

Hartmetallarbeitsplätze: Exposition und Bewertung

F. Bochmann, S. Gabriel, J. U. Hahn, A. Hartwig, V. Mittenzwei, M. Rocker

Zusammenfassung Hartmetalle sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wie hohe Härte und Verschleißfestigkeit ein wichtiger Werkstoff und werden heute vielseitig verwendet. Es gibt Hinweise auf eine Gesundheitsgefährdung durch Hartmetallaerosole für den Menschen. Eine entsprechende Einstufung von Hartmetallen als Gefahrstoff wird derzeit diskutiert. Dabei muss insbesondere geklärt werden, wie das krebserzeugende Risiko zu ermitteln und zu bewerten ist. Um eine Übersicht zu diesem komplexen Thema zu erhalten, werden hier die vermutete gesundheitliche Wirkung auf den Menschen, die Mess- und Analysenverfahren, die Exposition an Arbeitsplätzen und der Stand der Technik dargestellt.

Hard metals at workplaces: Exposure and evaluation

Abstract Hard metals are an important material due to their specific properties, such as high degree of hardness and resistance to abrasive wear, and they are in wide use today. There are indications that hard metal aerosols can endanger human health. Discussions are ongoing as to how to categorize hard metals as hazardous as a result. This categorization will require deciding in particular how to determine and evaluate the carcinogenic risks. In order to obtain an overview of this complex subject, this paper explores the presumed health effects on humans, the measurement and analysis procedures, exposure levels at workplaces, and the current state of the art.

1 Einleitung

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) teilte im Sommer 2004 mit, dass aufgrund epidemiologischer Evidenzen die einatembare Fraktion von Hartmetallaerosolen als krebserzeugend beim Menschen anzunehmen ist (Kategorie 1) [1]:

Hartmetall, Wolframcarbid- und Cobalt-haltig (einatembare Fraktion)

Neuaufnahme Krebs erzeugend Kategorie 1
Keimzellmutagen Kategorie 3A
Zusatzbezeichnung Sah
Zusatzbezeichnung H

Ein Positionspapier mit epidemiologischer Begründung ist avisiert, aber bislang nicht erschienen. Der Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) prüft die DFG-Einstufung nach EG-Kriterien (Anhang VI der Einstufungs-Richtlinie 67/548/EWG) im

Dr. Frank Bochmann, Stefan Gabriel, Dr. Jens-Uwe Hahn,

BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin.

Prof. Dr. Andrea Hartwig,

Vorsitzende der DFG-Senatskommission, Technische Universität Berlin.

Volker Mittenzwei,

KENAMETAL Produktions Services GmbH, Fürth.

Dipl.-Chem. Michael Rocker,

Berufsgenossenschaft Metall Nord Süd, Mainz.

Hinblick auf eine Übernahme in die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 905/906 [2; 3]. Diese Bewertung ist gegenwärtig noch nicht erfolgt.

Die Veröffentlichung hat bei Unfallversicherungsträgern (UVT), Herstellern und Anwendern von Hartmetallen gleichermaßen zu Unsicherheiten geführt. Es sind die Fragen zu beantworten, wie der aktuelle epidemiologische Wissensstand zusammenzufassen ist und wie ein Arbeitsbereich beschaffen sein muss, damit kein oder nur ein akzeptables oder tolerables Risiko für eine Krebserkrankung besteht. Die UVT haben dazu in Kooperation mit der DFG einen interdisziplinären Arbeitskreis (AK) mit Anwendern und Herstellern, der Wissenschaft und Arbeitsschützern eingesetzt, der bei der Bewertung der epidemiologischen Erkenntnisse unterstützend tätig werden und den Stand der Technik durch ein umfangreiches Messprogramm definieren soll.

Gemäß dem aktuellen Grundsatz, dass die Beschreibung und Kategorisierung von Arbeitsplätzen Vorrang vor einem Grenzwert haben soll, ist es das Ziel des AK, BG/BGIA-Empfehlungen [4] zu erstellen, in der fortschrittliche Verfahren und dort vorhandene Expositionen beschrieben werden, und, falls die Datenlage ausreicht, auch ein „Verfahrens- und stoffspezifisches Kriterium“ nach TRGS 420 [5] zu formulieren.

Der aktuelle Stand der Erkenntnisse und Tätigkeiten wird in diesem Artikel zusammengefasst.

2 Hartmetallherstellung und Bearbeitung

Hartmetall wird heute für eine Vielzahl von industriellen Anwendungen verwendet. Die zwei großen Anwendungsbereiche sind die Verschleißteilindustrie und die Herstellung von Werkzeugen für die mechanische Bearbeitung von Metallen und anderen Werkstoffen. Als Hartmetalle bezeichnet man Metallgemische, die in der Hauptsache aus Wolframcarbid als Hartstoff und Cobalt als Bindemetall bestehen. Daneben gibt es eine Vielzahl von Varianten mit weiteren Carbiden (z. B. TiC, TaC, NbC, VC) und zusätzlichen oder anderen Bindemetallen (z. B. Fe, Ni, Cr, Cu).

2.1 Prinzip der Hartmetallherstellung

Die Hartmetallherstellung erfordert im Wesentlichen folgende Arbeitsschritte:

- Zusammenstellung der Pulvermischung,
- Mahlen und Mischen,
- z. T. Granulieren,
- Erzeugen einer Grünform,
- z. T. mechanische Bearbeitung der Grünform,
- Sintern der Grünform,
- mechanische Bearbeitung zum fertigen Produkt.

Bei der Erzeugung und Verarbeitung von Metallpulvern entstehen prozessbedingt Staubexpositionen, die durch entsprechende Raumluftfilteranlagen, lokale Absauganlagen und durch den Einsatz von Persönlicher Schutzausrüstung (PSA) auf einem möglichst niedrigen Niveau begrenzt werden. Durch den technischen Fortschritt in den vergangenen Jahren sowohl in der Absaugtechnik als auch bei den technischen Anlagen ist die Exposition der Mitarbeiter deutlich

gesunken. Einzelne Prozessschritte, wie das Umfüllen oder auch die Wartung und Reinigung von Filteranlagen und Maschinen, können zeitlich begrenzte höhere Metallstaubkonzentrationen hervorrufen.

