

Version Januar 2018

## Factsheet

# Kühlschmierstoffe

**Michael Koller**

Kühlschmierstoffe werden zur Kühlung und Schmierung in der spanabhebenden Metallindustrie verwendet.

Sie sind eine äusserst heterogene Stoffgruppe und bestehen aus einem Basisöl und verschiedenen Additiven. Das Basisöl ist ein Mineralöl, ein natürliches Esteröl oder ein synthetisches Öl. Zu den Additiven gehören beispielsweise Biozide, Antirostmittel, Emulgatoren. Während des Gebrauchs eines Kühlschmierstoffes bilden sich Sekundärstoffe wie Nitrosamine, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe oder Metallabriebe.

Kühlschmierstoffe können Haut- und Atemwegserkrankungen verursachen, wobei die Hauterkrankungen (Kontaktekzem) zahlenmässig bei weitem überwiegen. Bei den Atemwegserkrankungen sind vor allem Reizungen und Asthma bekannt. Erkrankungen sind dem entsprechenden Unfallversicherer zu melden.

Dieses Factsheet gibt einen kurzen Überblick über die verschiedenen Arten von Kühlschmierstoffen und behandelt anschliessend die wichtigsten Krankheitsbilder. Ebenso geht er kurz auf die neuen Schweizer Grenzwerte ein.

## 1. Kühlschmierstoffe

Kühlschmierstoffe (KSS) dienen der Kühlung und Schmierung bei verschiedenen Prozessen in der Metallverarbeitung. Durch den Einsatz von KSS verringert sich die Reibung zwischen den Metallteilen, das Werkzeug wird gekühlt und der Verschleiss der Bearbeitungswerkzeuge vermindert. Durch die KSS werden auch Abfälle wie zum Beispiel Metallabriebe abtransportiert. In der Schweiz sind gemäss Schätzungen der Suva grössenordnungsmässig 150'000 Arbeiter gegenüber KSS exponiert.

<b>Deutsch</b>	Kühlschmierstoff
<b>Französisch</b>	fluides de coupe fluides d'usinage des métaux lubrifiants réfrigérants
<b>Englisch</b>	metal working fluid (MWF) metal working coolant cutting fluids machining fluids

Tabelle 1: Französische und englische Bezeichnungen für Kühlschmierstoff

## 1.1. Bestandteile von Kühlschmierstoffen

Es gibt zahlreiche KSS mit den unterschiedlichsten Zusammensetzungen. Grundsätzlich besteht ein KSS aus einem Basisstoff, aus Additiven und Sekundärstoffen.

### 1.1.1. Basisöl

Das Basisöl ist entweder ein Mineralöl, ein natürliches Öl oder ein synthetischer Stoff:

- **Mineralöle**

Mineralöle werden aus Rohpetrol durch Vakuumdestillation hergestellt. Die EU unterscheidet je nach Raffinationsgrad drei Gruppen von Mineralölen: *unrefined or mildly refined oil*, *highly refined oil* und *other lubricant oil*. Die grösste Gruppe stellen die *lubricant oils* dar, bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit mehr als 15 C-Atomen, mit verschiedenen CAS-Registrierungsnummern und unbestimmtem Raffinationsgrad (DECOS 2010). Die meisten Mineralöle werden nicht für KSS gebraucht, sondern in der Textilindustrie, dem Druck, der Landwirtschaft, Kosmetik, Pharmazie oder – eine seltenere Anwendung – als künstlicher Nebel in der Unterhaltungsindustrie eingesetzt.

Früher bestanden KSS vor allem aus reinen Mineralölen ohne Wasser (engl. *straight mineral oil*, *neat oil* oder *non-soluble oil*), heute sind die meisten KSS mit Wasser gemischte Emulsionen.

- **Natürliche Esteröle**

Bei den natürlichen Esterölen handelt es sich um pflanzliche, tierische oder marine Carbonsäureester. Esteröle verdampfen wenig und sind biologisch abbaubar. Sie altern allerdings schnell und verhalten sich aggressiv gegenüber Dichtungen.

