

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Wien  
(Vorstand: Prof. Dr. LEOPOLD BREITENECKER)

## Differentialthermoanalyse zur Quarzbestimmung in Lungenaschen bei Silikose\*

Von

L. BREITENECKER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. April 1963)

Die Genese der Silikose ist trotz zahlloser Grundlagenforschungen mit histologischen, experimentellen, chemischen, physikalischen und immunbiologischen Untersuchungsverfahren bis heute noch nicht eindeutig geklärt. Eine Gruppe von Forschern glaubt, daß die Pneumokoniose nur durch Quarz, andere, daß sie auch durch Silicate hervorgerufen werden kann.

Man kann als gesichert ansehen, daß die histologischen Veränderungen in Form zwiebelschalenartig gebauter, schwierig-hyaliner Knötchen für Silicium spezifisch sind und durch andere Mineralstäube in dieser Form nicht entstehen. Die Stäube sind aber kaum jemals reiner Quarzstaub, sondern meistens liegen Mischstäube vor. In diesen sind neben anderen Bestandteilen Quarz und Silicate enthalten. Es ist für die Klärung der Genese daher von Bedeutung, den Anteil des Quarzes in den aus den Lungen gewonnenen Staubgemischen auf eine verlässliche und rasche Weise zu bestimmen.

Unter den Bestimmungsmethoden kennen wir den nassen Phosphorsäureaufschluß, der durch K. G. SCHMIDT zu beachtlicher Präzision entwickelt wurde, aber eine entsprechende Einrichtung, vor allem aber ein wohl eingearbeitetes Personal und verhältnismäßig lange Arbeitszeit erfordert.

Die Phasenkontrastmikroskopie eignet sich wohl für gröberes Material bei Steinstaubuntersuchungen, aber nicht für die feinsten Staubteilchen, wie nur sie inhaliert werden können. Die Röntgenfluoreszenzmethode bestimmt den gesamten Siliciumgehalt, während die DTA den Quarzanteil in Staubgemischen zu bestimmen erlaubt. Dieses Verfahren schien uns auch für den aus den Lungen gewonnenen Staub als aussichtsreich.

Die DTA beruht auf der Beobachtung, daß Quarzkristalle bei Erwärmung über 575° C aus der  $\beta$ -Modifikation (trigonaltrapezoedrische Symmetrie) in die  $\alpha$ -Modifikation (hexagonaltrapezoedrische Symmetrie) übergehen und dabei Wärme verbrauchen (endotherme Reaktion), während bei der Abkühlung auf etwa 575° C durch den Modifikationsrückwechsel Wärme frei wird (exotherme Reaktion).

\* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche und soziale Medizin Oktober 1962 in Münster i. W.

Durch dieses physikalische Verhalten kommt es beim Anheizen bei  $575^{\circ}\text{C}$  zu einer zackenförmigen Senkung der Differenz-Temperaturkurve, bei Abkühlung auf die gleiche Temperatur zu einer zackenförmigen Hebung der Kurve (Abb. 1). Die Lage dieser Zacken im Diagramm ist mineralspezifisch, dient zur qualitativen Identifizierung des Stoffes und nach entsprechender Eichung der Apparatur auch zur quantitativen Ermittlung des speziellen Mineralgehaltes (SCHEDLING).

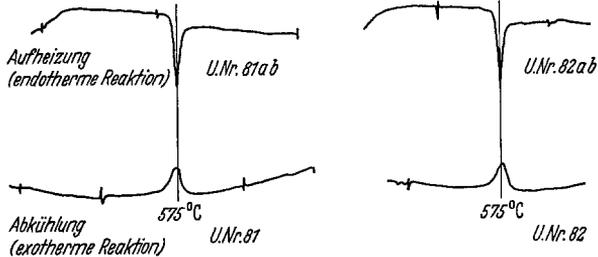


Abb. 1. Differenztemperaturkurven der Proben 81 und 82 beim Aufheizen (oben) und Abkühlen (unten) mit mineralspezifischer, reproduzierbarer Zacke

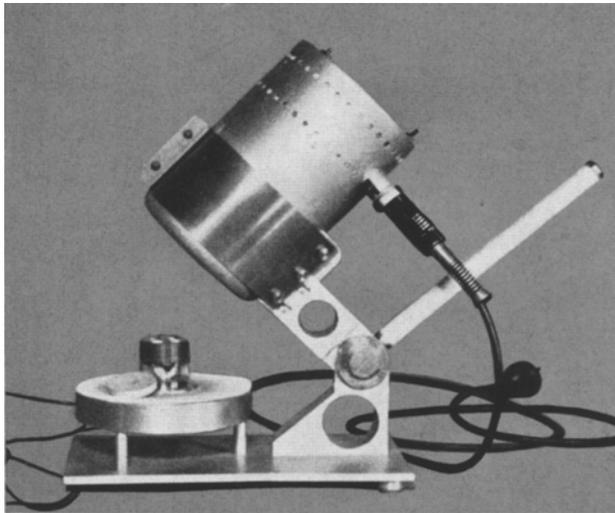


Abb. 2. Heizofen nach SCHEDLING aufgeklappt mit Mikroproben­träger auf der Fußplatte

