
Sonderdruck aus

Zentralblatt FÜR ARBEITSMEDIZIN, ARBEITSSCHUTZ
PROPHYLAXE UND ERGONOMIE

Zbl. Arbeitsmed. Bd. 36 (1986), Nr. 12, S. 365367 — Dr. Curt Haefner Verlag GmbH, Heidelberg, Postfach 106060

**Gefährdung durch
Phosphorwasserstoff (Phosphin, PH₃)
bei der Bearbeitung von Grauguß**

**Endangering of phosphine (PH₃)
during the machining of grey cast iron**

Aus dem Berufsgenossenschaftlichen Arbeitsmedizinischen Zentrum Amberg
(Leiter: Dr. med. B. Betz)

Gefährdung durch Phosphorwasserstoff (Phosphin, PH_3) bei der Bearbeitung von Grauguß

Endangering of phosphine (PH_3) during the machining of grey cast iron

B. Betz, R. König

B. Betz, R. König **Gefährdung durch Phosphorwasserstoff (Phosphin, PH_3) bei der Bearbeitung von Grauguß**
Zbl Arbeitsmed 36 (1986) 365-367

Schlüsselwörter: Phosphorwasserstoff — Grauguß — Kühlwasser — Prävention

Zusammenfassung: Bei der Bearbeitung von Grauguß unter Verwendung von wasserhaltigen Kühlmitteln können gesundheitsschädliche Konzentrationen von Phosphorwasserstoff auftreten. Der Zusatz von Kaliumpermanganat oder Kupfercitrat zum Kühlmittel ergab keine Verbesserung. Eine effektive Arbeitsplatzabsaugung ist erforderlich.

B. Betz, R. König **Endangering of phosphine (PH_3) during the machining of grey cast iron** Zbl Arbeitsmed 36 (1986) 365-367

Key words: Phosphine — grey cast iron — water coolant — prevention

Summary: During the machining of grey cast iron by using water coolant phosphine can be deliberated in noxious concentrations. The addition of permanganate or copper citrate has not been found effective. Adequate exhaust ventilation is necessary.

Einleitung

Vier Betriebe, die Sphäro- und Grauguß herstellen und bearbeiten, werden durch unser arbeitsmedizinisches Zentrum betreut. Eine Sicherheitsfachkraft wies uns auf einen Bericht hin, nachdem es 1981 in den „Götaverken-Mötor“ in Göteborg bei der mechanischen Bearbeitung von Sphäroguß und gleichzeitiger Wasserkühlung zu subakuten und in einem norwegischen Betrieb „Fredrikstads Mekaniska Werkstad“ zu akuten Phosphinvergiftungen gekommen sei (Expressen 1981).

Von Adam (1967) konnte bei der Bearbeitung von Walzen aus Sphäroguß an verschiedenen Arbeitsplätzen der „United Steel Companies“, Rotherham, Phosphinkonzentrationen zwischen 0,15 und 1,85 ppm gemessen werden. Das Kühlwasser und auch der Wasserdampf der Luft soll mit Magnesium über einer Hydrolyse mit den Metallphosphiden im Sphäroguß reagieren (Brown 1951). Adam berichtete über unangenehmen Geruch und unspezifische Beschwerden bei Arbeitern und Untersuchern.

Nach Erhard (1961) riecht das farblose Gas PH_3 nach faulendem Fisch; der Geruch werde aber auch als knoblauchartig, bisweilen als karbidartig bezeichnet. Die Geruchsschwelle soll bei 1-3 ppm liegen (Henschler, Hrsg. 1972), Konzentrationen von 290-600 ppm für 30-60 Min.

seien für Menschen lebensgefährlich oder tödlich, 100-190 ppm würden im gleichen Zeitraum ohne Folgen ertragen.

Der z. Zt. gültige MAK-Wert beträgt 0,1 ppm. Die Spitzenbegrenzung ist der Kategorie 1 zugeordnet; danach darf der 2-fache MAK-Wert als Momentanwert zu keiner Zeit überschritten werden 8mal pro Schicht kann dieser Wert als Kurzzeitwert für die Dauer von 5 Min. erreicht werden (TRGA 900).