2.2 Stand der Technik

Der gegenwärtige Stand der Technik für die einzelnen Bearbeitungsschritte kann wie folgt beschrieben werden.

2.2.1 Zusammenstellung der Pulvermischung

Die Zusammenstellung der Pulvermischung ist eine überwiegend manuelle Tätigkeit, bei der die entsprechend der Rezeptur vorgegebenen Materialmengen aus Fässern entnommen und in einen Mahl- und Mischbehälter gegeben werden. Dazu kommen verschiedene Additive, Presshilfsmittel und ggf. Lösungsmittel zur Herstellung eines rieselfähigen Granulats.

Die Mischbereiche sind mit Staubabsaugeinrichtungen im Raum, aber auch an den Mischbehältern versehen, um eine Staubentstehung frühzeitig zu vermeiden. In diesem Bereich werden auch PSA wie Atemschutzmasken und Handschuhe getragen, um einen Hautkontakt und das Einatmen von Metallstäuben sicher zu verhindern.

2.2.2 Mahlen und Mischen

Das Mahlen und Mischen erfolgt in geschlossenen Behältern; nur deren Befüllen und Entleeren können eine Exposition der Mitarbeiter verursachen. Bei diesen Tätigkeiten werden auch Staubabsauggeräte und PSA verwendet.

2.2.3 Granulieren

Zur automatischen Befüllung von hydraulischen und mechanischen Pressen wird ein rieselfähiges Pulvergranulat benötigt. Dies wird aus den gemischten Metallpulvern unter Einsatz eines Lösungsmittels, z. B. Wasser, Aceton, Hexan oder Heptan, hergestellt. Die Erzeugung des Granulats geschieht durch Trocknung in einem geschlossenen Sprühturm in einer heißen Schutzgasatmosphäre. Die Entnahme des fertigen Granulats erfolgt über Schleusen. Eine Exposition der Mitarbeiter tritt bei der Befüllung im Batch-Betrieb und bei der kontinuierlichen Entnahme am Boden des Sprühturms vor dem Abfüllen in Transport- oder Füllbehältnisse für das Verpressen auf. Zum Schutz der Mitarbeiter kommen hier Punktabsaugungen und Staubschutzmasken zum Einsatz.

2.2.4 Erzeugung einer Grünform

Die fertigen Pulvermischungen oder Granulate werden durch mechanische oder hydraulische Pressen, durch Extrudieren von Knetmassen oder durch hydrostatisches Verpressen zu einer sogenannten „Grünform“ kompaktiert. Eine Exposition der Mitarbeiter bei diesem Prozessschritt entsteht im Wesentlichen bei der Befüllung der meist automatischen Pressenvorratsbehälter oder beim Einfüllen der Pulvermischungen in die hydrostatischen Pressformteile.

2.2.5 Mechanische Bearbeitung der Grünform

Die Grünform kann leicht mechanisch bearbeitet werden, um vor dem Sintern in die gewünschte Form gebracht zu werden. Bei der mechanischen Bearbeitung der Grünform kann eine hohe Staubbelastung entstehen, die bei offenen Maschinen eine lokale Absaugung mit hohem Durchsatz

erfordert. Der Einsatz von modernen geschlossenen CNC-Bearbeitungsmaschinen reduziert die Staubexposition erheblich.

2.2.6 Sintern der Grünform

Nach der Erzeugung der sinterfertigen Rohteile (die Bandbreite reicht von Schneidkörpern zur Metallbearbeitung mit wenigen Gramm Gewicht bis zu großen Rollen für die Stahlindustrie mit über 100 kg Gewicht) werden diese in geschlossenen Sinterofenanlagen zu Halbfertig- oder Fertigteilen gesintert. Bei diesem Bearbeitungsschritt sind die Mitarbeiter nur beim Be- und Entladen der Öfen exponiert.

2.2.7 Mechanische Bearbeitung von Hartteilen

Nach dem Sintern werden die Halbfertigteile überwiegend durch Schleifen – entweder trocken oder unter Verwendung eines Kühlschmierstoffes wie z. B. Öl oder ein spezieller wasserlöslicher Kühlschmierstoff – in ihre endgültige Form gebracht. Bei der Hartbearbeitung erfolgt die Mitarbeiterexposition während des Schleifvorgangs insbesondere beim Trockenschleifen und bei offenen Maschinen. Mehr und mehr kommen geschlossene CNC-Maschinen zum Einsatz, die dazu beitragen, diese Exposition stark zu reduzieren. Durch Verwendung von speziell für die Hartmetallbearbeitung geeigneten wasserlöslichen Kühlschmierstoffen wird ebenfalls eine erheblich verminderte Exposition erreicht.

3 Hartmetallaerosole am Arbeitsplatz: Beurteilung, Gefährdungen und Schutzmaßnahmen

3.1 Begriffe und Gefährdungen

Die Bezeichnung „Hartmetall“ führt den Außenstehenden auf Glatteis. Es handelt sich um eine gesinterte Mischung einer „Hartphase“, dem Schneidstoff, und einem Bindemittel, in der Regel Cobalt. Die Zusammensetzung kann stark variieren (siehe Abschnitt 2).

Die diskutierte Gefährdung durch Einatmen der E-Staubfraktion tritt während der gesamten Bearbeitungskette auf, ist aber sehr stark vom jeweiligen Zustand und dem Verfahren abhängig. Am Anfang stehen die Herstellung und Mischung des Pulvers, dann folgen das Sintern und die endgültige Formgebung durch Schleifen, beim Anwender die Verwendung als Werkzeug und ggf. das Nachschleifen. Die Maschinen und Anlagen sind dabei sehr unterschiedlich beschaffen, daraus folgend ergeben sich sehr unterschiedliche Expositionen. Diese sollen im Rahmen eines Messprogramms quantifiziert werden (siehe Abschnitt 7).

