20 - 50$ nm have been detected. The fraction of particles with a 20 nm diameter was $\sim 50\%$ and the fraction with a 20 – 50 nm diameter was $\sim 35\%$ of the total dust.

The analyzed dusts were predominated composed of ultra-fine particles. Without an electron microscope, just analysing by particle counter techniques, respectively techniques to determine the surface of particles in the ambient air, ultrafine particles cannot correctly characterised caused by the tendency of ultra-fine particulates to form agglomerates.

This implies from a work-related and environmentally related perspective:

Without the control of an electron microscope potential toxicologically risk of relevant ultra-fine particles will not be identified.

8 Literaturverzeichnis

APC: Bedienungsanleitung APC Probenehmer PNA 384, Analytische Produktions-, Steuerungs- und Controllgeräte GMBH, Kronberg im April 1993

Bailey, M.R., Fry, F.A., James, A.C.: The long-term clearance kinetics of insoluble particles from the human lung. *Ann Occup Hyg* 26: 273-289 (1982)

Bailey, M.R., Fry, F.A., James, A.C.: Long-term retention of particles in the human respiratory tract. *J Aerosol Sci* 16: 295-305 (1985)

Barthlott, W., Cerman, Z., Stosch, A.K.: Der Lotus-Effekt: Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik. *Biologie in unserer Zeit* 34 (5), S. 290-296 (2004)

Balashazy, I., Hofmann, W., Heistracher, T.: Local particle deposition patterns may play a key role in the development of lung cancer. *J Appl Physiol* 94: 1719-1725 (2003)

Churg, A.: The uptake of mineral particles by pulmonary epithelial cells. *Am J Respir Crit Care Med* 154, 1124-1140 (1996)

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

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), MAK- und BAT-Werte-Liste 2011, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Mitteilung 44, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim (2011)

Dockery, D. W.: Epidemiologic evidence of cardiovascular effects of particulate air pollution. In: Heinrich, V.; Mohr, V.(eds): Crucial issues in inhalation research - mechanistic, clinical an epidemiologic. INIS Monographs, 213-220 (2002)

Eikmann, T., Herr, C.: Feinstaub im Innenraum - ein vernachlässigtes Problem bei der Risikobewertung? Auch Toner aus Laserdruckern und Kopierern emittieren Feinstaub Umweltmed Forsch Prax 11(5) 265 - 267 (2006)

EU, Der Rat der Europäischen Union: Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, L163/41 - L163/60, 29.06.1999 (1999)

Ferin, J., Oberdörster, G., Penney, D. P.: Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. Am J Respir Cell Mol Biol 6: 535-542 (1992)

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

Greim, H., Borm, P. J. A., Schins, R. P. F., Donaldson, K., Driscoll, K., Hartwig, A., Kuempel, E., Oberdörster, G., Speit, G.: Toxicity of fibers and particles-Report of a workshop held in Munich, German, October 26-27, 2000. Inhal. Toxicol. 13 737-754 (2001)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG) (Hrsg.): Asbestverursachte Berufskrankheiten in Deutschland - Entstehung und Prognose. Sankt Augustin 2003. ISBN 3-88383-646-X. (2003)

Heck, M., Brückel, B., Arhelger, R., Walter, D.: Charakterisierung von Kfz-Dieselrußstäuben unterschiedlicher Provenienz, Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed., 44, 187 - 188 (2009)

Heinrich, U., Pott, F.: Neue Erkenntnisse über die krebserzeugende Wirkung von Dieselmotorabgas, New findings on the carcinogenic effect of Diesel engine exhaust, Zeitschrift für die gesamte Hygiene und ihre Grenzgebiete 34, No.12, pp.673-744 (1988)

Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguera, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C. A., (eds.): Climate Change 2001: The Scientific Basis. Cambridge University Press, Cambridge (U.K.), ISBN 0521-80767-0 (2001)

Hund: Staubsammelgerät Respicon, Beschreibung und Betriebsanleitung, Helmut Hund GmbH Postfach 1669 D-35526 Wetzlar, Version: 2.0 (2000)

ILSI, LSI Risk Science Institute Workshop: The relevance of the rat lung response to particle overload for human risk assessment: A workshop consensus report (ILSI Risk Science Inst. Workshop participants). Inhal. Toxicol. 12 1-17 (2000)

Kaewamatawong, T., Kawamura, N., Okajima, M., Sawada, M., Morita, T., Shimada, A.: Acute pulmonary toxicity caused by exposure to colloidal silica: particle size dependent pathological changes in mice. Toxicol Pathol 33: 743-749 (2005)

Kreyling, W.G., Scheuch, G.: Clearance of Particles Deposited in the lungs. In: Gehr P, Heyder J (Ed), Particle-Lung Interactions. Marcel Dekker, New York, Basel, 232-376 (2000)

