

Die Ermittlung von Quarzexpositionen an Arbeitsplätzen und Quarzgehalten in Materialien und Schüttgütern

M. Mattenklott

ZUSAMMENFASSUNG Analysenverfahren zur Bestimmung von Quarz in Stäuben aus Arbeitsbereichen sowie in Materialien mittels Röntgendiffraktion und Infrarotspektroskopie sind seit Jahrzehnten etabliert. Inzwischen liegen auch ISO-Richtlinien mit Verfahrensbeschreibungen vor. Zu beachten ist jedoch, dass die Nachweisgrenzen in Bezug auf den aktuellen Beurteilungsmaßstab für Quarz in Höhe von $0,050 \text{ mg/m}^3$ sehr hoch sind. Unter ungünstigen Bedingungen sind bei zweistündigen Messungen an der Person Quarzstaubkonzentrationen erst ab der Hälfte des Beurteilungsmaßstabs nachweisbar. Abhängig von der Staubkonzentration kann dies auch durch eine längere Messdauer teilweise nicht verbessert werden. Die etablierten Verfahren gelten daher formell nur als bedingt geeignet. Die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 559 erlaubt die Verwendung von Messergebnissen oberhalb der Nachweisgrenze im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung. Verfahren zur Bestimmung von Quarz im Original oder dem Feinanteil eines Materials befinden sich auf europäischer Ebene in Erarbeitung. Mit dem sogenannten SWFF-Verfahren können dann standardisiert die notwendigen Bestimmungen des Quarzfeinanteils zur Einstufung von Stoffen und Gemischen gemäß CLP-Verordnung und Abschätzungen des Freisetzungspotenzials von alveolengängigem Quarz aus Materialien erfolgen.

Determining of quartz exposure at workplaces and quartz content in materials and bulk solids

ABSTRACT Analytical methods for determining quartz in dusts from working areas and in materials by means of x-ray diffraction and infrared spectroscopy have been established for decades. ISO guidelines describing methods are now also available. It must be considered however that the limits of detection are very high in relation to the current assessment criterion for quartz of 0.050 mg/m^3 . Under unfavourable conditions, two-hour measurements performed at the person are able to detect quartz dust concentrations only above half the assessment criterion. At certain dust concentrations, this limit of detection cannot always be improved even by an extended duration of measurement. The suitability of the established methods is therefore considered limited for formal reasons. The TRGS 559 (technical rules for hazardous substances) permit the use of measurement results above the detection limit for the purpose of risk assessment. Methods for determining quartz in the original material or its fine fraction are being developed at European level. The SWFF method can then be used as a standardized means of determining the fine quartz component as required for classification of substances and mixtures in accordance with the CLP Regulation and estimation of the potential for release of respirable quartz from materials.

1 Einleitung

Die überarbeitete Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 559 „Quarzhaltiger Staub“ [1] stellt das Schutzmaßnahmenkonzept mit Bezug auf den 2016 vom Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) veröffentlichten Beurteilungsmaßstab in Höhe von $0,05 \text{ mg/m}^3$ dar. Quarz wird dabei üblicherweise als Synonym für die Summe der silikogenen Komponenten verwendet, die als spezifische Gefährdung geregelt sind. Bei diesen handelt es sich im Wesentlichen um die drei Mineralphasen Quarz, Cristobalit und Tridymit. Während Quarz als „Durchläufer“ in vielen Arbeitsbereichen anzutreffen ist, tritt Cristobalit deutlich seltener auf [2; 3]. Tridymit hat dagegen industriell keine Bedeutung und tritt nur sehr selten unter speziellen Bedingungen auf. Die Bewertungen der Toxizität und die vorliegenden Einstufungen beziehen

sich deshalb auf die Phasen Quarz und Cristobalit. Der Beurteilungsmaßstab ist zwar namentlich nur für Quarz festgelegt, durch den Verweis auf die Begründung zum Beurteilungsmaßstab [4] ist jedoch klargestellt, dass sich der Beurteilungsmaßstab auf die Summe von Quarz und Cristobalit bezieht. Die im Folgenden beschriebenen Analysenverfahren beziehen sich daher zumeist auch auf beide Komponenten.

2 Messverfahren

Zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit in alveolengängigen Stäuben (A-Staub) an Arbeitsplätzen werden überwiegend röntgendiffraktometrische (XRD¹⁾) und infrarotspektroskopische (FTIR²⁾) Analysenverfahren eingesetzt. In der Publikationsreihe der Analytischen Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der DFG³⁾ wurde 1993 ein röntgendiffraktometrisches Verfahren aufgenommen [5]. Kurzfassungen der Verfahren sind seit Langem in der IFA-Arbeitsmappe dokumentiert [6]. Die in Deutschland aktuell etablierten Verfahren wurden von der Arbeitsgruppe „Analytik“ des Fachbereiches „Rohstoffe und chemi-

¹⁾ XRD: X-Ray diffraction

²⁾ FTIR: Fouriertransform-Infrarotspektroskopie

³⁾ DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft

Tabelle 1. Analysemethoden zur Bestimmung von Quarz in alveolengängigen Stäuben.

