

Probenahme und analytische Bestimmung von granulären biobeständigen Stäuben (GBS)

M. Mattenklott, C. Möhlmann

Zusammenfassung Die Kontrolle des neuen Grenzwertes der MAK-Kommission für granuläre biobeständige Stäube ohne wesentliche bekannte spezifische Toxizität (GBS) geschieht durch Erfassung der A-Staub-Fraktion. Dieser Beitrag stellt die etablierten Probenahmeverfahren zur A-Staub-Bestimmung und das Analysenverfahren (Wägung) vor. In Anbetracht der im Vergleich zum Grenzwert von $0,3 \text{ mg/m}^3$ hohen Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenzen der direkten Staubkonzentrationsbestimmung werden die Grenzen der Möglichkeiten bei Kontrollmessungen zur Überprüfung der Einhaltung des Grenzwertes aufgezeigt. Bei Einsatz direkt anzeigender Messgeräte ist eine Kalibrierung erforderlich. Hier müssen Praxistests zeigen, inwieweit diese Geräte zur Bestimmung niedriger Konzentrationen bei Arbeitsplatzmessungen geeignet sind und die Anforderungen an Messverfahren gemäß DIN EN 482 erfüllen.

Sampling and quantitative analysis of granular biopersistent particles (GBP)

Abstract The MAK Commission's new limit value for granular biopersistent particles lacking relevant specific toxicity is controlled by analysing the respirable dust fraction. This article presents the established sampling methods for the quantification of respirable dust and the analysis method (weighing). Since the limits of quantification and detection for the direct determination of dust concentration are high compared to the limit value of 0.3 mg/m^3 , the scope for measurements to check compliance with the limit value is limited. If direct reading instruments are used, calibration is necessary. Field tests have to show to what extent these instruments are suitable for quantifying low concentrations in workplace measurements and satisfy the requirements of measuring methods given in DIN EN 482.

1 Probenahme

1.1 Sammelnde Probenahmeverfahren

Seit 1973 sind der einatembare Gesamtstaub und der alveolengängige Feinstaub in der MAK-Liste geführt. Um eine messtechnische Umsetzung zu gewährleisten, wurden einige Probenahmegeräte entwickelt. Gerade mit einem ortsfesten Einsatz sind Geräte mit hohen Volumenströmen nutzbar, sodass ausreichend Staubmasse für eine nachfolgende Analyse gesammelt werden kann. Hier wäre z. B. das von Coenen und Mitarbeitern entwickelte System Gravikon VC 25 zu nennen, das in den Varianten F und I für die Messung des alveolengängigen Staubs einsetzbar ist [1 bis 3] (Bild 1). Das Grundgerät wird mit unterschiedlichen Ansaugköpfen bei einem Volumenstrom von $22,5 \text{ m}^3/\text{h}$ betrieben und der Staub in einer Filterkassette gesammelt. Durch den hohen Volumenstrom ergeben sich niedrige Nachweisgrenzen für die

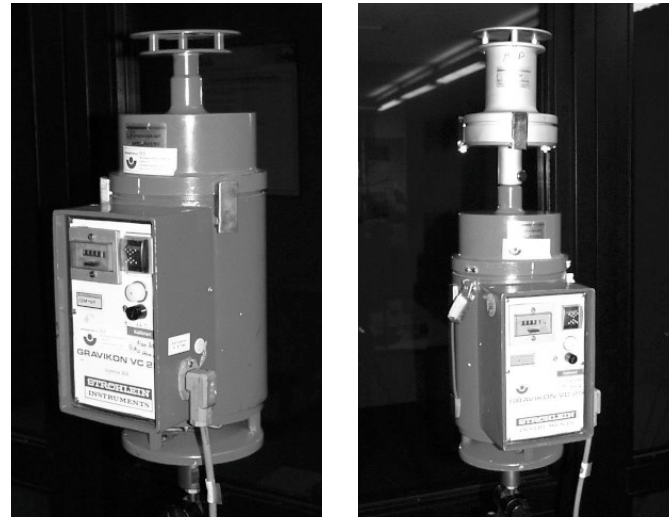


Bild 1. Gravikon VC 25 in den Varianten F (links) und I (rechts).