LUA NRW Fachberichte, Feinstaubkohortenstudie Frauen in NRW Langfristige gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub in Nordrhein-Westfalen 2002-2005

Mangelsdorf, I., Voß, J.-U., Heinrich, U.: Effects of diesel exhaust on the lung - influence of particle size and composition, Hannover: ITEM, 52 S. (2004)

Mersch-Sundermann, V.: Evaluierung möglicher Beziehungen zwischen Emissionen aus Büromaschinen, insbesondere aus Fotokopierern und Laserdruckern, und Gesundheitsbeeinträchtigungen bzw. Gesundheitsschäden bei exponierten Büroangestellten

http://www.bfr.bund.de/cm/343/pilotstudie_toner_erste_ergebnisse.pdf , 2007

Niermeier, M.; Brückel, B.; Walter, D.: Schweißen, Plasmaschneiden, Dieselrußemissionen - Charakterisierung ultrafeiner Staubanteile durch verschiedene Messmethoden, Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 45, 350, (2010)

Oberdörster, G.: Lung particle overload: implications for occupational exposures to particles. Regul Toxicol Pharmacol. 1995 Feb; 21(1):123-35. (1995)

Peters, A., Wichmann, H. E., Tuch, T., Heinrich, H., Heyder, J.: Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. Am J Respir Crit Care Med 155 1376-1383 (1997)

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 im Internet unter http://www.baua.de/nn_11598/de/Publikationen/Fachbeitraege/Gd1,xv=vt.pdf. (2003)

Rödelsperger, K.: pers. Mitteilung (2007a)

Rödelsperger, K., Brückel, B., Podhorsky, S., Schneider, J: BAUA Forschungsvorhaben F 2075 Charakterisierung ultrafeiner Teilchen für den Arbeitsschutz - Teil 2 - der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Gießen (2007b)

Rödelsperger, K., Brückel, B., Podhorsky, S., Schneider, J.: Ultrafeine Teilchen in Tonerstäuben, 47. Jahrestagung Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e. V. (2007c)

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

Sandstöm, T., Stenfors, N.: Airways inflammation by Diesel exhaust. In: Heinrich, V., Mohr, V.(edts): Crucial issues in inhalation research - mechanistic, clinical an epidemiologic. INIS Monographs, 221-232 (2002)

Schneider, J., Walter, D., Brückel, B., Rödelsperger, K.: Primary particles and their agglomerate formation as modifying risk factors of nonfibrous nanosized dust, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 76:131-141, 2013 Copyright © Taylor & Francis Group, LLC ISSN: 1528-7394 print / 1087-2620 online DOI: 10.1080/15287394.2013.738411 (2013)

SKC: Operating Instructions Universal Sample Pump Catalog No. 224-PCXR8, SKC Inc., USA

Stelting, H.J.: Krank durch Toner - Erfahrungen mit einer Nanopathologie, Umweltmed Forsch Prax 11 (5) S. 329 - 337, ecomed Medizin, Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm GmbH, Landsberg (2006)

Stettler L.E., Platek S.F., Riley R.D., Mastin J.P., Simon S.D.: Lung particulate burdens of subjects from the Cincinnati, Ohio urban area. Scanning Microsc. 1991 Mar;5(1):85-92; discussion 92-4. (1991)

Stropp, G.: Neuer Allgemeiner Staubgrenzwert (A-Staub) in der TRGS 900. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 74 Nr. 4 – April S. 113 (2014)

Topas, Dynamisches Verdünnungssystem DDS 560, Bedienungsanleitung, Dresden

TSI: Model 3007 Condensation Particle Counter, Operation and Service Manual, Revision E, August 2006a

TSI: Model 3550 Nanoparticle Surface Area Monitor Operation and Service Manual
P/N 1930076, Revision B April 2006b

Umweltbundesamt (UBA) Hrsg.: Auswertungsergebnisse von Feinstaubmesswerten (PM10) des Jahres 2006, Berlin 2006, http://www.env-it.de/umweltbundesamt/luftdaten/download/public/docs/pollutants/PM10/Jahr/PM10_2006.pdf (2006)

Umweltbundesamt (UBA) Hrsg.: Auswertungsergebnisse von Feinstaubmesswerten (PM10) des Jahres 2011, Berlin 2011, http://www.env-it.de/umweltbundesamt/luftdaten/download/public/docs/pollutants/PM10/Jahr/PM10_2011.pdf (2011)

Umweltbundesamt (UBA) Hrsg.: Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990-2005, Treibhausgase und klassische Luftschadstoffe, inkl. erweiterte Auswertung und Äquivalentemissionen der Treibhausgase; <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm> (22.05.2007)

Walter, D.: Dissertation Gießen (1996)

Walter, D.: Primary particles - Agglomerates - Aggregates. In Deutsche Forschungsgemeinschaft, Nanomaterials, ed. by Andrea Hartwig, Weinheim, Germany, Wiley-VCH 9-24 (2013)