Analyseprinzip	Deutschland	USA	England
Röntgendiffraktion (XRD)	DGUV Information 213-582 Verfahren 02	NIOSH NMAM 7500	HSE MDHS 101 ersetzt: HSE MDHS 51/2 HSE MDHS 76
	ersetzt: DFG Luftanalysen „Quarz“ IFA-Arbeitsmappe 8522 Verfahren 2		
Infrarotspektroskopie (FTIR)	DGUV Information 213-582 Verfahren 01	NIOSH NMAM 7602 NIOSH NMAM 7603 (Quarz in Kohlen-grubenstaub)	HSE MDHS 101 ersetzt: HSE MDHS 37 HSE MDHS 38
	IFA-Arbeitsmappe 8522 Verfahren 1		

Tabelle 2. Mittlere Quarzgehalte von alveolengängigen Stäuben an Arbeitsplätzen (Daten aus [2]).

Bereich	Quarzanteil im A-Staub (arithmetischer Mittelwert) In Masse-%
Gießereien	5
Metallerzeugung	1,7
Metallbearbeitung, Maschinen-/Fahrzeugbau	3,4
Elektrotechnik	5,9
Feinmechanik	8,8
Chemische Industrie	3,8
Gewinnung von Steinen und Erden (Kalk)	2,2
Gewinnung von Steinen und Erden (Sand)	16,6
Steinbearbeitung (Sägerei)	8,9
Keramische Industrie (Grobkeramik)	7,1
Keramische Industrie (Feinkeramik)	5,7
Glasindustrie	2,4
Stollen-/Tunnelbau u. a.	6,2
Herstellung von Dachpappen/Bitumenbahnen	8,3
Herstellung/Verarbeitung von Papier und Pappe	0,7

sche Industrie“ der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) als DGUV Information 213-582 [7] veröffentlicht. International sind vergleichbare Analyseverfahren entwickelt worden, die z. T. Variationen im Hinblick auf die Präparation und Auswertestrategie zeigen, jedoch im Rahmen der verfahrenstypischen Unsicherheit (siehe Abschn. 3) vergleichbare Ergebnisse liefern. In **Tabelle 1** sind die in den USA, England und Deutschland eingesetzten Verfahren aufgeführt.

Die Angleichung von Verfahren aus unterschiedlichen Staaten hat auch die internationale Standardisierung befördert. Die Arbeitsgruppe „Silica“ des ISO TC 146 SC 2 hat in den letzten Jahren die folgenden Analyseverfahren verfasst, in die auch die in Deutschland eingesetzten Verfahrensvarianten eingingen.

In ISO 16258 wird ein röntgendiffraktometrisches Verfahren zur Bestimmung von alveolengängigem Quarz beschrieben. In Teil 1 der Norm findet sich die sog. „direct-on-filter-method“, bei der die Analyse direkt auf dem Probenahmefilter erfolgt [8] und in Teil 2 ist das indirekte Verfahren dokumentiert, bei dem der Staub zur Analyse auf einen Analysenfilter überführt wird [9]. Die Norm ISO 19087 behandelt drei Varianten infrarotspektroskopischer Verfahren zur Bestimmung von alveolengängigem Quarz [10]: sowohl die Bestimmung direkt auf dem Probenahmefilter (direct-on-filter method) als auch zwei indirekte Verfahren, bei denen die Bestimmung über einen Analysenfilter oder

mittels Presstablette erfolgt. Das letztgenannte Verfahren entspricht der Vorgehensweise des in Deutschland eingesetzten Analyseverfahrens [7].

Neben den Verfahrensbeschreibungen wurde mit der Norm ISO 24095 [11] zusätzlich ein Leitfaden erstellt, der die Rahmenbedingungen von Analyseverfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit zusammenstellt. Darin sind wesentliche Informationen und Erfahrungen gebündelt, die bei eigenen Verfahrensentwicklungen oder -verbesserungen berücksichtigt werden sollten.

3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Ableitung von Verfahrenskenngrößen bei der Validierung von Analyseverfahren wird typischerweise mit Reinsubstanzen (z. B. Referenzmaterialien) durchgeführt. Auch für Quarz erfolgt auf diese Weise die Bestimmung der Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG). Dabei sind drei Aspekte zu nennen, die – durch Erfahrungen der letzten Jahrzehnte belegt – einen signifikanten Einfluss auf die Höhe der NWG bzw. BG und auch auf die Vergleichbarkeit von Messergebnissen haben:

- **Standard bzw. Referenzmaterial:** Es sind unterschiedliche Referenzmaterialien verfügbar, die zur Kalibrierung eingesetzt werden können. In verschiedenen Staaten gibt es dafür unterschiedliche Vorgaben. In Deutschland kann man anstelle eines Referenzmaterials auch ein in Arbeitsbereichen typischerweise eingesetztes Quarzmehl verwenden [7]. Abhängig von der chemischen Reinheit und damit auch Kristallinität, der spezifischen Korngrößenverteilung, der Art der Zerkleinerung (Amorphisierung von Oberflächen), der Alterung des Materials (Abreaktion an Oberflächen) und weiterer Faktoren ergeben sich bei der Analyse der Quarze unterschiedliche Signalintensitäten. Erfahrungen zeigen, dass je nach Verwendung bestimmter Quarze zur Kalibrierung Unterschiede bei der Quantifizierung von 20 % relativ auftreten können. Diese im Vergleich zu chemischen Stoffen deutlich größere Variabilität zeigt sich auch regelmäßig bei der Auswertung von Ringversuchen zu Quarz. Die Standardabweichung der Ergebnisse teilnehmender Labore beträgt üblicherweise etwa 10 % [12]. Bezüglich der Verwendung von Referenzmaterialien besteht eine kontroverse Diskussion, ob es erstrebenswert ist, den Standard mit der höchsten Kristallinität bzw. der größten Peakintensität („idealer Standard“) bei der Analyse anzuwenden. Dieser Vorgehensweise steht entgegen, dass die an Arbeitsplätzen typischerweise eingesetzten Quarzmehle eine geringere „Reinheit“ aufweisen und unter Verwendung eines idealen Standards quantitativ unterbewertet würden.
- **Querempfindlichkeiten:** Quarz tritt in vielen Stäuben an Arbeitsplätzen nur mit Anteilen von etwa 5 bis 10 Masse-% auf (**Tabelle 2**). Abhängig von der Art der dominierenden Begleitkomponenten ergeben sich teilweise Querempfindlichkeiten durch Überlagerung der auszuwertenden Peaklagen oder durch nicht quantitativ zu korrigierende Interferenzen in der Basislinie der Spektren. Dadurch ist in bestimmten Fällen eine quantitative Auswertung nicht möglich (FTIR) oder stark behindert. Je nach Anwendung unterschiedlicher Auswertemethoden können sich deshalb für die FTIR-Analyse Abweichungen bei der Quantifizierung von Quarz von bis zu 50 % ergeben (z. B. Auswertungen an synthetischen Zwei-Komponenten-Mischungen in [13]). Bei der Röntgendiffraktion hängt die

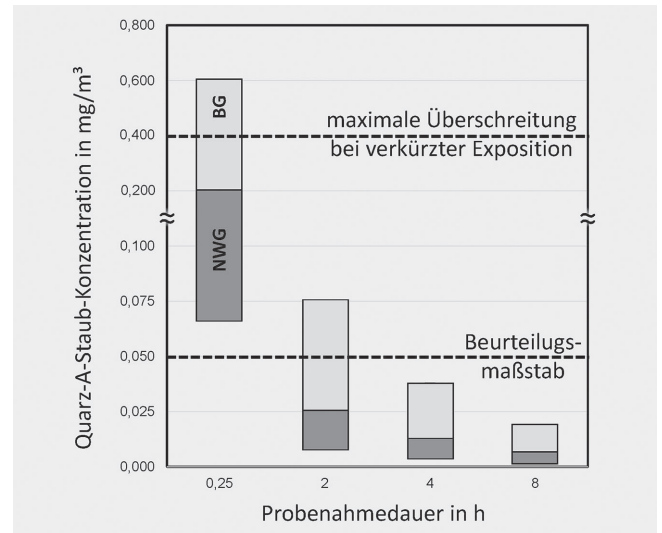
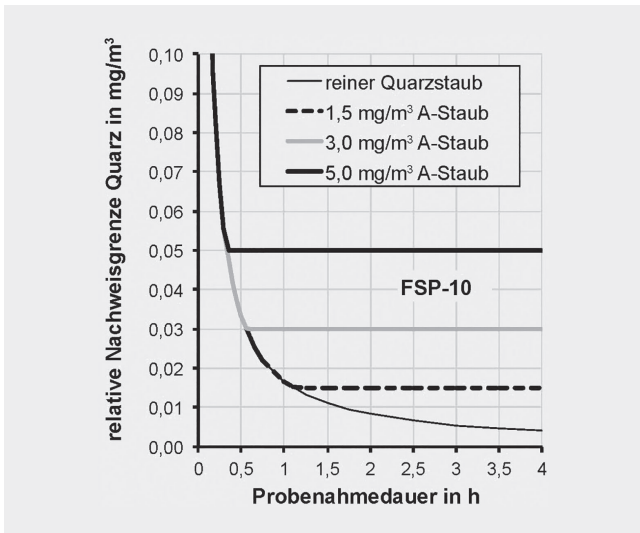


Bild 1. Nachweis- und Bestimmungsgrenze der Bestimmung von Quarz; links: Abhängigkeit von der Probenahmedauer und der A-Staub-Konzentration am Arbeitsplatz; rechts: ideale und ungünstige reale Nachweis- und Bestimmungsgrenze in Abhängigkeit von der Probenahmedauer (Ideal: untere Grenze des Balkens; real: ober Grenze des Balkens).
Quelle: IFA

Qualität der Quantifizierung bei Peaküberlagerungen nicht unwesentlich von der Leistungsfähigkeit der verwendeten Peakentfaltungs-Software ab.