Staubkonzentrationen: bei 2 h Probenahme $0,18 \text{ mg/m}^3$, bei 8 h $0,044 \text{ mg/m}^3$. Die Auswertung der Filter geschieht in der Regel durch Betastrahlenabsorption.

Zusätzlich stehen die Systeme MPG II (Bild 2a) und das Gravikon PM 4 F (Bild 2b) für den mobilen Messeinsatz zur Verfügung. Der alveolengängige Staub wird beim MPG II über einen horizontalen Sedimentationsabscheider und beim PM 4 F über einen Zyklon selektiert [4]. Sie werden mit einem Volumenstrom von $2,8$ zw. $4 \text{ m}^3/\text{h}$ betrieben, der von einer getrennten mobilen Pumpeneinheit vorgehalten wird. Da niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden (siehe Abschn. 2.1), sind die stationären Messgeräte somit prinzipiell geeignet, die Einhaltung des zukünftigen GBS-Grenzwertes (GBS, Granuläre biobeständige Stäube ohne wesentliche bekannte spezifische Toxizität) zu kontrollieren. Allerdings eignen sich die Geräte nur bedingt für personenbezogene Messungen.

Neben der ortsfesten Messung wird die Exposition gegenüber Gefahrstoffen vorzugsweise direkt personenbezogen gemessen. Hier steht mittlerweile eine ganze Reihe von Probenahmeköpfen und Pumpen im sog. Personengetragenen Gefahrstoff-Probenahmesystem – PGP zur Verfügung, um Stäube, Gase und Fasern zu messen [3]. Aufgrund der kleinen Bauweise sind sie gut an der Person zu tragen und werden für die Messung der A-Staub-Fraktion mit Volumenströmen von 2 und 10 l/min betrieben (Bild 3). Die dazugehörigen Filterkassetten sind leicht zu handhaben und für den Versand geeignet.

Die A-Staub-Fraktion wurde im Jahr 1993 in der Norm DIN EN 481 „Arbeitsplatzatmosphäre: Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel“ im Jahr 1993 [6] beschrieben. Staubprobenahmegeräte sollen sich mit ihrer Erfassungscharakteristik an den drei Staubfraktionen einatembar, thorakal und alveolengängig orientieren. Anhang B des technischen Berichtes