- **Synthetische Öle**

Synthetische Öle sind beispielsweise Polyalphaolefine, Polyalkylbenzole, Polyglykole oder synthetische Esteröle (zum Beispiel Trimethylolpropan-

Ester). Ihre Zusammensetzung ist klar definiert, sie sind rein, besitzen einen hohen Flammpunkt mit geringer Verdunstungsneigung, eine niedrige Viskosität und altern langsam.

### 1.1.2. Additive

Normalerweise werden zum Basisstoff verschiedene Zusätze (Additive) hinzugegeben, um zum Beispiel in wassermischbaren KSS das Bakterienwachstum zu verhindern oder nicht mischbare Substanzen zu emulgieren. In der folgenden Tabelle sind einige häufige Additive angegeben:

<b>Wirkung des Additivs</b>	<b>Beispiele von Additiven</b>
Antimikrobielle Wirkung	gering flüchtige Formaldehyddepotstoffe bzw. formaldehydfreisetzende Verbindungen wie O-Formale d.h. Acetale und Halbacetale sowie N-Formale d.h. Aminale und Halbaminale des Formaldehyds, z.B. Hexahydrotriazine, Imidazolidine, Oxazolidine, Hexahydrotriazine, Morpholine; Triazine; Thiazole; Isothiazolinone; Phenole
Erhöhung der Schmierigkeit	Fettige Öle
Schutz vor Korrosion, Oxidation und Rost	Amine wie Triethanolamin, Aminophosphate, Sulfonate, Phosphate und Thiophosphate, Alkylsuccinsäuren, Borate, Carbonsäuren und Amin- und Alkalisalze hiervon, Carbonsäureamide, Nitrite, Phenole, Zink
Schleissverminderung	Arylphosphate, Alkyldithiophosphate
pH-Regulation	Ethanolamine
Verminderung der Nebel- oder Schaumbildung	Polyisobutene, Polyorganosiloxane
Haftverbesserung	Polymethacrylate, hochpolymere Aluminiumseifen, ungesättigte Fettsäuren
Verbesserung des Viskositätsindex	Polymethacrylate, Polyisobutene
Verhinderung von Verschweissungen bei Hochdruck	organische Chlor-, Schwefel- oder Phosphorverbindungen wie z.B. Dithiophosphorsäureester, Zinkdialkyldithiophosphate, Chlorparaffine
Emulgatoren, Detergentien, Lösungsvermittler	Petroleumsulfonate, Alkaliseifen, Aminseifen, Tenside, Naphthensäure-Salze, Fettalkoholpolyglykoether, Metallphenate, -salicylate, sulfonate, -alkoholate
Farb- und Duftstoffe	

Tabelle 2: Beispiele von Additiven (BIA 1982; DGUV 2009; INRS 2005)

### 1.1.3. Sekundärstoffe

Während des Gebrauchs eines KSS sammeln sich weitere Agentien im KSS an, diese werden "Sekundärstoffe" genannt. Es handelt sich dabei beispielsweise um polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), Nitrosamine, Metallabsplitterungen und -stäube, Reinigungsmittel, Lösungsmittel oder Lacke, Farben und andere mehr:

- **PAH** entstehen einerseits bei der Herstellung des Mineralöls aus dem Rohpetrol und andererseits während des Gebrauchs des KSS durch die hohen Temperaturen (bis 700°C). PAH können krebserregend sein (siehe auch Kapitel 2.3.). In den heute gebräuchlichen, hochraffinierten, unrecyclierten Mineralölen finden sich kaum mehr PAH in relevanten Konzentrationen.
- In wassergemischten KSS können verschiedene **Mikroben** wie Pilze (Candida oder Fusarium) und Bakterien (Pseudomonas, Legionellen, Mykobakterien) wachsen (INRS 2008). Einige dieser Bakterien können die Ursache der sogenannten exogen-allergischen Alveolitis (EAA) sein, sie können schädliche Endotoxine oder geruchsbelästigende, schwefelhaltige Gase bilden.
- Bakterien reduzieren ausserdem Nitrate, welche in KSS vorkommen können, zu Nitriten. Nitrite bilden mit im KSS vorhandenen sekundären Aminen **Nitrosamine**. Einige dieser Nitrosamine sind krebserregend (siehe Kapitel 2.3.)