- Spezifische Massenabsorption: Speziell bei der röntgendiffraktometrischen Analyse hat die spezifische Massenabsorption der einzelnen Phasen eines Staubgemisches einen großen Einfluss [14]. Selbst bei Anwendung des sog. Dünnschicht-Verfahrens [7] kann durch die Gegenwart einer Phase mit Elementen mit hoher spezifischer Absorption ein Minderbefund bei Quantifizierung von Quarz von 50 % oder mehr auftreten. Eine Korrektur solcher Effekte ist sehr aufwendig und in der Routine nur begrenzt umsetzbar [15].

Es ist zu bedenken, dass die beschriebenen Effekte in unterschiedlichem Maße kumulativ die Ergebnisse der Quantifizierung von Quarz in Arbeitsplatzstäuben beeinflussen. Damit wird auch nachvollziehbar, dass die unter idealen Bedingungen, bei der Methodenevaluierung mit reinen Quarzstäuben erzielten NWG in realen Stäuben nur teilweise erreichbar sind. Aus diesem Grund wird bei dem in Deutschland eingesetzten Analysenverfahren [7] neben der Nennung der NWG unter idealen Bedingungen auch der Umstand vermerkt, dass die NWG unter realen Bedingungen teilweise bis zu dreimal so groß ist. Dieser Aspekt ist in der TRGS 559 in Abschn. 3.3.1 ebenfalls erläutert (**Bild 1**, rechts). Das Analysenlabor entscheidet im Einzelfall, welche NWG bei der Auswertung von Expositionsmessungen zur Anwendung kommt.

Bei kleineren Quarzgehalten in Stäuben ist ein weiterer Faktor bei der Höhe der NWG im Einzelfall zu beachten. Da die Bestimmung von Quarz grundsätzlich nur mit einer begrenzten Masse des auf einem Filter gesammelten Staubes erfolgen kann, wirken sich hohe Staubkonzentrationen ungünstig auf die NWG aus. Befindet sich mehr Staub auf dem Filter, als für die Analyse verwendet werden kann, kann nur eine Teilmenge davon zur Analyse aufbereitet werden. Für die Quarzbestimmung bedeutet dies, dass auch bei Verlängerung der Probenahmedauer eine bestimmte NWG nicht mehr reduziert werden kann. Bild 1 (links) verdeutlicht diesen Zusammenhang für die Probenahme mit dem FSP-10 und der Analyse mittels FTIR (siehe auch [16; 17]).

4 Ermittlung der Exposition im Rahmen der TRGS 559

Gemäß Bekanntmachung des AGS und der TRGS 400 ist der Beurteilungsmaßstab für Quarz bei der Gefährdungsbeurteilung und zur Kontrolle der Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen zu berücksichtigen und einzuhalten. Das bedeutet, die Feststellung, dass die Schutzmaßnahmen in einem Arbeitsbereich ausreichend sind (Befund „Schutzmaßnahmen ausreichend“ nach TRGS 402, Abschn. 5.1 (2) 1.), kann nur dann bestätigt werden, wenn der Beurteilungsmaßstab unterschritten ist.

Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass der Beurteilungsmaßstab kein unteres Abschneidekriterium ist. Daher ist eine weitere Minimierung der Exposition anzustreben. Sind auch die weiteren Aspekte der Minimierung erfüllt (siehe TRGS 400 Nr. 6.7 Abs. 5 und TRGS 559 Abschn. 3.3.2 (4); siehe auch [18]), kann nach TRGS 400 und 402 der Befund „Schutzmaßnahmen ausreichend“ begründet und die Gefährdungsbeurteilung abgeschlossen werden.

Um die Unterschreitung des Beurteilungsmaßstabs anhand von Expositionsmessungen zu überprüfen, sind die in Abschn. 3 ausgeführten Besonderheiten zur NWG und BG entscheidend. Aufgrund der Höhe der BG unter realen Bedingungen sind die oben beschriebenen etablierten Messverfahren nur bedingt zur Bewertung der Exposition geeignet, da sie in diesem Punkt den Anforderungen der DIN EN 482 sowie der TRGS 402 nicht genügen (siehe auch [19] und Bild 1 rechts). Vergleichbar mit der nach DIN ISO 15767 [20] zugelassenen Vorgehensweise⁴⁾ erlaubt die TRGS 559 daher, dass bis auf Weiteres Analyseergebnisse bereits oberhalb der NWG zur Gefährdungsbeurteilung herangezogen werden können (Abschn. 3.3.1).

⁴⁾ Zur Beurteilung von Staubkonzentrationen in Arbeitsbereichen ist es nach DIN ISO 15767 zulässig, auch Messergebnisse oberhalb der NWG, aber unter der BG quantitativ zu verwenden. Im Messbericht ist darauf hinzuweisen.