Dr. rer. nat. Markus Mattenklott,
Dipl.-Phys. Carsten Möhlmann,

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

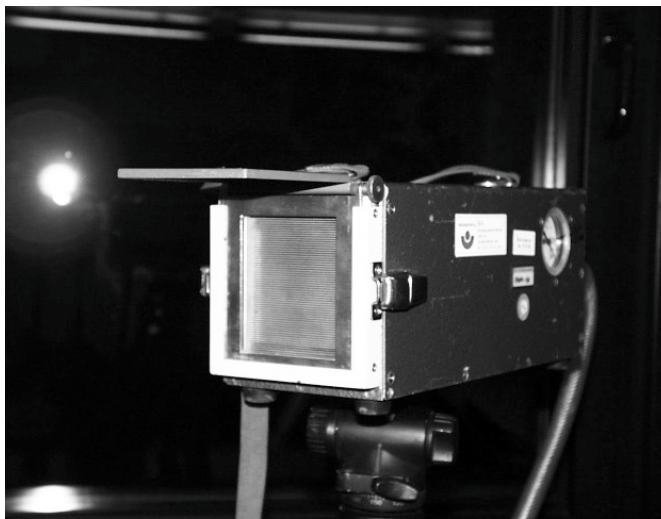


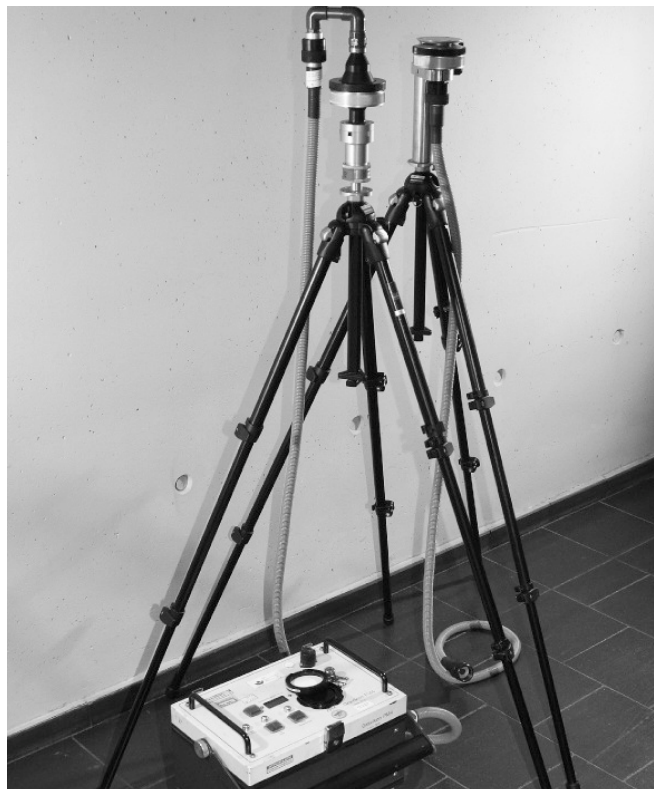
Bild 2. Probenahmegeräte MPG II (a) und PM 4 (b) in den Varianten F (links) und G (rechts).

CEN/TR 15250 „Workplace Atmospheres – Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions“ [7] nennt neben Empfehlungen zur Verwendung von Probenahmegegeräten für die Bestimmung der Exposition gegenüber Staub auch Beispiele für geeignete Probenahmegegeräten, die in Europa Verwendung finden. Im internationalen Bereich bietet auch das ACGIH-Handbuch [8] einen guten Überblick über die vielfältigen Messmethoden und -strategien zur Ermittlung der Exposition an Arbeitsplätzen.

1.2 Direkt anzeigende Verfahren

Neben den sammelnden Verfahren existieren mittlerweile auch direkt anzeigende Mess- und Probenahmeverfahren. Sie zeigen die Staubkonzentrationen direkt an und können auch den zeitlichen Verlauf wiedergeben, sodass sich hiermit eine bessere Kontrolle der Arbeitsvorgänge ergibt. Gerade im Hinblick auf das Erkennen von Arbeitsschritten, in denen viel Staub in die Luft gelangt, können solche Geräte wertvolle Hinweise liefern. Technische Gerätebeschreibungen finden sich z. B. in der Richtlinie VDI 3867 Blatt 4 für optische Aerosolspektrometer [9]. Die Anwendung direkt anzeigender Geräte an Arbeitsplätzen behandeln noch zu veröffentlichende Dokumente der Serie DIN SPEC 16013 „Exposition am Arbeitsplatz – Leitfaden für die Anwendung direkt anzeigender Geräte zur Überwachung von Aerosolen“ [10]. In drei Teilen beschreiben sie neben der Auswahl solcher Messgeräte mit verschiedenen physikalischen Messprinzipien die Anwendung von optischen Partikelzählern und Fotometern. Zusätzlich bieten sie Angaben zu derzeit kommerziell erhältlichen Geräten.