3.2 Notwendige Aktivitäten

Das Arbeitsschutzgesetz [6] und die Gefahrstoffverordnung [7] fordern, eine Gefährdungsbeurteilung zu erstellen und erforderliche Schutzmaßnahmen umzusetzen. Für die Herstellung und Verwendung von Hartmetallwerkzeugen sollen deshalb aktuelle Erkenntnisse über den Stand der Technik definiert werden.

Eine Bewertung als krebserzeugend Kategorie 1 oder 2 hätte prinzipiell zur Folge, dass geprüft werden muss, inwieweit Tätigkeiten und Verfahren in geschlossenen Systemen durchgeführt werden können. Ist dies technisch nicht möglich, müssen andere technische Schutzmaßnahmen angewandt und schließlich PSA eingesetzt werden.

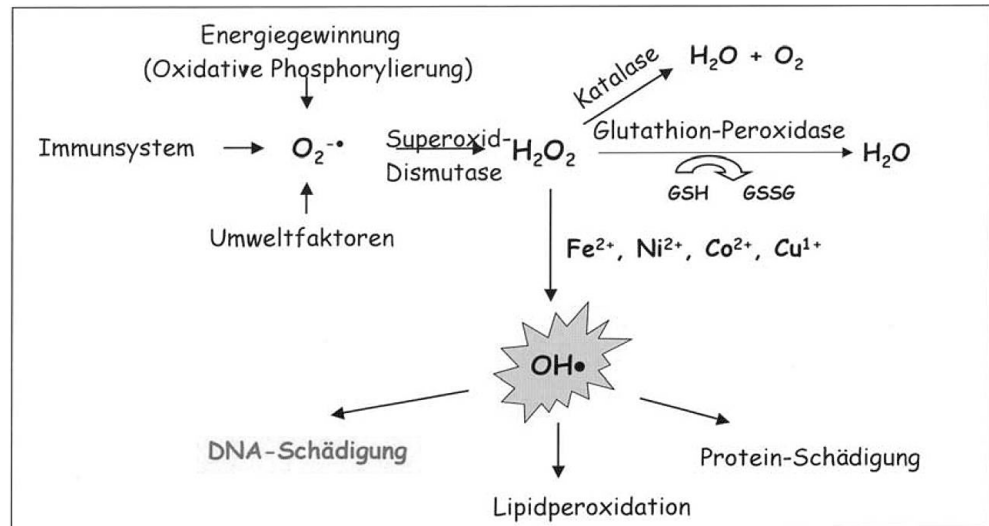


Bild 1. Zelluläre Antwort auf DNA-Schäden und ihre Beeinflussung durch kanzerogene Metallverbindungen.

4 Epidemiologischer Erkenntnisstand

Die bisherigen Diskussionen berücksichtigten vor allem die epidemiologischen Studien aus der französischen Hartmetallproduktion [8]. Weitere Veröffentlichungen aus der französischen Hartmetallproduktion stammen von *Lasfargues et al.* (1994) [9] und *Wild et al.* (2000) [10]. Auch aus Schweden liegt eine epidemiologische Studie vor [11]. Zusammenfassend zeigt sich in den Studienergebnissen kein einheitliches Bild bei Überhäufungen von Erkrankungen und unter Berücksichtigung der Confounder (weitere Expositionen). Weiterhin gibt es in diesen Studien kaum qualitative Expositionsermittlungen.

Bei allen Studien lagen neben den üblicherweise auftretenden Expositionen gegen Wolframcarbid und Cobalt weitere für Hartmetallarbeitsplätze typische Expositionen vor, d. h. die Kohorten wurden über den Arbeitsplatz oder die Tätigkeit definiert. Unklar bleibt, welche zusätzlichen Expositionen bestanden. Eine Übersichtsauswertung der Datenbank MEGA zeigt, dass folgende weitere Expositionen an Hartmetallarbeitsplätzen auftreten können: Nickel, Eisen, Chrom, Tantal, Niob, Titan, Molybdän, Vanadium, Kühlschmierstoffe und Lösungsmittel, überwiegend also Metalle. Der aus der Epidemiologie abzuleitende gesicherte Wissensstand lässt sich aktuell wie folgt zusammenfassen:

- Bei Beschäftigten an Hartmetallarbeitsplätzen können Überhäufungen von Erkrankungen auftreten.
- An Hartmetallarbeitsplätzen bestehen Expositionen gegen Wolframcarbid und Cobalt.
- An Hartmetallarbeitsplätzen bestehen Expositionen gegen weitere Gefahrstoffe.

Unklar ist allerdings, ob die teilweise beobachteten Überhäufungen von Erkrankungen bei Beschäftigten an Hartmetallarbeitsplätzen durch die Wolframcarbid- und Cobaltexpositionen verursacht werden, oder ob mögliche auftretende gesundheitliche Auswirkungen auf andere, ebenfalls an Hartmetallarbeitsplätzen auftretende Expositionen zurückzuführen sind.

Um Fragen zur Einstufung und Grenzwertsetzung weiter beantworten zu können, ist es notwendig, sowohl die Wirkungsweise der Metalle allgemein zu kennen als auch zur Bewertung der epidemiologischen Erkenntnisse die weiteren an Hartmetallarbeitsplätzen auftretenden Expositionen. Um mögliche Expositionen zu ermitteln, wird im Mess-

system der UV-Träger zur Gefährdungsermittlung – BGMG seit Anfang des Jahres 2007 das Messprogramm „Expositionen an Hartmetallarbeitsplätzen“ durchgeführt (siehe Abschnitt 7).

5 Postulierte Wirkungsmechanismen kanzerogener Metallverbindungen

Bei der Kanzerogenese von Metallverbindungen ist die direkte Wechselwirkung von Metallionen mit DNA-Bestandteilen von untergeordneter Bedeutung. Dennoch wurden für einige Metallverbindungen oxidative DNA-Schäden in zellulären Testsystemen nachgewiesen. Diese werden jedoch durch indirekte Mechanismen hervorgerufen. Beispiele sind die Katalyse von Reaktionen mit H_2O_2 durch Übergangsmetallionen und die Generierung von sehr reaktiven Hydroxylradikalen sowie die Inaktivierung von Schutzzyklen gegenüber reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) (Bild 1).