Mit Bezug auf die NWG können bei personengetragenen zweistündigen Arbeitsplatzmessungen mit dem FSP-10 Quarz-A-Staub-Expositionen ab 0,008 (im Idealfall) und 0,025 mg/m³ (ungünstiger realer Fall) ausgewiesen werden. Sollen Kurzzeitexpositionen beurteilt werden, können bei einer 15-minütigen Probenahme Expositionen ab 0,067 bzw. 0,20 mg/m³ nachgewiesen werden. In beiden Fällen kann demnach auch unter ungünstigen Umständen zumindest die Hälfte des Beurteilungsmaßstabs oder bei Bewertungen einer verkürzten Exposition die Hälfte des maximal zulässigen Überschreitungswertes (0,40 mg/m³) bestimmt werden (siehe Bild 1, rechts).

5 Ubiquitäre und Hintergrundbelastung

Bislang liegen nur sporadisch ermittelte Daten zur Hintergrundbelastung gegenüber Quarz vor. Einige davon werden im Zusammenhang mit den Umwelt-Feinstaubmessungen über die sog. PM₄-Fraktion erhoben⁵⁾. Im Jahr 2003 führte das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) im Bereich von Sankt Augustin insgesamt zehn stationäre Messungen der ubiquitären Belastung durch (innerstädtischer Kreisel, Feldwege neben Feldern, Parkplatz innerorts). Nur in zwei konnte Quarz mit einer Konzentration von 0,001 mg/m³ nachgewiesen werden (NWG: 0,001 bis 0,002 mg/m³). Vereinzelt Messungen im Umfeld von landwirtschaftlichen Arbeiten auf Feldern bestätigen diesen Befund [22] oder zeigen Konzentrationen darüber bis in die Größenordnung von 0,02 mg/m³.

Aus der Landwirtschaft freigesetzte Stäube entsprechen jedoch nicht mehr der ubiquitären Belastung, sondern sind als Emission zu bewerten. Eine weitere wichtige Emissionsquelle in diesem Zusammenhang sind Baustellen. Auf Großbaustellen werden im Umfeld von Bereichen, in denen direkte Arbeiten mit quarzhaltigen Baustoffen stattfinden (z. B. Verarbeitung von Schotter), typischerweise Quarzstaubbelastungen in der Größenordnung von bis zu 0,03 mg/m³ gemessen. Auch beim Befahren von Wegen, Straßen oder Baustellen entstehen durch Aufwirbelung abgelagerter Stäube Quarzemissionen. Messungen beim Einsatz von Straßenkehrmaschinen belegen diese Belastung (siehe Tabelle 100 in [2]). Derartige Emissionen können auch im Umfeld unbefestigter Straßen entstehen.

In der internationalen Literatur wurden vereinzelt Daten publiziert, die diese Hintergrundbelastungen bestätigen (z. B. [23]). Zusammenfassend kann man feststellen, dass die ubiquitäre Belastung durch Quarz-A-Staub typischerweise in der Größenordnung von 0,001 mg/m³ liegt. Bei ungünstigen Wettersituationen, z. B. bei starkem Wind, kann diese auch auf etwa 0,01 mg/m³ ansteigen. Emissionsbedingt können regional oder lokal auch Belastungen von über 0,01 mg/m³ bis in die Größenordnung des Beurteilungsmaßstabs für Quarz erreicht werden.

Hintergrundbelastungen sollten bei einer Gefährdungsbeurteilung immer dann eruiert werden, wenn aufgrund der Arbeitsprozesse an sich keine Quarzexposition zu erwarten ist, aber durch

Emittenten in der Nähe Belastungen in den Arbeitsbereich eingetragen werden können. Diese können sowohl temporär, z. B. durch größere Baumaßnahmen, oder auch dauerhaft, z. B. durch benachbarte gewerbliche Betriebe, gegeben sein.

6 Quarzgehalte in Materialien und Schüttgütern

Ein wichtiger Aspekt der Gefährdungsbeurteilung ist auch die Abschätzung des Freisetzungspotenzials von alveolengängigem Quarz aus den am Arbeitsplatz eingesetzten oder bearbeiteten Materialien, wie z. B. im Bergbau, in Steinbrüchen oder beim Tunnelbau, oder wenn quarzhaltige Materialien wie Beton, Ziegelsteine, Gestein etc. geschnitten, zerkleinert oder gemahlen werden. Daher ist es wichtig, auch über verlässliche Verfahren zu verfügen, mit denen Quarz in kompakten Materialien, aber auch in Schüttgütern bzw. einzelnen Fraktionen davon analysiert werden kann. Generell wird dabei unterschieden, ob der Quarzanteil des Materials (sog. Bestimmung „im Original“; englisch: „bulk analysis“) oder der bereits alveolengängig vorliegende Quarzanteil eines Materials (sog. Bestimmung „im Feinanteil“) ermittelt werden soll.