Bei optischen Partikelzählern werden Streulichtsignale jedes einzelnen Partikels gemessen und ausgewertet, sodass eine Größenzuordnung vorgenommen wird. Die Messbereiche reichen von ca. 0,5 bis ca. 30 µm Partikeldurchmesser; somit ist die alveolengängige Fraktion gut bestimmbar. Das Ansprechverhalten der optischen Partikelzähler ist nicht direkt proportional zur Masse und hängt von Partikelgröße, Form und optischem Brechungsindex ab. Für die Bestimmung der Massenkonzentration ist eine Kalibrierung und parallele Messung mit zusätzlichen Probenahmegegeräten notwendig.



Fotometer messen ein Streulichtsignal von einer größeren Anzahl von Partikeln, die durch das Detektionsvolumen fliegen. Das Streulichtsignal ist insbesondere von der Größe und den optischen Eigenschaften der Partikel abhängig, es hat bei den heute verfügbaren Geräten ein Maximum zwischen ca. 1 und 2 µm Partikeldurchmesser. Die Bestimmung der alveolengängigen Fraktion ist gut realisierbar, insbesondere mit vorgeschalteten Abscheidern für größere Partikel. Eine genaue Bestimmung der Massenkonzentration erfordert ebenso eine Kalibrierung.

Direkt anzeigende Messgeräte sind für Konzentrationen von wenigen µg/m³ bis zu einigen Hundert mg/m³ verfügbar. Erfahrungen zum Einsatz solcher Geräte liegen vielfach in der Umweltmesstechnik vor, sodass Konzentrationsbereiche unterhalb von 1 mg/m³ gut erfasst werden können. Für den Einsatz an Arbeitsplätzen und insbesondere zur Expositionsbestimmung an Personen müssen weitergehende Erfahrungen

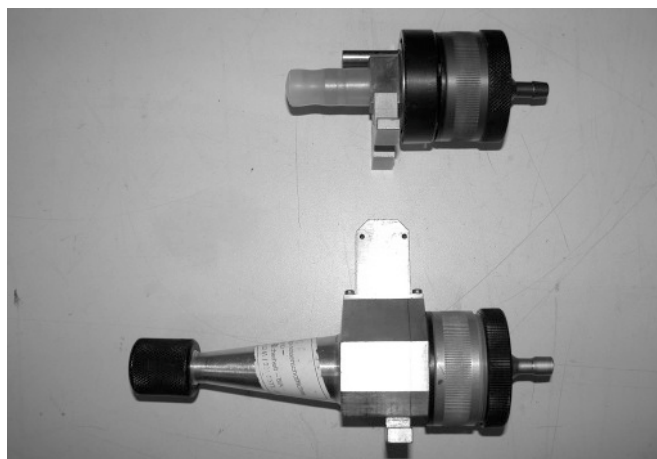


Bild 3. Personengetragenes Gefahrstoff-Probenahmesystem, unten: PGP-FSP-10, oben: PGP-FSP-2.

gen gesammelt werden. Weniger schwierig ist die Nutzung der Daten zur Bestimmung von Partikelquellen, von Staub emittierenden Arbeitsschritten (z. B. zusammen mit Video-beobachtungsverfahren), zur Bewertung von Absaug- und Lüftungseinrichtungen oder zur Überwachung bestimmter Belastungsniveaus mit Alarmgeber. Teilweise enthalten direkt anzeigende Messgeräte einen zusätzlichen Filter zur Abscheidung der Aerosole, sodass eine nachfolgende Analyse möglich ist.

2 Bestimmung der Staubmassenkonzentration

Im Hinblick auf die Kontrolle der Einhaltung des GBS-Grenzwertes ist neben der Diskussion verfügbarer Probenahmeverfahren die Frage nach geeigneten Analyseverfahren für die Bestimmung vergleichsweise geringer Staubkonzentrationen zu stellen. Als Standardverfahren für die direkte Bestimmung ist hier nur die Wägung zu nennen. International sind die Verfahrensparameter der Wägung in DIN ISO 15767 [5] beschrieben, national ist eine detaillierte Darstellung aller relevanten Aspekte der Wägung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) erfolgt [11]. Auf die Bestimmung der Staubmassenkonzentration mittels Betastrahlenabsorption (angewendet nur beim stationären Probenahmesystem VC 25F, Volumenstrom 22,5 m³/h) soll hier nicht näher eingegangen werden. Die Nachweisgrenzen indirekter Bestimmungsverfahren wurden bereits im Abschnitt 1.2 angegeben.