## 1.2. Einteilung in wassermischbare und nicht-wassermischbare KSS

Es existieren verschiedene Möglichkeiten, wie KSS eingeteilt werden können, zum Beispiel kann man sie in mineralölbasierte versus synthetische KSS oder in wassermischbare versus nicht-wassermischbare KSS einteilen. Eine im deutschsprachigen Raum gebräuchliche Einteilung ist die folgende:

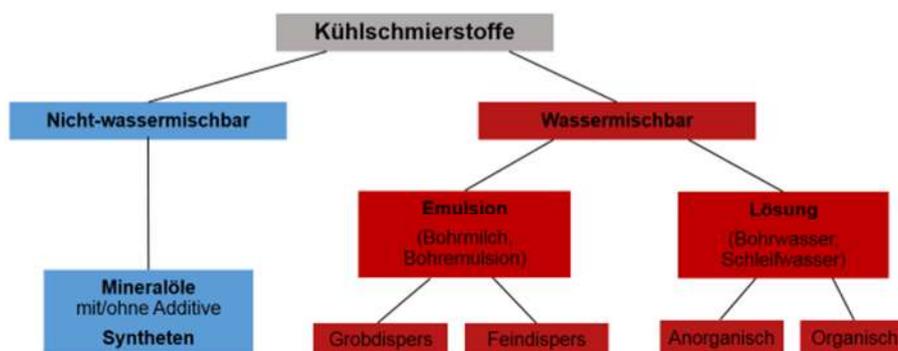


Abbildung 1: Einteilung von KSS [modifiziert nach schleifoel.de]

### 1.2.1. Nicht-wassermischbare KSS

<b>Deutsch</b>	Bohröl Schleiföl Schmieröl Walzöl
<b>Französisch</b>	fluides non-aqueux huiles entières hydrocarbures de synthèse (rare)
<b>Englisch</b>	straight oil neat oil non-soluble oil

Tabelle 3: Deutsche, französische und englische Bezeichnungen für nicht-wassermischbare KSS

Nicht-wassermischbare KSS werden in erster Linie als Schmiermittel (*engl. lubricants*) eingesetzt. Es handelt sich vor allem um Mineralöle oder andere Öle, welche heutzutage meistens zusammen mit Additiven verwendet werden, die bis 40% eines KSS ausmachen können). Sie werden nicht mit Wasser verdünnt (INRS 2008)(NIOSH 1998b; OSHA 1999)(DECOS 2010).

### 1.2.2. Wassermischbare KSS

Wassermischbare KSS werden in erster Linie als Kühlmittel (*engl. coolants*) verwendet. Man unterscheidet grobdisperse Emulsionen, feindisperse Emulsionen und synthetische Lösungen:

#### *Grobdisperse Emulsion*

Es handelt sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit 30 – 85% Basisöl, welche mittels Emulgatoren stabilisiert wird. Der Wasseranteil ist variabel und der Aspekt milchartig (DECOS 2010)(INRS 2008).

<b>Deutsch</b>	grobdisperse Bohrmilch oder Bohremulsion
<b>Französisch</b>	émulsions huiles solubles lubrifiants (réfrigérants) miscibles à l'eau
<b>Englisch</b>	soluble oil or emulsifiable oil metal working fluids

Tabelle 4: Deutsche, französische und englische Bezeichnungen für nicht-wassermischbare grobdisperse Emulsionen

### Feindisperse Emulsion

Es handelt sich um eine feine Emulsion mit 5 – 20% Basisöl, verschiedenen Emulgatoren und synthetischen Stoffen in Wasser. Der Aspekt ist opaleszent. (DECOS 2010) (INRS 2008)

<b>Deutsch</b>	feindisperse Bohrmilch oder Bohremulsion
<b>Französisch</b>	microémulsions lubrifiants (réfrigérants) semi-synthétiques fluides semi-synthétiques
<b>Englisch</b>	semisynthetic fluids

Tabelle 5: Deutsche, französische und englische Bezeichnungen für nicht-wassermischbare feindisperse Emulsionen

### Synthetische Lösung

Hierunter versteht man wässrige Lösungen ohne jegliche Basisöle. Die Lösung besteht aus 70-95% synthetischen Additiven. Der Aspekt ist transparent.