Die Analyse von Quarz im Original erfolgt typischerweise nach einer Zerkleinerung einer repräsentativen Probe des Materials. Da zur Analyse die oben beschriebenen Verfahren eingesetzt werden, muss die Zerkleinerung des Probenguts bis in den alveolengängigen Korngrößenbereich erfolgen (die Kalibrierung der Verfahren ist Korngrößenabhängig). Dies erfordert eine recht aufwendige Mahlung. Um für die verschiedenen Phasen eines Materials gleichmäßige Korngrößen von im Mittel unter 10 µm zu erreichen, empfiehlt sich eine gestufte Aufmahlung mit einem Wechsel auf Nassmahlung. Die Nachweisgrenze der XRD- und FTIR-Verfahren liegt bei 1 Masse-%. Solche Analysen werden üblicherweise nach In-house-Verfahren durchgeführt. Eine veröffentlichte Verfahrensbeschreibung liegt nicht vor. Gegebenenfalls ist eine Absenkung der NWG auf Quarzanteile in der Größenordnung von 0,1 Masse-% möglich. Dazu sind jedoch deutlich aufwendigere Auswertungen nötig (z. B. durch Anwendung von Additionsverfahren zur Quantifizierung). Für bestimmte Stoffe (z. B. Talkumpuder) bestehen In-house-Methoden zur Bestimmung mittels Diffraktothermoanalyse (DTA). Eine allgemeine Anwendbarkeit solcher Verfahren auf unterschiedlichste Materialien wurde bisher allerdings nicht überprüft. Auf ISO-Ebene finden zurzeit im TC 146 erste Arbeiten an der Erstellung eines Verfahrens zur Bestimmung von Quarz im Original statt.

Zur Bestimmung von Quarz im Feinanteil von Materialien ist seit rund 65 Jahre ein Verfahren in Anwendung. Eine Verfahrensbeschreibung wurde in Deutschland in den 1960er-Jahren detailliert in der Zeitschrift „Staub“ (heute „Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft“) veröffentlicht [24]. Es handelt sich dabei um ein gestuftes Verfahren. Je nach Beschaffenheit des Materials wird ggf. zuvor durch Siebstufen das grobkörnige Material bis zu einer Korngröße von etwa 100 µm abgesiebt. Von dem verbleibenden feinkörnigeren Anteil wird dann mittels Sedimentationsanalyse nach *Andreasen* der sog. Feinanteil quantitativ abgetrennt. In diesem wird dann mit den bekannten Verfahren der Quarzanteil bestimmt⁶⁾.

Die durch Sedimentation gewonnene Partikelfraktion deckt sich weitgehend mit der alveolengängigen Fraktion nach der Norm DIN EN 481 ([26], siehe Bild 2). Bevor die alveolengän-

⁵⁾ Zur Unterscheidung von Feinstaubmessungen in der Umwelt und der Messung von Stäuben an Arbeitsplätzen siehe auch [21]. Die im Umweltbereich gemessene Fraktion PM₄ entspricht in etwa der alveolengängigen Staubfraktion, die an Arbeitsplätzen gemessen wird.

⁶⁾ Bis in die 1970er-Jahre wurde Quarz in Stäuben aus Arbeitsbereichen mit dem sog. Phosphorsäure-Verfahren bestimmt (siehe Abschnitt 4.2.4 in [2; 25]). Erst danach etablierten sich XRD- und FTIR-Verfahren.

gige Fraktion im Jahr 1993 anhand der DIN EN 481 festgelegt wurde, wurde diese früher „Feinstaub“ genannte Fraktion durch die sog. Johannesburger Konvention definiert. Diese wiederum wurde direkt aus dem Verlauf der Abscheideeffizienz der Sedimentationskurve abgeleitet. Der durch Sedimentation aus einem Material gewonnene Quarz im Feinanteil repräsentiert demnach den im Material potenziell vorhandenen alveolengängigen Quarzanteil. Für sich betrachtet – oder zusammen mit einer Abschätzung des Staubungsverhaltens eines Materials unter den gegebenen Bearbeitungsbedingungen am Arbeitsplatz – ist dies eine wichtige Information bei der Erstellung einer Gefährdungsbeurteilung.

Das CEN TC 137 erstellt zurzeit ein analoges Verfahren zur Bestimmung des Feinanteils bzw. des Quarzfeinanteils von Materialien. Das sogenannte „SWFF“-Verfahren (SWFF: size weighted fine fraction) soll vor allem im regulatorischen Bereich eine einheitliche Bewertung von Materialien im Hinblick auf Anteile von alveolengängigem Quarz ermöglichen. Es basiert auf dem in der Industrie bereits seit Jahren eingesetzten sogenannten SWERF-Verfahren [27]. Gemäß CLP-Verordnung zur Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen in Europa wurden abhängig vom Anteil lungengängigen Quarzes, kurz RCS⁷⁾ genannt, drei Kategorien gebildet (weitergehende Erläuterungen in [28]):

- RCS-Anteil ≥ 10 Masse-%: Einstufung STOT RE 1,
- RCS-Anteil ≥ 1 Masse-%: Einstufung STOT RE 2,
- RCS-Anteil < 1 Masse-%: keine Einstufung.