Nach einer Einwirkung von 7 ppm (!) und einer Dauer von 6 Std. sei ein Todesfall berichtet worden (Erhard 1961). Da im Organismus eine laufende Entgiftung kleinster Konzentrationen bis 2,5 ppm erfolge (Henschler, Hrsg. 1972), sei eine chronische Vergiftung nicht möglich. Nach Müller (zitiert bei Erhard 1961) seien eine kumulative Wirkung an sich ungefährlicher Mengen möglich und chronische Phosphorwasserstoffvergiftungen vorstellbar.

Berufskrankheit und Gefahrenquellen

Erkrankungen durch Phosphor und seine anorganischen Verbindungen (BK-Nr. 1109) sind selten; seit 1977-1983 beträgt der Bestand anerkannter und entschädigter Fälle etwa 20, die Zahl der BK-Anzeigen liegt bei etwa 10-16 (Mertens und Wolf, Hrsg. 1977) 1983 wurden 13 Anzeigen erstattet, davon vier dem Grunde nach als BK anerkannt (Hauptverb. der gew. BGen 1985).

Die BK-Ziffer 1109 differenziert nicht nach der Erkrankung durch das Element Phosphor oder seine giftigen Verbindungen. Im zugehörigen Merkblatt wird gasförmiger Phosphorwasserstoff als besonders toxisch hervorgehoben. Als Gefahrenquelle werden genannt: Herstellung von elementarem Phosphor und Phosphiden, Zersetzung von Karbid und bei der Einwirkung von Feuchtigkeit auf phosphorhaltiges Ferrosilizium, durch Phosphorkalzium verunreinigtes Karbid, bei der Herstellung und Verwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf der Basis von Metallphosphiden, speziell Zinkphosphid (Mertens und Wolf, Hrsg. 1974).

Ferrosilizium wird als Zuschlagstoff in der Eisen- und Stahlgewinnung in granulatformiger Zubereitung im Schmelzprozeß benutzt und ist phosphathaltig. 1963 kam es auf einem Lastkahn im Hafen von Datteln durch Phosphorwasserstoff bei drei Besatzungsmitgliedern zu Vergiftungen. Zwei Vergiftungen verliefen tödlich. Das Schiff hatte Ferrosilizium geladen, welches durch Beschädigung der Transportfässer und Einwirkung von Regen feucht wurde. Der Phosphorgehalt des Ferrosiliciums betrug 0,05 %. Die Vergiftung erfolgte in den Schlafräumen, in die der Phosphorwasserstoff eingedrungen war. Die damaligen Messungen mit Trägerprüfröhrchen auf PH, am Ort des Entstehens ergaben im Bunker 5,9-6,1 ppm, im Mannschaftsraum 1,0-2,0 ppm (Ziemer 1963).

Eigene Beobachtungen

In den von uns betreuten Betrieben wird Grauguß mit elementaren Phosphorgehalten zwischen 0,014 % und 0,02 % und zwischen 0,05 % und 0,9 % sowohl trocken wie auch unter Verwendung von Kühlschmiermittel und Wasser durch Fräsen und Drehen bearbeitet. Bei orientierenden Messungen mit dem Trägerprüfröhrchen „Phosphorwasserstoff 0, 1/a-CH 3 1 10 1“ konnten wir bei trockener Bearbeitung oder bei der Kühlung mit wasserfreiem Schneidöl kein Phosphin nachweisen. Versuchsweise wurde wasserhaltiges Kühlmittel aufgebracht, hier war am Werkstück unmittelbar über dem Drehstuhl bis 5 ppm (!) PH₃ zu messen.

Nach diesem überraschenden Ergebnis haben wir in einem anderen Betrieb an einer besonders großen DNC-Vertikaldrehmaschine, an der nur unter Kühlung gelegentlich Grauguß gedreht wird (Abb. 1), gemessen. In Kopfhöhe am Arbeitsplatz fanden sich bis 0,7 ppm. Dieser Arbeitsvorgang, bei dem ein besonders dicker Span abgenommen wird, dauert 16-20 Min. und ist einmal pro Schicht, aber nicht täglich erforderlich. Bei der weiteren Bearbeitung liegen die punktuell gemessenen Werte für Phosphin bei 0,1 ppm. Von dem Dreher an der Vertikaldrehmaschine wurde ohne Kenntnis der Gefährdung spontan ebenfalls über unspezifische Beschwerden ge-



Abbildung 1: Typische Arbeitshaltung an der DNC-Vertikaldrehmaschine. In Kopfhöhe wurden 0,7 ppm PH₃ gemessen.