Darüber hinaus wurden für einige Metalle Veränderungen im DNA-Methylierungsmuster beobachtet, die zu veränderten Genexpressionsmustern führen können; besonders kritisch im Rahmen der Krebsentstehung ist in diesem Zusammenhang die Aktivierung von Wachstumsgenen (Onkogenen) oder die Inaktivierung von Tumorsuppressorgenen. Die meisten Ergebnisse liegen jedoch zur Beeinflussung von DNA-Reparatursystemen vor; hier haben Arbeiten der letzten Jahre erhebliche Fortschritte bezüglich der molekularen Angriffspunkte erbracht.

Die DNA wird permanent durch endogene Stoffwechselprozesse und durch eine Vielzahl von Umweltfaktoren geschädigt. Die Häufigkeit von Mutationen wird einerseits durch die Schädigung der DNA durch exogene und endogene Faktoren und andererseits durch die zelluläre Antwort auf diese DNA-Schäden bestimmt. Letztere umfasst zum einen DNA-Reparaturprozesse, die je nach Schadenstyp aktiviert werden. Zum anderen verfügt die Zelle auch über weitere Schutz- und Toleranzmechanismen. So bewirken DNA-Schäden zum Zeitpunkt der DNA-Replikation einen Zellzyklusarrest; Apoptose erlaubt die Elimination stark geschädigter Zellen aus dem Gewebsverband. Mutationen entstehen im Wesentlichen durch die Aktivierung von sogenannten „error prone“-DNA-Polymerasen, die in der Lage sind, am geschädigten DNA-Template zu polymerisieren und

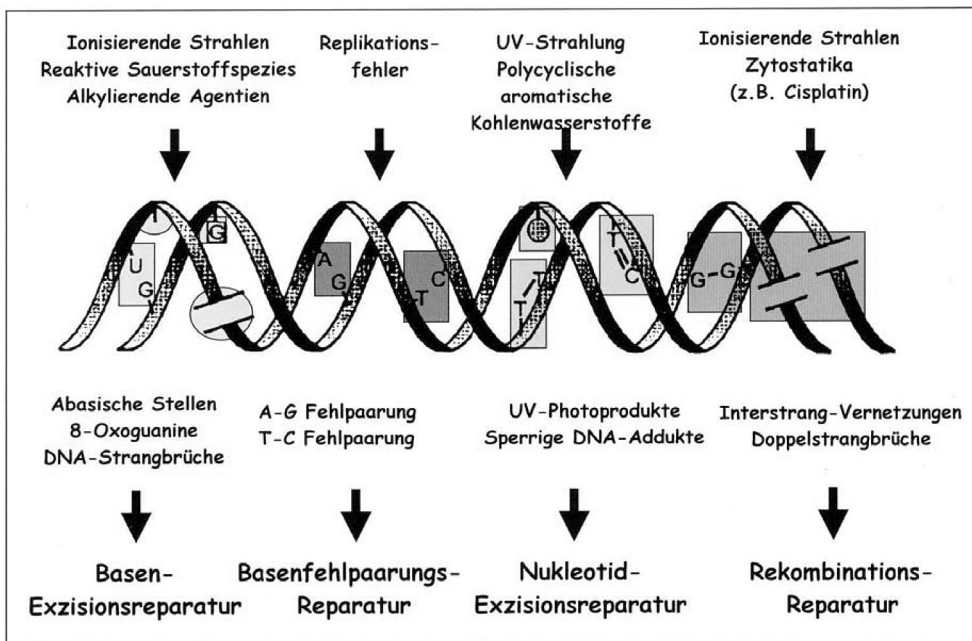


Bild 2. DNA-Reparatursysteme.

damit verbleibende DNA-Schäden in veränderte DNA-Basenpaarungen umzuwandeln. Somit hängt die Stabilität der DNA entscheidend von der Existenz eines komplexen Netzes an DNA-Reparatursystemen ab (Bild 2). Insbesondere die sogenannte Basenexzisionsreparatur (BER) und die Nucleotid-Exzisionsreparatur (NER), bei denen geschädigte Bausteine auf einem Strang der DNA herausgeschnitten und die nun fehlende Information von dem anderen intakten Strang wieder abgelesen werden kann, sind weitgehend fehlerfreie Prozesse. Der prinzipielle Ablauf umfasst die Schadenserkenkung, den Einschnitt am Schaden und das Ausschneiden des geschädigten DNA-Abschnitts, den Ersatz des ausgeschnittenen Bereichs durch Polymerisation und schließlich die Verknüpfung des neu synthetisierten DNA-Stückes mit dem ursprünglichen DNA-Strang. Die BER entfernt überwiegend solche DNA-Basenschäden, die durch endogene Prozesse wie beispielsweise die Generierung reaktiver Sauerstoffspezies hervorgerufen werden; hier erfolgt die Schadenserkenkung durch spezifische Enzyme, sogenannte Glycosylasen. Das Substratspektrum der NER ist demgegenüber breiter: Erkennt werden DNA-Schäden, die mehr oder weniger ausgeprägte Strukturveränderungen an der DNA hervorrufen, und die Einleitung des Reparaturprozesses erfordert das koordinierte Zusammenwirken von mehr als 20 Proteinen.

In den vergangenen Jahren zeigten verschiedene Arbeiten, dass Metallverbindungen in vergleichsweise niedrigen, ansonsten nicht cytotoxischen Konzentrationen verschiedene DNA-Reparaturprozesse inhibieren. So konnte gezeigt werden, dass weder Nickel noch Cadmium oxidative DNA-Basenschäden bei biologisch relevanten Konzentrationen induzieren, Verbindungen beider Metalle die Reparatur oxidativer DNA-Basenschäden durch die BER jedoch vollständig blockieren. Ähnliches gilt für die Nucleotid-Exzisionsreparatur: Dieses Reparatursystem wird in Gegenwart von Nickel, Cadmium, Cobalt und Arsen gehemmt, wobei unterschiedliche Schritte des Reparaturprozesses betroffen sind. Weitere Experimente zeigten dann, dass Nickel- und Cadmiumverbindungen nicht erst den eigentlichen Reparatur-

prozess, sondern bereits die Schadenserkenkung durch Reparaturproteine verhindern.