<b>Deutsch</b>	synthetische Lösungen
<b>Französisch</b>	lubrifiants (réfrigérants) synthétiques fluides synthétiques <sup>1</sup> solutions vraies
<b>Englisch</b>	synthetic fluids <sup>2</sup>

Tabelle 6: Deutsche, französische und englische Bezeichnungen für nicht-wassermischbare synthetische Lösungen

## 1.3. Probenahme-und Analyse von Kühlschmierstoffen in Luft

Während des Arbeitsprozesses entstehen einerseits KSS-Aerosole (Nebel; *engl. mist; franz. brouillard d'huile*), andererseits KSS-Dämpfe (Gas; *engl. vapour; franz. vapeurs*).

### 1.3.1. Aerosole

Aerosole sind feine in Luft suspendierte Teilchen. Im Fall von Nebel handelt es sich bei diesen Teilchen um Tröpfchen. Grosse Aerosole entstehen beim Schleifen und Drehen, kleinere beim Fräsen (Piacitelli et al. 2001). Bei hoher Bearbeitungsgeschwindigkeit und bei Arbeiten mit nicht-wasserlöslichen KSS bilden sich mehr Aerosole als bei kleinen Geschwindigkeiten und bei wassergemischten KSS. Zu be-

<sup>1</sup> Im Unterschied zu „fluides synthétiques“ versteht man unter „huiles synthétiques“ nicht-wassermischbare KSS (*huiles entières*) aus synthetischen Ölen

<sup>2</sup> Demgegenüber handelt es sich bei „synthetic oils“ um nicht-wassermischbare KSS (*straight oils*) aus synthetischen Ölen

achten ist, dass die Aerosole nicht nur aus Basisstoff bestehen, sondern auch Additive oder Verunreinigungen beinhalten. Alle Inhaltsstoffe der Aerosole können unerwünschte Wirkungen an der Haut und in der Lunge verursachen. Kleinere, alveolengängige Aerosole ( $<5 \mu\text{m}$  aerodynamischer Durchmesser) gelangen in die tieferen Lungenregionen (Cohen and White 2006), grössere Aerosole sind eher für Irritationen der oberen Atemwege und der Augen sowie für den Geruch verantwortlich. Neben den Inhaltsstoffen spielt auch die Osmolalität für die toxische Wirkung eine Rolle.

Bei den Aerosolen unterscheidet man gemäss der europäischen Norm EN 481 (481 1993) folgende vier Aerosolfractionen:

- **totale Fraktion**  
alle luftübertragenen Partikel in einem gegebenen Volumen Luft
- **einatembare Fraktion (= *inhalable* = *inspirable fraction*)**  
alle über Nase und Mund eingeatmeten Partikel
- **thorakale Fraktion**  
alle Partikel, welche den Kehlkopf passieren
- **alveolengängige Fraktion (= *respirable fraction*)**  
alle Partikel, welche bis zu den Atemwegen ohne Zilien gelangen

Diejenige Fraktion, welche am besten mit den Gesundheitseffekten von KSS korreliert, ist die einatembare Fraktion. Der neue Schweizer Grenzwert für Aerosole bezieht sich deshalb auf die einatembare Fraktion. Trotzdem wird in vielen Studien auch heute noch mit der früher üblicherweise gemessenen totalen Fraktion gearbeitet, und einzelne Grenzwertkomitees beziehen ihre Grenzwerte auf die totale Fraktion. Die thorakale Fraktion wird von der NIOSH für den von ihr empfohlenen Grenzwert verwendet.

Um die Resultate der Studien und die Grenzwerte, welche sich auf verschiedene Aerosolfractionen beziehen, vergleichen zu können, muss man die verschiedenen Fraktionen ineinander umrechnen. Dies ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Verschiedene Autoren und Komitees haben Konversionsfaktoren bestimmt, welche man näherungsweise und mit gebührender Vorsicht benutzen kann (DECOS 2010)(DECOS 2010; Hallock et al. 1994; Lillienberg et al. 2008; Park 2012; Verma et al. 2006; Werner et al. 1996; Wilsey et al. 1996; Woskie et al. 1994; Woskie et al. 2003)(Verma 2007).