Das SWFF-Verfahren erlaubt für Stoffe und Gemische aus mineralischen Rohstoffen eine entsprechende Zuordnung. Neben einem einführenden Dokument (Teil 1), das die zur Verfügung stehenden Verfahren beschreibt und Verfahrenshinweise gibt, beschreibt Teil 2 eine Berechnungsmethode und Teil 3 die Sedimentationsmethode zur Bestimmung des Feinanteils im Material [29].

Zur formellen Unterscheidung der Ergebnisse der SWFF-Verfahren von denen, die bei der Bestimmung von alveolengängigem Quarz in luftgetragene Stäuben erzielt werden, wird im SWFF-Verfahren konsequent der Begriff Feinanteil (fine fraction) verwendet. Wie bereits zuvor dargestellt (siehe Bild 2) entspricht die mittels Sedimentation gewonnene Feinfraktion weitgehend der durch Staubsammelgeräte gemessenen alveolengängigen Fraktion, sodass der mittels SWFF-Verfahren bestimmte Quarz im Feinanteil eine wichtige Information bei der Gefährdungsbeurteilung darstellt. Der so ermittelte Anteil beschreibt das Potenzial der Freisetzung von Quarz-A-Staub. Das Ausmaß der Freisetzung von Quarz kann man dann ergänzend durch Staubungstests, z. B. gemäß DIN EN 15051 [30], abschätzen.

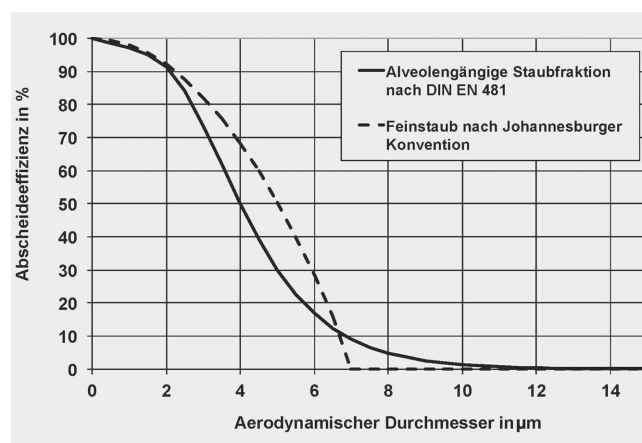


Bild 2. Abscheidefunktion der alveolengängigen Staubfraktion nach DIN EN 481 [26] und der Sedimentation nach *Andreasen* [24] (entspricht der bis 1993 gültigen Johannesburger Konvention zur Messung von Feinstäuben am Arbeitsplatz). Quelle: IFA

L i t e r a t u r

- [1] Technische Regel für Gefahrstoffe: Quarzhaltiger Staub (TRGS 559). Ausg. 2020 (im Druck).
- [2] *Bagschik, U.; Böckler, M.; Chromy, W.; Dahmann, D.; Gabriel, S.; Gese, H.* et al.: Quarzexposition am Arbeitsplatz (BGIA-Report 8/2006). Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin 2006.
- [3] Autorenkollektiv: Quarzexpositionen am Arbeitsplatz (IFA-Report). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV) Berlin 2020 (in Vorbereitung)
- [4] Begründung zum Beurteilungsmaßstab zu Quarz. Hrsg.: Ausschuss für Gefahrstoffe, 2015. www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/900/Quarz.pdf
- [5] *Heidermanns, G.; Lichtenstein, N.*: Quarz – Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Bd. 1: Luftanalysen, Methode Nr. 1. 8. Lfg. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley VCH 1993.
- [6] *Mattenkloft, M.*: Quarz (Kennzahl 8522). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. 2005. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin. Erich Schmidt, Berlin 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/8522
- [7] Verfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit. Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren zur Festlegung der Konzentrationen krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen (DGUV Information 213-582). Verfahren 01 – IR (Quarz und Cristobalit – 01 – IR) (Ausg. 8/2013), Verfahren 02 – XRD (Quarz und Cristobalit – 02 – XRD; in Vorbereitung). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V., Berlin.
- [8] ISO 16258-1: Luft am Arbeitsplatz – Analyse von einatembaren kristallinem Quarz mittels Röntgendiffraktometrie – Teil 1: Direktes On-Filter-Verfahren (9/2015). Berlin: Beuth 2015.
- [9] ISO 16258-2: Luft am Arbeitsplatz – Analyse von einatembaren kristallinem Quarz – Teil 2: Verfahren durch direkte Analyse (9/2015). Berlin: Beuth 2015.
- [10] ISO 19087: Luft am Arbeitsplatz – Messung von einatembaren kristallinem Quarz mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (7/2018). Berlin: Beuth 2018.
- [11] ISO 24095: Luft am Arbeitsplatz – Leitfaden zur Qualitätssicherung von Messungen von einatembaren kristallinem Quarzes (12/2009). Berlin: Beuth 2009.
- [12] *Stacey, P.; Tylee, B.; Bard, D.; Atkinson, R.*: The performance of laboratories analysing α -Quartz in the workplace analysis scheme for proficiency (WASP). *Ann. Occup. Hyg.* 47 (2003) Nr. 4, S. 269-277.
- [13] *Heck, J.; Mattenkloft, M.*: Querempfindlichkeiten bei der Quarzanalytik mittels FTIR. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 79 (2019) Nr. 1/2, S. 19-22.
- [14] *Mecchia, M.; Stacey, P.; Pretorius, C.; Mattenkloft, M.; Incocciati, E.*: X-ray absorption effect in aerosol samples collected on filter media. In: *Silica and Associated Respirable Mineral Particles*. STP 1565. S. 139-168. Hrsg.: *Harper, M.; Lee, T.* ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA 2014.
- [15] *Pieper, K.*: Optimierung der Quarzanalytik mittels Röntgenbeugung durch Einbeziehung der spezifischen Massenabsorption der Begleit-