Im Hinblick auf krebserzeugende Metallverbindungen stellt die Hemmung von DNA-Reparaturprozessen einen gemeinsamen Wirkungsmechanismus von Cadmium-, Cobalt-, Nickel- und Arsenverbindungen dar. Dennoch sind die zugrunde liegenden molekularen Reaktionen unterschiedlich und hängen insbesondere von der Fähigkeit der jeweiligen toxischen Metallionen ab, essenzielle Metallionen aus ihren Bindungsstellen zu verdrängen und/oder kritische Zielstrukturen zu oxidieren [12].

Eine hohe Toxizität weist Nickel auf: Sowohl wasserlösliche als auch partikuläre Nickelverbindungen sind kanzerogen beim Menschen; im Tierversuch gehören Verbindungen mittlerer Löslichkeit und mittlerer Toxizität wie Nickelsulfid (NiS) und Nickelsubdisulfid ($\alpha\text{-Ni}_3\text{S}_2$) zu den stärksten bekannten Kanzerogenen überhaupt. Entscheidend sind vor allem die Löslichkeit in extrazellulären Flüssigkeiten, die Aufnahme der Verbindungen in die Zellen der Zielorgane sowie die anschließende intrazelluläre Freisetzung von Nickelionen als das ultimal schädigende Agens [13].

Die Wirkung anderer Metalle ist auch Gegenstand der Forschung. Wichtig ist, dass die Wirkung der unterschiedlichen Spezies qualitativ gleich sein kann, die entscheidenden Faktoren für quantitative Unterschiede in der DNA-Schädigung jedoch die Bioverfügbarkeit und biologische Halbwertszeit sind [14].

Es stellt sich die Frage, warum DNA-Reparatursysteme so empfindliche zelluläre Angriffspunkte für toxische Metallverbindungen sind. Ein möglicherweise wichtiger Mechanismus besteht in der Konkurrenz zwischen toxischen und essenziellen Metallionen. Ein Aspekt, der seit einigen Jahren in der Forschung verfolgt wird, ist die Interaktion toxischer Metallionen mit sogenannten „Zinkfinger“-Strukturen. Unter „Zinkfingern“ versteht man unterschiedliche Proteinmotive, also Proteinvarianten bzw. -faltungen mit bestimmten Eigenschaften, die als gemeinsames Merkmal Zinkionen an vier jeweils festgelegte Cystein- und/oder Histidinreste komplexieren, um die Struktur einer kleinen,

autonom gefalteten Proteindomäne zu stabilisieren. Die ersten Zinkfinger motive mit dieser typischen Faltung, die ein Zinkion enthält, wurden Mitte der 1980er Jahre zunächst in Transkriptionsfaktoren entdeckt, die an spezifische DNA-Sequenzen binden und dadurch gezielt die Expression bestimmter Gene einleiten. Insgesamt weisen heute die Ergebnisse darauf hin, dass zinkbindende Domänen, also definierte Molekülteile des Proteins, empfindliche Zielstrukturen für toxische Metallionen sein können [15]. Allerdings haben die untersuchten Metalle unterschiedliche Auswirkungen und die Ergebnisse unterscheiden sich darüber hinaus deutlich in Abhängigkeit von dem untersuchten Protein. Somit besitzt jede Zinkfingerstruktur ihre charakteristischen Eigenschaften und Sensitivitäten gegenüber toxischen Metallionen [16; 17].

Die mögliche Relevanz der Reparaturinhibitionen für die Kanzerogenität der Metallverbindungen wird aus der biologischen Bedeutung der untersuchten Reparatursysteme deutlich. So ist die Exzisionsreparatur, bei der beschädigte DNA-Bereiche entfernt und neu ergänzt werden, ein weitgehend fehlerfreier Prozess, durch dessen Inaktivierung ein wichtiger Schutzmechanismus sowohl gegenüber endogenen DNA-schädigenden Prozessen als auch gegenüber Umweltmutagenen entfällt. In der Folge führt dies zum verstärkten Auftreten von Mutationen und damit zu einem erhöhten Krebsrisiko. Die zugrunde liegenden molekularen Mechanismen der Metallwirkungen sind Gegenstand gegenwärtiger und zukünftiger Forschungsaktivitäten.

6 Analytische Bestimmung von Hartmetallstäuben (Wolframcarbid und Cobalt)

Auswirkungen auf die Gesundheit können alle an Hartmetallarbeitsplätzen auftretenden Expositionen haben, nicht nur die gegenüber Wolframcarbid und Cobalt. Nach heutigem Wissensstand können aus der Epidemiologie somit nur Aussagen zu Hartmetallarbeitsplätzen gemacht werden. Die folgenden Ausführungen zu Analyseverfahren beziehen sich allerdings nur auf diese beiden Substanzen, da für sie im Vergleich zu möglichen weiteren Expositionen keine so ausgereifte Messanalytik und -strategie vorliegt.

Vor Beginn eines Messprogramms sollte die bestehende Metallanalytik auf ihre Eignung zur Überprüfung von Hartmetallexpositionen getestet werden. Ziel war die Entwicklung eines Analyseverfahrens, das einfach, schnell und empfindlich sein sollte und ein Maximum an Informationen über die Staubzusammensetzung liefert. Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe, die aus einer Hartphase, häufig Wolframcarbid, und einer weichen metallischen Bindephase, häufig Cobalt (Volumenanteil ca. 15 bis 20 %) bestehen. Weitere Zusammensetzungen von Carbiden und Metallen sind jedoch möglich (Tabelle 1).

Die Versuche wurden mit Standardreferenzmaterialien, Materialproben bekannter Zusammensetzung sowie Luftproben aus dem Bereich der Hartmetallproduktion durchgeführt. Sie beschränkten sich im Wesentlichen auf die Bestimmung von Wolfram und Cobalt.