Zu beachten ist, dass die gemessene „totale“ Aerosolfraction nicht mit der oben angegebenen „totalen“ Aerosolfraction gemäss EN 481 übereinstimmt. Die gemessene „totale“ Aerosolfraction ist nämlich kleiner als die „einatembare“ Fraktion, was auf den ersten Blick paradox erscheint. Der Grund liegt darin, dass sich die gemessene „totale“ Fraktion auf eine Messmethode bezieht (zum Beispiel auf NIOSH Method 5524), und nicht auf die EN481-Definition (Verma et al. 2006).

### 1.3.2. Dämpfe

Unter Dampf versteht man den gasförmigen Anteil eines als Flüssigkeit vorliegenden Stoffes, welcher sich über der Flüssigkeit befindet. KSS-Dämpfe entstehen vor allem bei Ölen mit niedrigem Siedepunkt, niedriger Viskosität, hoher Temperatur und geringer Sättigung der Luft.

Bei der Beurteilung von Messungen von Aerosolen ist zu berücksichtigen, dass die sich auf dem Filter befindlichen Aerosole während des Messvorgangs verdampfen (*blow-off* Effekt) (Verma et al. 2006). Dadurch fällt die gemessene Aerosolkonzentration falsch tief aus (Raynor et al. 2000; Simpson 2003). Möchte man die gesamte Menge an KSS bestimmen, muss der entstehende KSS-Dampf in einer dem Filter nachgeschalteten Kartusche ebenfalls abgeschieden und analysiert werden. Das Ausmass der Evaporation hängt unter anderem von folgenden Parametern ab (Galea et al. 2012; Raynor et al. 2000; Steinsvag et al. 2006):

- Flüchtigkeit (d.h. Siedepunkt oder Flammpunkt) des KSS
- Viskosität
- Volumenstrom während der Messung
- Temperatur
- Nebelkonzentration bzw. dem Sättigungsgrad der Luft
- Zeit der Messung bzw. Aufbewahrung
- Filter (?)

In einer Studie des IST Lausanne aus dem Jahre 2009 konnte eindrücklich gezeigt werden, dass die Aerosole eines leichten Öls mit niedrigem Flammpunkt während eines vierstündigen Messvorgangs zu 100% vom Filter wegdampften (Khanh Huynh 2009)! Zu beachten ist, dass die Aerosole auf dem Filter nicht nur während des Messvorgangs, sondern auch während der Aufbewahrungszeit des Filters bis zur Analyse im Labor evaporieren können. Je tiefer die Temperatur während der Aufbewahrungszeit ist, desto weniger verdampft (Verma et al. 2006) (Simpson 2003). Deshalb werden bei den Messungen durch die Suva die verschlossenen Proben immer im Kühlschrank aufbewahrt, die Kühlschmierstoffe werden vom Filter und Harz möglichst rasch nach der Probenahme abgelöst und die Extrakte geschlossen bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt. In einer Suva-internen Untersuchung konnte nachgewiesen werden, dass auf diese Weise die Evaporation minimal ist, die Konzentrationsquotienten Dampf/(Dampf+Nebel) von verschiedenen Proben zeigten nämlich keine eindeutige Abhängigkeit zur Aufbewahrungszeit (Koller 2014).

Aerosolbasierte Grenzwerte sind aufgrund der in diesem Kapitel aufgeführten Gründe wahrscheinlich zu tief angesetzt. Da dies aber für alle Studien und Messungen generell zutrifft und zumeist keine Korrekturfaktoren angewendet werden, lassen sich die Resultate trotzdem relativ zueinander mit der gegebenen Vorsicht vergleichen.

### 1.3.3. Messmethodik der Suva

Bei Messungen der Suva werden sowohl die Aerosole als auch die Dämpfe gemessen. Die Aerosole (einatembare Fraktion) werden auf einem Glasfaserfilter und der Dampf in einem Adsorberharz XAD-2, welches sich in einer nachgeschalteten Kartusche befindet, gesammelt. Die in Tabelle 8 dargestellte Methode der Suva (abgeleitet von der BGIA) eignet sich für wassermischbare und nicht-wassermischbare KSS mit einem Flammpunkt  $>100^{\circ}\text{C}$  (leicht flüchtige KSS werden wie Lösemittel gemessen und analysiert).