2.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Üblicherweise wird bei Gefahrstoffmessungen die Bestimmungsgrenze ausgewiesen, wenn der gesuchte Stoff in einer Probe nicht nachgewiesen bzw. nicht mit ausreichender statistischer Sicherheit quantitativ bestimmt werden kann. Da die Bestimmungsgrenzen der Staubmassenbestimmung mit personengetragenen Probenahmegeräten bereits in den vergangenen Jahren nicht niedrig genug waren, um bei Arbeitsplatzmessungen die Einhaltung des Grenzwertes entsprechend den Vorgaben der TRGS 402 [12] und

DIN EN 482 [15] feststellen zu können, enthält die Norm DIN ISO 15767 [5] eine Sonderregelung. Diese Regelung erlaubt, bereits Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze auszuweisen.

Tabelle 1 stellt die Ausweisung von Messergebnissen gemäß DIN ISO 15767 dar. Es ist aber deutlich darauf hinzuweisen, dass Ergebnisse zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze mit einer großen Unsicherheit behaftet sind. Mit Blick auf diese Regelung zeigt sich die Notwendigkeit, im jeweiligen Analysenlabor die Nachweisgrenze unter realistischen Bedingungen unter Beachtung aller Einflussgrößen der Probenahme, des Transports und der Handhabung der Probe im Labor und eher zur sicheren Seite hin zu ermitteln. Je nach Vorgehensweise und den Rahmenbedingungen der Probenahme und Wägung zeigt die Nachweisgrenze eine gewisse Variabilität [11]. Die niedrigsten Nachweisgrenzen lassen sich erreichen, wenn die Probenahmefilter ohne Versand und besondere Verpackung direkt zwischen Labor und Probenahmeort schonend transportiert werden können und Lagerzeiten vermieden werden, z. B. durch ein innerbetriebliches Labor. Dies ist aus Kosten- und Effizienzgründen zumeist jedoch nicht möglich. Die Regel ist, dass Probenahmefilter – in speziellen Kassetten verpackt – per Post oder Paketdienst vom und zum Labor verschickt werden. Die mechanische Belastung der Filter durch Verpackung und Transport führt zu höheren Nachweisgrenzen, von denen bei den folgenden Betrachtungen ausgegangen wird.

Tabelle 2 zeigt die typischen relativen Nachweisgrenzen, die man mit üblichen Probenahmesystemen bei 2- bzw. 8-stündiger Probenahme sowie bei 15-minütigen Kurzzeitmessungen erreichen kann. Mit Bezug auf den Grenzwert der MAK-Kommission in Höhe von 0,5 mg/m³ für GBS zeigen die Zahlen, dass trotz des Ausweichens auf die Nachweisgrenze die Vorgaben der DIN EN 482 für Verfahren zur Überprüfung der Einhaltung von Grenzwerten kaum zu erfüllen sind. Die Norm fordert, dass der Messbereich des Verfahrens mindestens die Konzentrationen von einem Zehntel bis zum Zweifachen des Grenzwertes abdeckt (bei Kurzzeitmessungen: Messbereich vom Halben bis zum Zweifachen des Grenzwertes).