6.1 Aufschlussverfahren

Im ersten Schritt musste ein geeignetes Aufschlussverfahren gefunden werden. Alle Versuche wurden mit dem Standardreferenzmaterial SRM 889 des NBS, Gaithersburg, USA,

Tabelle 1. Hartstoffphasen und Bindephasen in Hartmetallen.

Hartstoffphase	Bindephase
WC	Co
TiC	Ni
TaC	Cr
NbC	Fe
Cr ₃ C ₂	
VC	

durchgeführt; die dazu notwendigen Analysen erfolgten mittels ICP-Massenspektrometrie.

Das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft vorgeschlagene Aufschlussverfahren [18] zur Überprüfung der MAK-Werte mit einem Gemisch aus zwei Teilen Salpetersäure (≥ 65 %) und einem Teil Salzsäure (25 %) erwies sich für die Bestimmung von Cobalt als gut geeignet, während eine vollständige Bestimmung von Wolfram aus Wolframcarbid nicht gelingt. Hier zeigte sich der Mikrowellendruckaufschluss (MWDA) überlegen. Der angewendete MWDA wurde vorab hinsichtlich Aufschlussprogramm und Säurezusammensetzung optimiert. Dabei wurden neben dem Standardreferenzmaterial SRM 889 auch andere Standards und andere Analyseverfahren (AAS, ICP-OES) eingesetzt. Folgende Bedingungen haben sich schließlich als geeignet herausgestellt:

- Gerät: Mars 5, CEM, Kamp-Lintfort
- Säuregemisch: 6 Teile Salpetersäure (> 65 %), 2 Teile Salzsäure (35 %), 1 Teil Fluorwasserstoffsäure (40 %)
- Säurevolumen: 18 ml
- Einwaage: 40 mg
- Temperatur: 200 °C
- Einwirkzeit: 30 min

6.2 Vergleich Analysemethoden (Materialproben)

Neben ICP-OES und ICP-MS sollte mit der totalreflektierenden Röntgenfluoreszenz (TXRF) eine weitere Analyseverfahren zum Einsatz kommen, da hier unter Umständen die aufwendige Probenvorbereitung entfallen könnte. Mit der TXRF lassen sich viele Proben auch als Suspensionen vermessen, sofern diese stabil sind und mit internen Standards versehen in eine Matrix eingebettet werden. Materialproben werden dazu in eine wässrige Lösung von Polyvinylalkohol gegeben, während auf Cellulosenitratfilter gesammelte Luftstäube einfach in Aceton gelöst werden (siehe Abschnitt 4.3). Letztere Variante lässt sich durchaus auch auf Materialproben anwenden, wenn ein Membranfilter in Aceton gelöst zugegeben wird. Grundsätzlich bietet TXRF gegenüber der konventionellen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse wegen ihrer speziellen Strahlungsgeometrie, durch die der Anregungsstrahl auf einem dünnen Probefilm total reflektiert wird, weitere Vorteile. Die Sekundärstrahlung wird oberhalb der Probe erfasst und wird kaum durch streuende Primärstrahlung gestört. Infolgedessen zeigen die Spektren nur einen sehr niedrigen spektralen Untergrund. Dadurch und durch eine hohe Fluoreszenzintensität können mit der Methode geringe Bestimmungsgrenzen erreicht werden. Folgende Geräte wurden für den Methodenvergleich verwendet:

- ICP-MS: Elan DRC II, PerkinElmer, Rodgau
- ICP-OES: Optima 5300 DV, PerkinElmer, Rodgau

Tabelle 2. Bestimmungsgrenzen verschiedener Analysemethoden.

Metall	Probenahme-system	Proben-trägerart	Luftvolumen in m ³	TXRF Susp.	in µg/m ³		
					TXRF*	ICP-OES*	ICP-MS*
Co	PAS-Pumpe, GSP-10	MF11301 37 mm	1,2	0,8	1,3	3,4	0,8
W	PAS-Pumpe, GSP-10	MF11301 37 mm	1,2	4,2	4,8	17	1,7

* Verfahren nach MWDA

● TXRF: Extra II, Rich. Seifert Röntgenwerk, Ahrensburg (Das Gerät wird in dieser Form von der Fa. Seifert nicht mehr angeboten. Vergleichbare Geräte liefern die Fa. Bruker AXS, Karlsruhe, und Fa. CAMECA, Unterschleißheim).

Mit den o. g. Techniken wurden zehn Staubproben aus der Hartmetallherstellung auf Wolfram und Cobalt untersucht. Die Proben stammten zu einem großen Teil aus Absauganlagen, sodass die Zusammensetzung der Stäube weitestgehend bekannt war.

Um einen Vergleich zwischen Suspensionstechnik und MWDA bei Anwendung der TXRF zu ermöglichen, wurde nach der Analyse der Suspensionen das Aceton abgedampft und der Rückstand einem MWDA unterzogen. Dabei war die Übereinstimmung zwischen ICP-OES und TXRF besonders gut, allerdings nur dann, wenn nach MWDA analysiert wurde. TXRF-Analysen nach Verwendung der Suspensionstechnik lieferten für Wolfram zum Teil viel zu hohe Wiederfindungen (fünf Proben, bis zu 151 %), andererseits aber auch solche, die mit den übrigen Analysen gute Übereinstimmungen zeigten. Das sprach für eine stark inhomogene Korngrößenverteilung der Proben und daraus resultierende instabile Suspensionen. Bei den meisten anderen Analysen lagen die Wiederfindungen für beide Metalle unabhängig vom angewandten Messverfahren um 100 %. Nur eine Probe zeigte erhebliche Minderbefunde, für die sich keine plausiblen Erklärungen ausmachen ließen.

Die ICP-MS war für die Bestimmung der hohen Wolframkonzentrationen zu empfindlich; bei den Cobaltanalysen zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit der TXRF.

6.3 Vergleich der Analysemethoden für Luftproben

Untersucht wurden sechs luftgetragene Stäube auf Cellulosenitratfilter aus Betrieben der Hartmetallherstellung. Nach Filterteilung wurde die eine Hälfte zunächst in Aceton gelöst und, mit internen Standards versetzt, mittels TXRF untersucht, während die andere Hälfte nach MWDA mittels ICP-OES analysiert wurde. Im Anschluss wurde das Aceton abgedampft und der Rückstand einem MWDA unterzogen, um diesen abermals mittels TXRF zu untersuchen.