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

9 Abkürzungsverzeichnis

A-Fraktion	alveolengängige Fraktion
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
ASGW	Allgemeinen Staubgrenzwert
BAT	Biologischer Arbeitsstoff-Toleranzwert
CPC	Condensation Particle Counter
DEHS	Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat
DFG	Deutschen Forschungsgemeinschaft
E-Fraktion	einatembare Fraktion
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
GBS	granulären biobeständigen Stäuben
HEPA-Filter	High Efficiency Particulate Airfilter
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MGM	massegewichteten mittleren Teilchendurchmessers
NSAM	Nanoparticle Surface Area Monitor
PM	Particulate Matter
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROS	reaktiver Sauerstoff-Spezies
T-Fraktion	thoraxgängige Fraktion
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TRGS	technischen Richtlinie für Gefahrstoffe
TRK	Technische Richtkonzentration

10 Erklärung

„Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe oder Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nichtveröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten sowie ethische, datenschutzrechtliche und tierschutzrechtliche Grundsätze befolgt. Ich versichere, dass Dritte von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen, und dass die vorgelegte Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zweck einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt wurde.

Alles aus anderen Quellen und von anderen Personen übernommene Material, das in der Arbeit verwendet wurde oder auf das direkt Bezug genommen wird, wurde als solches kenntlich gemacht. Insbesondere wurden alle Personen genannt, die direkt und indirekt an der Entstehung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren. Mit der Überprüfung meiner Arbeit durch eine Plagiatserkennungssoftware bzw. ein internetbasiertes Softwareprogramm erkläre ich mich einverstanden.“

11 Danksagung

Im Verlauf der Erstellung meiner Dissertation habe ich gelernt, dass dies ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht zu realisieren ist.

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Betreuer, Herrn PD Dr. Dr. Dirk Walter, für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen bedanken. Er hat mich mit viel Geduld betreut. Unter seiner Anleitung war es mir möglich, wissenschaftliches Arbeiten zu erlernen.

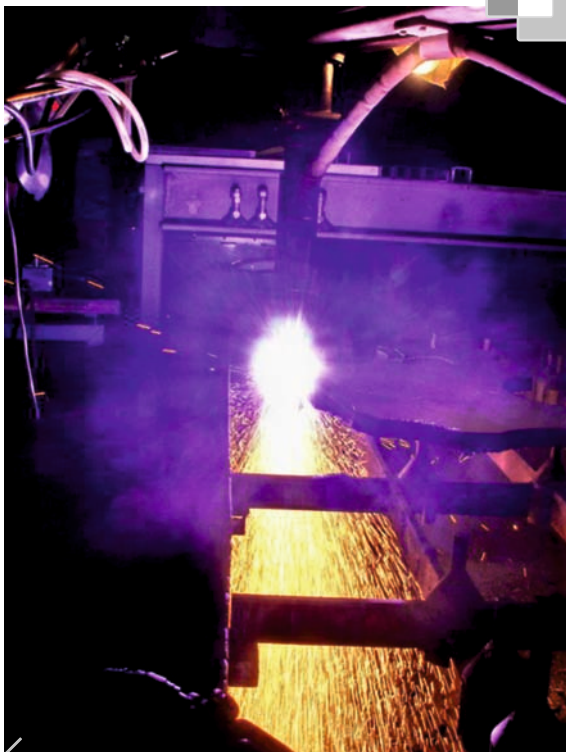
Herrn Dipl.-Ing. Bernd Brückel gilt mein besonderer Dank für die tatkräftige Unterstützung bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Herrn Dipl.-Ing. Rolf Arhelger gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Erstellung von Graphiken und Abbildungen.

Für das angenehme Arbeitsklima am Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Joachim Schneider habe ich ferner allen Mitarbeitern zu danken.

Mit großer Dankbarkeit denke ich hier auch an meine Eltern, die mir immer bedingungslos zur Seite standen, mir das Studium der Medizin erst ermöglichten und somit großen Anteil an dieser Arbeit haben.

Mein Frau Maria hat mich immer wieder motiviert, beraten und unterstützt. Vielen Dank hierfür!

Zuletzt möchte ich mich noch bei allen Freunden bedanken, die immer zur Unterstützung für mich da waren, insbesondere bei Anne Hooboty Fard, Paula und Martin Strohbach sowie Dr. Nils Holinski für sehr hilfreiche Anregungen und die Durchsicht der Dissertation.



édition scientifique
VVB LAUFERSWEILER VERLAG

VVB LAUFERSWEILER VERLAG
STAUFENBERGRING 15
D-35396 GIESSEN

Tel: 0641-5599888 Fax: -5599890
redaktion@doktorverlag.de
www.doktorverlag.de

ISBN: 978-3-8359-6415-0



9 783835 196415 0