Tabelle 3 gibt an, welche Mindestmessdauern nötig sind, um diese Vorgaben bei Arbeitsplatzmessungen zu erfüllen. Es ist bekannt, dass Stäube am Arbeitsplatz zumeist eine Dichte von etwa 2 g/cm³ oder darüber aufweisen. Bei einer Staubdichte von 2 g/cm³ beträgt der Grenzwert für GBS 0,6 mg/m³. Ein Zehntel dieses Wertes lässt sich mit ortsfesten Probenahmegeräten bei Messdauern von 2,5 bis etwa 4 h nachweisen. Von den personengetragenen Geräten kann nur das System FSP als geeignet betrachtet werden. Die

Mindestprobenahmedauer liegt dann jedoch bei 8,3 h und damit weit über den üblichen Dauern von 2 bis 4 h. In der Praxis sind Messdauern von 8 h nur selten zu erreichen. Die Anforderung an den Messbereich für 15-minütige Kurzzeitmessungen würde bei den per-

Tabelle 1. Ausweisung von Staubmassenkonzentrationen gemäß DIN ISO 15767 [5].

NWG: Nachweisgrenze; BG: Bestimmungsgrenze

Ergebnis der Analyse	Darstellung im Bericht
< NWG	Ausgewiesen wird die NWG (z. B. bei NWG 0,3 mg/m ³ : < 0,3 mg/m ³)
≥ NWG, < BG	Messwert wird als quantitatives Ergebnis ausgewiesen, mit dem Hinweis, dass es zwischen NWG und BG liegt (z. B.: 0,45 mg/m ³ , Messwert liegt zwischen NWG und BG)
≥ BG	Ergebnis wird ausgewiesen (z. B. bei BG 1,0 mg/m ³ : 1,5 mg/m ³)

Tabelle 2. Relative Nachweisgrenzen der Staubkonzentrationsbestimmung für verschiedene Probenahmesysteme und -dauern; Werte für Proben ortsfester und stationärer Probenahmesysteme, die verpackt und versandt werden, nach [11].

Probenahmesystem	Volumenstrom in m ³ /h	Absolute Nachweisgrenze in mg	Relative Nachweisgrenze in mg/m ³ bei Probenahmedauer		
			15 min	2 h	8 h
PM 4 F	4	0,6	0,60	0,075	0,019
MPG II	2,8	0,6	0,86	0,11	0,027
FSP-BIA	0,12	0,3	10,0	1,25	0,31
FSP-10	0,6	0,3	2,00	0,25	0,063
Respicon	0,19	0,3	7,52	0,94	0,24

Tabelle 3. Mindestprobenahmedauer bei Arbeitsplatzmessungen zur Erfüllung der Anforderung des Abschnitts 5.3.4 (Messbereich) der DIN EN 482 [13] für Stäube der Dichte von 1 mg/cm³ (oben) und 2 mg/cm³ (unten).

Probenahmesystem	Staub der Dichte 1 g/cm ³ : Mindestprobenahmedauer bei	
	Langzeitmessung in Stunden (0,03 mg/m ³ nachweisbar)	Kurzzeitmessung in Minuten (1,2 mg/m ³ nachweisbar)
PM 4 F	5,0	8
MPG II	7,1	11
FSP-BIA	83,3	125
FSP-10	16,7	25
Respicon	62,6	34

Probenahmesystem	Staub der Dichte 2 g/cm ³ : Mindestprobenahmedauer bei	
	Langzeitmessung in Stunden (0,06 mg/m ³ nachweisbar)	Kurzzeitmessung in Minuten (2,4 mg/m ³ nachweisbar)
PM 4 F	2,5	4
MPG II	3,6	5
FSP-BIA	41,7	63
FSP-10	8,3	13
Respicon	31,3	47

sonengetragenen Geräten nur vom System FSP-10 erfüllt werden.