Die ersten diesbezüglichen Beobachtungen stammen von LE CHATELIER (1887), aber erst ROBERTS-AUSTEN schuf 1889 die auf Differenztemperaturmessung beruhende DTA. Die Methode geriet in Vergessenheit, und erst 1934 setzte die Forschung auf diesem Gebiet vehement ein. Die Zahl der Veröffentlichungen ist seither sprunghaft gestiegen, wobei das Anwendungsgebiet, vor allem in der Mineralogie und Geologie sowie in den keramischen und anderen Industrien, nicht zuletzt zur Identifizierung von Kohlearten, aber auch auf anderen Gebieten liegt.

Dieses Verfahren zur quantitativen Untersuchung des Verhältnisses von Gesamtkieselsäure zum Gehalt an reinem Quarz in Lungenaschen scheiterte vorerst an den benötigten großen Staubmengen. Als aber Mikroprobenträger durch SCHEDLING entwickelt worden waren, schien die Zeit gekommen, die DTA für diesen Forschungszweck erstmals heranzuziehen.

Die von SCHEDLING entwickelte Apparatur besteht aus einem Heizofen mit konstantem Temperaturanstieg, wobei sich eine Aufheizung von  $10^{\circ}$  C/min als besonders günstig erwiesen hat. In diesem Ofen (Abb. 2) findet sich ein Probenträger mit zwei Bechern; in den einen kommt eine inerte Vergleichssubstanz, in den anderen die zu prüfende Lungenasche. Eingebaut sind zwei Thermoelemente (NiCr-Thermokonstantan). Das Prinzip ist aus dem Schaltbild (Abb. 3) ersichtlich. Die Differenztemperatur der beiden Proben wird einem empfindlichen Spiegelgalvanometer zugeführt, der über einen Folgeschreiber unmittelbar die Aufzeichnungen der Differenztemperatur gestattet. Die Untersuchung erfolgt bei Anheizung und Abkühlung, die entstehenden Zacken sind immer wieder reproduzierbar. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,5 mg absolut. Die qualitative Auswertung der Kurve läßt erkennen, ob Quarz vorhanden ist; mit Hilfe von Eichkurven ist auch die quantitative Bestimmung des Quarzanteiles der Asche und im Zusammenhalt mit der chemischen Gesamt-Kieselsäurebestimmung die Feststellung des Quarzanteiles neben Silicaten im Staub möglich. Die Tabelle zeigt die ermittelten Werte bei den bisherigen Untersuchungen.

Der Aschegehalt der Lungen ist ein Maßstab für die Verstaubung im allgemeinen. Der Gehalt an Gesamt-Kieselsäure ist aber je nach Staubart wechselnd und ebenso der Quarzgehalt im speziellen. Nicht jeder Staub mit Siliciumgehalt führt zur Silikose. Diese muß histologisch verifiziert werden. Die Relation der chemisch ermittelten Gesamt-Kieselsäurewerte und DTA-Werte für Quarz zu den histologischen Veränderungen läßt die Beziehung zwischen Quarzgehalt und histologischen Veränderungen erkennen und erlaubt einen Einblick in die Genese dieser an der Spitze stehenden Berufskrankheit (Tabelle).

Die Feststellung der Staubzusammensetzung in Silikoseknoten, vor allem des Quarzanteiles in diesen, erscheint uns auch deshalb von Bedeutung, weil Arbeiter die Betriebe wechseln und so verschiedenen Stäuben ausgesetzt werden. Schon auf der Schnittfläche silikotischer Knoten in den Lungen kann man auffallende Verschiedenheiten von Farbe und Zeichnung erkennen, die auf Einatmung verschieden

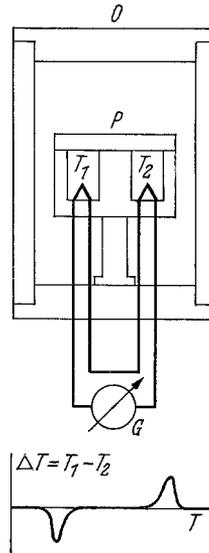


Abb. 3. Schaltbild. O Ofen, P Mikro-Probenträger mit Thermoelement  $T_1$  und  $T_2$ ; G Galvanometer, Differenztemperaturkurve  $\Delta T = T_1 - T_2$ .