Abgesehen von einem Ausreißer zeigten alle Ergebnisse für beide Metalle sehr gute Übereinstimmungen zwischen den verschiedenen Methoden. Der Ausreißer war vermutlich auf eine inhomogene Belegung des Filters zurückzuführen. In allen anderen Fällen lag das arithmetische Mittel der Abweichungen zwischen den Messwerten für Wolfram bei 6,6 % und für Cobalt bei 4,5 %.

6.4 Zusammenfassung und Bestimmungsgrenzen

Tabelle 2 zeigt die Bestimmungsgrenzen für Cobalt und Wolfram in Abhängigkeit von Analyseverfahren und Probe-luftvolumen. Alle Methoden sind zur Analyse von Material-

proben nach MWDA geeignet. Die ICP-MS sollte allerdings aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit nur zur Bestimmung sehr niedriger Konzentrationen verwendet werden. Die bei der TXRF mögliche Suspensionsmethode ist für Materialproben zu unzuverlässig und sollte nicht verwendet werden. Alle Methoden sind für die Analyse der Metalle in luftgetragenen Stäuben geeignet. Bei der TXRF kann auf eine aufwendige Probenvorbereitung verzichtet werden, da die Suspendierung nach Filterauflösung mit Aceton sehr gute Ergebnisse liefert. Für das im Folgenden beschriebene Messprogramm wird daher wegen der vereinfachten Probenvorbereitung bevorzugt das TXRF-Verfahren nach Suspendierung angewendet.

7 BGMG-Messprogramm für Hartmetallarbeitsplätze

Im Messsystem der UV-Träger zur Gefährdungsermittlung – BGMG wird im Rahmen der Bewertung möglicher Gesundheitsgefahren an Hartmetallarbeitsplätzen seit Anfang des Jahres 2007 das Messprogramm „Expositionen an Hartmetallarbeitsplätzen“ durchgeführt, um systematisch bei der Herstellung und Bearbeitung von Hartmetallen Betriebs- und Expositionsdaten sowie Messwerte zu ermitteln und in der Expositionsdatenbank MEGA [19] für statistische Auswertungen zu dokumentieren. Die Berufsgenossenschaft Metall Nord Süd, die Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft, die Berufsgenossenschaft Elektro Textil Feinmechanik sowie die Berufsgenossenschaft Handel und Warendistribution beteiligen sich zusammen mit dem BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung an dem Messprogramm.

Schwerpunktmäßig werden Wolframcarbid- und Cobaltexpositionen und zusätzlich die Exposition gegenüber Nickel, Eisen, Chrom, Tantal, Niob, Titan, Molybdän und Vanadium ermittelt, sofern eine Exposition nicht ausgeschlossen werden kann.

Entsprechend der Zielsetzung erfolgen repräsentative Arbeitsplatzmessungen primär mit personengetragenen BGMG-Standardverfahren, wenn notwendig auch stationäre Messungen, die es erlauben, valide Expositionsabschätzungen vorzunehmen. Dabei werden auch die alveolengängige (A-Staub) sowie die einatembare (E-Staub) Fraktion erfasst. Pro Arbeitsbereich werden vier Proben genommen. Von besonderem Interesse sind bei der Herstellung der Hartmetalle die Arbeitsbereiche

- Abwiegen der Metallpulvermischungen von Hand,
- Pressen,
- Formgebung der Grünteile durch Bohren, Drehen oder Fräsen,
- Sintern für die endgültige Formgebung,
- Nachbearbeitung durch Trocken- bzw. Nassschleifen,
- Reinigen der Anlagen.

Bei der Bearbeitung von Hartmetallen liegt der Fokus der Ermittlung auf dem Trocken- und Nassschleifen. **Tabelle 3** zeigt die Ende Juni 2007 vorliegenden Messungen, selektiert nach Anzahl der Messwerte.

Von den 252 Messwerten entfallen 133 auf die Herstellung und 119 Messwerte auf die Bearbeitung von Hartmetallen. Für Arbeitsbereiche ergibt sich die Verteilung in **Tabelle 4**. Diese Anzahl an Messwerten erlaubt noch keine valide statistische Auswertung. In den nächsten Monaten werden weitere Messungen durchgeführt, damit für alle Arbeitsbereiche genügend Messwerte vorliegen, um diese im Sinne der Fragestellung zu selektieren und statistisch auszuwerten.

8 Perspektiven

Der heutige Stand der Technik bei der Hartmetallherstellung ist mit dem vor 15 Jahren nicht vergleichbar. Der Einsatz moderner geschlossener Anlagen und Maschinen hat dazu geführt, dass die Expositionen der Mitarbeiter heute deutlich niedriger sind. Für die Zukunft ist zu erwarten, dass sich der Trend zu geschlossenen, weiter automatisierten An-

Tabelle 3. Anzahl der Gefahrstoffmessungen an Hartmetallarbeitsplätzen.

Gefahrstoff	Anzahl
Einatembare Fraktion	39
Alveolengängige Fraktion	38
Wolfram und seine Verbindungen	38
Cobalt und seine Verbindungen	38
Chrom (Gesamtchrom)	18
Nickel und seine Verbindungen	17
Vanadium und seine Verbindungen	10
Kühlschmierstoffe	8
Kühlschmierstoffe, Aerosol	8
Titan und seine Verbindungen	8
Tantal und seine Verbindungen	8
Kohlenwasserstoffgemische, additivfrei	8
Niob und seine Verbindungen	6
Molybdän und seine Verbindungen	4
Eisen und seine Verbindungen	4
Gesamtanzahl Analysen	252

Tabelle 4. Anzahl der Messungen bei der Herstellung und Bearbeitung von Hartmetallen.