Figure 1: Typical working position by a DNC-vertical lathe. In the breathing zone of the Operator 0,7 ppm PH₃ were found.

klagt (diffuse abdominale Beschwerden, Magenschmerzen und Krämpfe, sowie Kopfschmerzen). Ein unangenehmer karbidartiger Geruch ist wahrnehmbar.

Prävention

Adam (1967) hat sich am amerikanischen *Threshold Limit Value* für PH₃, orientiert, der 1963 von 0,05 auf 0,3 ppm heraufgesetzt (!) wurde. Um diesen Wert an den Arbeitsplätzen der „United Steel Company“ einzuhalten, hat er dem Kühlwasser 0,05 % Kaliumpermanganat zugesetzt. Hiermit wurde die Phosphorwasserstoffkonzentration von durchschnittlich 0,56-0,70 ppm auf 0,01-0,03 ppm am Arbeitsplatz vermindert. Dabei ist es zu technischen Nachteilen durch Schaumbildung mit ölhaltigen Kühlflüssigkeiten und zu Mangandioxid-Ausfällen gekommen, die das Kühlsystem verstopfen. Da die von uns gemessenen Werte zwingend arbeitshygienische Maßnahmen erfordern, haben wir zunächst ebenfalls versucht, durch Zugabe von Kaliumpermanganat die Phosphinfreisetzung zu reduzieren. Dabei kam es leider nicht zu einem so günstigen Ergebnis wie bei Adam. Wir fanden keine signifikante Reduzierung der Phosphinfreisetzung durch Zugabe von Kaliumpermanganat. Bei einer anschließenden Rücksprache mit dem Kühlschmierstoff-Hersteller machte dieser den Vorschlag, Kupfercitrat zu dem Kühlmittel zu geben. Unsere folgenden Messungen ergaben nur eine minimale Verringerung der Phosphin-

freisetzung an der großen DNC-Vertikaldrehmaschine. Aus diesem Grund haben wir geraten, an der Maschine eine bessere Verkleidung anzubringen und für eine leistungsfähigere Be- und Entlüftung zu sorgen, falls eine wasserfreie Bearbeitung nicht möglich ist. Ferner folgen wir einer Empfehlung von Valentin et al. (1979), regelmäßige ärztliche Überwachungsuntersuchungen bei den Drehern vorzunehmen.

Literatur

- Adam J A (1967) Control of the phosphine hazard during machining of the spheroidal graphite iron rolls. In: Iron and Steel, Jan 14-16
- Brown B F (1951) The Characteristic odor of nodular iron fractures and carbide slags foundry 79: 174
- Erhard (196 1) Erkrankungen durch Phosphorverbindungen. In: Baader EW (Hrsg.) Handbuch der gesamten Arbeitsmedizin. Bd. II, 71, Berlin — München — Wien

„Expressen“ vom 10. 12. 1981, zitiert nach Rundschreiben „F 7“ des Fachausschuß „Gußeisen mit Kugelgraphit“ Anlage 2

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg. 1985) Arbeitsunfallstatistik für die Praxis 1985, Sankt Augustin

Henschler D (Hrsg. 1972) Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Weinheim

Mertens G, Wolff H F (Hrsg. 1977) Die Berufskrankheitenverordnung. Berlin

Valentin H, Lehnert G, Petry H, Weber G, Wittgens H, Weitowitz H-J (1979) Arbeitsmedizin, Bd. 2, 2. Aufl. Thieme Stuttgart

Ziemer U (1963) Tödliche Vergiftungen durch Phosphorwasserstoff auf einem Lastkahn. Zbl Arbeitsmed 13: 38-39

Eingang: 19. 8. 1986/10. 9. 1986

Anschrift der Verfasser:
Dr. med. Bernhard Betz
Dr. med. Rudolf König
BAZ Amberg
Sulzbacher Straße 105
D-8450 Amberg