2.2 Ultrafeine Partikel und Nanopartikel

Die oben beschriebenen Probenahmesysteme erfassen mit der A-Staub-Fraktion auch den Partikelanteil der ultrafeinen Fraktion quantitativ. Eine Abtrennung oder Vorabscheidung dieser Fraktion ist nicht möglich. In den meisten Fällen ist der Massenanteil der ultrafeinen Fraktion unbedeutend, in

bislang nur Konventionsmessverfahren [14]. Das in [15] beschriebene Verfahren wurde erfolgreich an beaufschlagten Filtern des Probenahmesystems PM 4 F erprobt. Um einen Anteil von mindestens 10 % löslicher Bestandteile im Staub feststellen zu können, ist eine Staubmasse von mindestens 30 mg erforderlich. Bei einer Staubkonzentration von 0,5 mg/m³ müsste die Probenahmedauer 25 h betragen, um die für die Untersuchung notwendige Staubmasse zu erhalten.

bestimmten Arbeitsbereichen können ultrafeine Partikel jedoch auch überwiegen (z. B. Rauche bei Verbrennungs- oder Schmelzprozessen).

2.3 Lösliche Bestandteile

Lösliche Stäube sind von den GBS ausgenommen, werden jedoch bei der A-Staub-Probenahme ebenfalls erfasst. Was unter löslichen Staubbestandteilen zu verstehen ist, ist nicht eindeutig definiert. Zur Bestimmung des löslichen Anteils von Stäuben bestehen

Literatur

- [1] Coenen, W.: Feinstaubmessung mit dem VC 25. Neuere Untersuchungen und praktische Erfahrungen. Staub – Reinhalt. Luft 35 (1975) Nr. 12, S. 452-458.
- [2] Coenen, W.: Beschreibung der Erfassungs- und Durchgangsfunktion von Partikeln bei der Atmung – messtechnische Realisierung. Staub – Reinhalt. Luft 41 (1981) Nr. 12, S. 472-479.
- [3] IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Kennzahlen 3005 bis 3200. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989.
- [4] Dahmann, D.; Hartfiel, G.-D.; Jackisch, J.: Intercomparison and performance of stationary aerosol samplers. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 61 (2001) Nr. 5, S. 201-206.
- [5] DIN ISO 15767: Arbeitsplatzatmosphäre – Kontrolle und Charakterisierung der Fehler beim Wägen gesammelter Aerosole. Ausg. 10/2010. Berlin: Beuth 2010.
- [6] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre: Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikeln. Ausg. 9/1993. Berlin: Beuth 1993.
- [7] CEN/TR 15230: Arbeitsplatzatmosphäre – Leitfaden zur Probenahme der einatembaren, thorakalen und alveolengängigen Aerosolfraktion. Ausg. 11/2005. Berlin: Beuth 2005.
- [8] Cohen, B. S.; Hering, S. V. (Hrsg.): Air Sampling Instruments. 9. Aufl. Hrsg.: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Cincinnati, Ohio, 2001.
- [9] VDI 3867 Blatt 4: Messen von Partikeln in der Außenluft – Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung von Aerosolen – Optisches Aerosolspektrometer. Berlin: Beuth 2011.
- [10] DIN SPEC 16013: Exposition am Arbeitsplatz – Leitfaden für die Anwendung direkt anzeigender Geräte zur Überwachung von Aerosolen. Berlin: Beuth (zu veröffentlichen).
- [11] Hebesch, R.; Fricke, H.-H.; Hahn, J.-U.; Lahaniatis, M.; Maschmeier, C. P.; Mattenklott, M.: Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): Luftanalysen; Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Bd. 1. 14. Lfg. 2005. Weinheim: Wiley-VCH – Losebl.-Ausg.
- [12] Technische Regel für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS) 402. Ausg. 2/2010. GMBL (2010) Nr. 12, S. 231-253; zul. geänd. GMBL (2011) Nr. 9, S. 175.
- [13] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe (10/2006). Berlin: Beuth 2006.
- [14] Fricke, H.-H.; Mattenklott, M.: Die Bedeutung der Löslichkeit von Partikeln. Festlegungen und Konventionen. Kennzahl 0412/7. 32. Lfg. IV/04. In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989.
- [15] Mattenklott, M.: Konventionsverfahren zur Bestimmung des löslichen Anteils von Stäuben aus Arbeitsbereichen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 65 (2005) Nr. 6, S. 251-255.