Herstellung von Hartmetallen	
Arbeitsbereich	Anzahl
Abwiegen von Hand	12
Pressen, allgemein	12
Mühle, allgemein	12
Reaktionsbehälter, allgemein	12
Nassschleifen	58
Trockenschleifen	17
Laserstrahlschneiden	10
Gesamtanzahl Analysen	133
Bearbeitung von Hartmetallen	
Arbeitsbereich	Anzahl
Nassschleifen	87
Trockenschleifen	32
Gesamtanzahl Analysen	119

lagen fortsetzt, was zu einer weiter reduzierten Exposition von Mitarbeitern führen wird.

Es gibt aber auch immer noch Bearbeitung an offenen Maschinen, an denen trotz effizienter Absaugtechniken sicherlich eine weitere Expositions-minderung möglich ist. Allerdings ist nicht mit Sicherheit festzulegen, ob für solche Fälle als Ergebnis der Gefährdungsbeurteilung eine technische Nachrüstung notwendig ist oder ob nachrangige Schutzmaßnahmen vollkommen ausreichend sind: Im Sinne der Gefahrstoffverordnung muss die Gefährdung minimiert werden, nicht die Exposition.

Das Messprogramm zur Ermittlung der typischen Expositionen an Hartmetallarbeitsplätzen endet Anfang 2008. Die Messwerte einschließlich der Expositionsdaten aus dem BGMG-Messprogramm stehen anschließend für statistische Auswertungen und umfassende Expositionsbeschreibungen zur Verfügung und erlauben damit eine Differenzierung und Quantifizierung der Expositionen z. B. auch nach Branchen. Hierauf basierend wird die Evidenz der epidemiologischen Studienergebnisse in Bezug auf die Bewertung von Wolframcarbid und Cobalt überprüft und BG/BGIA-Empfehlungen für die Gefährdungsbeurteilung nach der Gefahrstoffverordnung für Expositionen an Hartmetallarbeitsplätzen erarbeitet.

Literatur

- [1] MAK- und BAT-Werte Liste 2004, Mitteilung 40. Hrsg.: Senatskommission zur Prüfung schädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley VCH 2004.
- [2] Technische Regel für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe (TRGS 905). B ArbBl. (2005) Nr. 7, S. 68-79; ber. B ArbBl. (2005) Nr. 8/9, S. 141. www.baua.de, Rubrik Gefahrstoffe.
- [3] Technische Regel für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender Tätigkeiten oder Verfahren nach § 3 Abs. 2 Nr. 3 GefStoffV (TRGS 906). B ArbBl. (2005) Nr. 7, S. 79-80; zul. geänd. GMBI. (2007) Nr. 24, S. 514. www.baua.de, Rubrik Gefahrstoffe.
- [4] BG/BGIA-Empfehlungen. www.dguv.de/bgia/de/prax/bg_bgia_empfehlungen/index.html
- [5] Technische Regel für Gefahrstoffe: Verfahrens- und stoffspezifische Kriterien (VSK) für die Gefährdungsbeurteilung (TRGS 420). B ArbBl. (2006) Nr. 1, S. 38-41. Bekanntmachung vom 15. März 2006 (BAnz. Nr. 95a vom 19. Mai 2006). www.baua.de, Rubrik Gefahrstoffe
- [6] Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG) vom 7. August 1996. BGBl. (1996) I, S. 1246.
- [7] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23. Dezember 2004. BGBl. I (2004), S. 3758; zul. geänd. BGBl. I (2007) Nr. I, S. 2382.

- [8] *Moulin, J. J.; Wild, P.; Romazini, S.*: Lung cancer risk in hard-metal workers. *Am. J. Epidemiol.* 148 (1998), S. 241-248.
- [9] *Lasfargues, G.; Wild, P.; Moulin, J. J.* et al.: Lung cancer mortality in a French cohort of hard-metal workers. *Am. J. Ind. Med.* 26 (1994), S. 585-595.
- [10] *Wild, P.; Perdrix, A.; Romazini, S.; Moulin, J. J.; Pellet, F.*: Lung cancer mortality in a site producing hard metals. *Occup. Environm. Med.* 57 (2000), S. 568-573.
- [11] *Hogstedt, C.; Alexandersson, R.*: Mortality among hardmetal workers. *Arbete Hälsa* 21 (1990), S. 1-26.
- [12] *Hartwig, A.*: Metallionen zwischen Essentialität und Toxizität. *Chemie in unserer Zeit* 34 (2000), S. 224-231.
- [13] *Costa, M.; Klein, C. B.*: Nickel carcinogenesis, mutation, epigenetics, or selection. *Environm. Health Perspect.* 107 (1999), S. A438.
- [14] *Schwerdtle, T.; Hartwig, A.*: Bioavailability and genotoxicity of soluble and particulate nickel compounds in cultured human lung cells. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 37 (2006) Nr. 6, S. 521-525.
- [15] *Bal, W.; Schwerdtle, T.; Hartwig, A.*: Mechanisms of nickel assault on the zinc finger of DNA repair protein XPA. *Chem. Res. Toxicol.* 16 (2003), S. 242-248.
- [16] *Hartwig, A.*: Zinc finger proteins as potential targets for toxic metal ions; Differential effects on structure and function. *Antioxid. Redox Signal.* 3 (2001) Nr. 4, S. 625-634.
- [17] *Kopera, E.; Schwerdtle, T.; Hartwig, A.; Bal, W.*: Co(II) and Cd(II) substitute for Zn(II) in the zinc finger derived from the DNA repair protein XPA, demonstrating a variety of potential mechanisms of toxicity. *Chem. Res. Toxicol.* 17 (2004), S. 1452-1438.
- [18] *Hebisch, R.; Fricke, H. H.; Hahn, J. U.; Lahaniatis, M.; Maschmeier, C. P.; Mattenkloft, M.*: Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen. In: *Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Band 1: Luftanalysen, Meth.-Nr. 1. 14. Lfg. 2005.* Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH – Losebl.-Ausg. 1976.
- [19] *Gabriel, S.*: The BG measurement system for hazardous substances (BGMG) and the exposure database of hazardous substances (MEGA). *Int. J. Occup. Saf. Ergon. (JOSE)* 12 (2006), Nr. 1, S. 101-104.