zusammengesetzter Stäube hinweisen. Es kann ein Bergmann in einem staubgefahrdeten Betrieb sich eine Silikose zugezogen haben, ohne daß bereits auffallende Krankheitserscheinungen aufgetreten wären. Findet nun ein Arbeitsplatzwechsel statt und es sind in einem späteren Betrieb die Bedingungen zur Entstehung einer Silikose nicht gegeben, so ist

Tabelle. *DTA-Ergebnisse an veraschten Lungenproben*

	SiO <sub>2</sub> (Quarz) in % der Gesamt- Kieselsäure	Grad der histolo- gischen Verände- rungen		SiO <sub>2</sub> (Quarz) in % der Gesamt- Kieselsäure	Grad der histolo- gischen Verände- rungen
S., Karl . . . .	<1	0	R., Franz (1) .	3—5	+
S., Leopold . . .	1	0	R., Franz (2) .	6—10	++
P., Walter . . . .	<2	—	Sch., Johann (1)	1—2	0
Sv., Leopold . . .	3	+	Sch., Johann (2)	6—10	+++ (Ballung)
K., Georg . . . .	3	+	L., Hermann (1)	7—10	++
H., Friedrich (1) .	3	+	L., Hermann (2)	7—10	++
H., Friedrich (2) .	3—5	+	G., Leopold . . .	8—10	++
Sch., Josef . . . .	4—6	+	W., Franz . . . .	9—11	++
R., Josef . . . .	5—7	++	O., Anton . . . .	12—14	++
W., Friedrich . . .	8	+	Ö., Johann . . .	35—40	++
H., Anton . . . .	Quarzgehalt nicht feststellbar, da die Quarzreaktion von anderen unbekanntem Reaktionen überlagert ist				

Die verschiedenen Werte bei den jeweils gleichen Fällen erklären sich aus den entnommenen verschiedenen Lungenpartien mit verschiedengradigen Lungenveränderungen.

der schicksalsmaig fortschreitende Prozeß, der erst später zur Ausbildung eines schweren Krankheitsbildes führt, unverständlich. Es ist aber nicht gleichgültig, in welchem Betrieb sich der Arbeiter das Leiden zugezogen hat, weil davon die Sicherungsvorkehrungen gegen Schädigungen der anderen Arbeiter abhängen. Die Untersuchungen haben somit auch eine eminente prophylaktische Bedeutung.

Es kann durch Analyse von Lungenstaub im Vergleich zur Analyse des Staubes an den verschiedenen Arbeitsplätzen, aber auch aus der quantitativen Bestimmung des Quarzanteiles ähnlicher Gesteinsstaube eine Entscheidung über die Herkunft des Staubes aus einem bestimmten Betrieb getroffen werden, was auch für die Entscheidung von Rentenansprüchen von ausschlaggebender Bedeutung sein kann.

Wieweit sich dieses Verfahren auch für andere Gebiete der Gewerbeuntersuchungen und der Toxikologie anwenden lassen wird, muß sich erst zeigen, insbesondere da das Verfahren von PREINING und SCHEDLING auch für Temperaturen bis —160° C ausgebaut wurde und so flüchtige Stoffe nach vorherigem Gefrieren und darauffolgendem Aufheizen qualitativ und quantitativ untersucht werden können.

Während der Drucklegung ist es uns in Zusammenarbeit mit Dozent Dr. A. PREISINGER vom Mineralogischen Institut der Universität Wien (Vorstand: Prof. Dr. F. MACHATSCHKE) gelungen, durch Röntgen-Beugungsaufnahmen wertvolle quantitative Kontrollen durchzuführen, worüber demnächst gemeinsam berichtet werden soll.

### Literatur

- <sup>1</sup> SCHMIDT, K. G.: Die Routinebestimmung von freier Kieselsäure im Phosphorsäureaufschluß. Staub **20**, 404—411 (1960).
- <sup>2</sup> LE CHATELIER, H.: C.R. Soc. Biol. (Paris) **104**, 1443 (1887).
- <sup>3</sup> ROBERTS-AUSTEN, W. C.: Proc. Inst. Mech. Eng. S. 35 (1889).
- <sup>4</sup> SCHEDLING, J. A.: Differentialthermoanalyse. Radex-Rundschau H. 4, 600—611 (1959) (ausführliches weiteres Literaturverzeichnis).
- <sup>5</sup> PREINING, O., u. J. A. SCHEDLING: Differentialthermoanalyse im Temperaturbereich von etwa 0°C bis zur Temperatur der flüssigen Luft, S.-B. öst. Akad. Wiss. II, **167**, 137—142 (1958).

Prof. Dr. L. BREITENECKER,  
Institut für gerichtliche Medizin der Universität,  
Wien IX (Österreich), Sensengasse 2