⁷⁾ RCS: respirable crystalline silica; zu Deutsch: alveolengängiger Quarz. Teilweise wird auch der nicht korrekte Begriff „lungengängiger Quarz“ verwendet; vereinfacht wird diese Fraktion auch als „Fraktion < 10 µm“ beschrieben.

- stäube realer Arbeitsplatzproben in die Kalibrierung. Master-Abschlussarbeit, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin 2018.
- [16] *Mattenklott, M.*: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen partikulärer Gefahrstoffe in der A-Staub- und E-Staub-Fraktion (Kennzahl 6013). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Lfg. 1/2019. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin. Erich Schmidt, Berlin 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/6013
- [17] *Mattenklott, M.*: Die Nachweisbarkeit von Quarz-A-Staub bei Arbeitsplatzmessungen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 66 (2006) Nr. 5, S. 217-219.
- [18] *Lützenkirchen, F.*: Die neue TRGS 559 „Quarzhaltiger Staub“ Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 80 (2020) Nr. 4, S. xx-xx.
- [19] AGS-Liste geeigneter Messverfahren. Bewertung von Verfahren zur messtechnischen Ermittlung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz. Stand: 21. November 2019. Hrsg.: Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS). www.baua.de/dok/8592142
- [20] DIN ISO 15767: Arbeitsplatzatmosphäre – Kontrolle und Charakterisierung der Unsicherheit beim Wägen von gesammelten Aerosolen (10/2010). Berlin: Beuth 2010.
- [21] *Mattenklott, M.; Höfert, N.*: Stäube an Arbeitsplätzen und in der Umwelt – Vergleich der Begriffsbestimmungen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 69 (2009) Nr. 4, S. 127-129.
- [22] Persönliche Mitteilung Dr. *Frank Lützenkirchen*, Quarzwerke Frechen.
- [23] Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 68. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon, Frankreich 1997.
- [24] *Schmidt, K. G.*: Kornanalyse von Mikrosorbanfilterproben im Rahmen gravimetrischer Staubmessungen. Staub 22 (1962) Nr. 3, S. 134-138.
- [25] *Schmidt, G.*: Die Routinebestimmung von freier Kieselsäure im Phosphorsäureaufschluß. Staub 20 (1960) Nr. 11, S. 404-411.
- [26] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel (9/1993). Berlin: Beuth 1993.
- [27] *Pensis, I.; Lützenkirchen, F.; Friede, B.*: SWeRF – A method for estimating the relevant fine particle fraction in bulk materials for classification and labelling purposes. Ann. Occup. Hyg. 58 (2014) Nr. 4, S. 501-511.
- [28] *Nelles, W.*: Einstufung und Kennzeichnung von Produkten der Gesteinsindustrie gemäß den Vorschriften der CLP-Verordnung 1272/2008/EG. MIRO-Info 20/2010. Hrsg.: Bundesverband Mineralische Rohstoffe e. V.
- [29] DIN EN 17289-1 Entwurf: Charakterisierung von Schüttgütern – Bestimmung einer großengewichteten Feinfraktion und des Anteils an kristallinem Quarz – Teil 1: Allgemeine Information und Auswahl der Prüfverfahren (3/2019). Teil 2: Berechnungsverfahren (3/2019). Teil 3: Sedimentationsverfahren (3/2019). Berlin: Beuth 2019.
- [30] DIN EN 15051: Exposition am Arbeitsplatz – Messung des Staubungsverhaltens von Schüttgütern – Teil 1: Anforderungen und Auswahl der Prüfverfahren (3/2014). Teil 2: Verfahren mit rotierender Trommel (3/2017). Teil 3: Verfahren mit kontinuierlichem Fall (3/2014). Berlin: Beuth.

Dr. rer. nat. Markus Mattenklott,
 Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
 (IFA), Sankt Augustin.