1. Aerosol sammeln	Glasfaserfilter
2. Dampf sammeln	XAD-2 Harz
3. Extraktion bzw. Desorption des KSS	$\text{C}_2\text{Cl}_4^3$
4. Entfernung des Desorptionslösemittels und weiterer Lösemittel	Evaporation von $\text{C}_2\text{Cl}_4$ und leichtflüchtiger Lösungsmittel falls in gaschromatographischer Analyse nachgewiesen
5. Messung	Infrarot (zuvor Filtration)

Tabelle 7: Methode zur Analyse von KSS bei der Suva

Die Vorgehensweise der Suva erlaubt sowohl die Bestimmung von Aerosol als auch von Dampf. Interaktionen mit andern leichtflüchtigen organischen Stoffen (VOC) sind wegen der Evaporation nicht zu erwarten. Ein Nachteil der Suva-Methode ist, dass Lösemittel mit mittelschwerflüchtigen Komponenten von KSS mit leichtflüchtigen Anteilen nicht optimal aufgetrennt werden.

## 2. Erkrankungen im Zusammenhang mit Kühlschmierstoffen

### 2.1. Hauterkrankungen

Die häufigsten Erkrankungen im Zusammenhang mit KSS betreffen die Haut. Sie kommen meistens durch direkten Kontakt zustande. In einer finnischen Studie waren etwa 1.6 Arbeiter pro 1000 Arbeiter pro Jahr von einer Hautkrankheit betroffen (Suuronen et al. 2007). Im Jahr 2012 wurden von der Suva 105 Hauterkrankungen im Zusammenhang mit KSS anerkannt, was 19% aller anerkannten Hauterkrankungen entspricht.

---

<sup>3</sup>  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  wird als Desorptionsmittel gewählt, da es keine C-H-Bindungen aufweist und somit zu keinen Störungen in der IR-Analyse führt

Die häufigste Hauterkrankung im Zusammenhang mit KSS ist das irritativ-toxische **Kontaktekzem** (syn. kumulativ-subtoxisches Kontaktekzem, toxisch-degeneratives Kontaktekzem, Abnützungsdermatose), es macht bei den von der Suva anerkannten Hautfällen ungefähr 60% aller Fälle aus. Das allergische Kontaktekzem ist die zweithäufigste Hauterkrankung und macht bei der Suva etwa 30% der Fälle aus. Gemäss der oben erwähnten finnischen Studie sind Biozide mit einer Häufigkeit von einem Drittel die häufigsten ursächlichen Agentien des akuten Kontaktekzems in der metallverarbeitenden Industrie (Suuronen et al. 2007).

Das irritativ-toxische Kontaktekzem entsteht in erster Linie infolge wiederkehrenden Kontakts mit basischen, wassermischbaren KSS oder Additiven. Die dauernde Entfettung und Entwässerung der Haut führt zu Reizungen. Hinzu kommt, dass die Haut durch kleine Metallteilchen, feuchte Umgebung oder ausgiebiges Waschen mit Detergentien und Schrubben vorgeschädigt sein kann. In zwei Dritteln der Fälle sind die Hände (vor allem Handrücken), in einem Drittel die Vorderarme und selten andere Bereiche des Körpers (aerogene Übertragung, kontaminierte Kleider) betroffen. Allergische Ekzeme sind seltener, sie werden vor allem durch Biozide (insbesondere Formalaldehyd, Isothiazolinone, Butylcarbamate), Emulgatoren (zum Beispiel Ethanolamine, Colophonium) und Metalle ausgelöst (Suuronen et al. 2007). Die unerwünschte Wirkung kann aber oft nicht einer bestimmten Komponente des KSS zugeordnet werden.

Reine Mineralöle haben nur eine leicht haut-irritierende oder -sensibilisierende Tendenz, sie durchdringen die intakte Haut kaum. Mineralöle können hingegen **Ölakne** (Follikulitis), **Granulome** (nach akzidenteller Inokulation in die Haut), **Melanosen** (bei gleichzeitiger Irritation und UV-Bestrahlung), und **Keratosen** verursachen (Alomar 1994; DECOS 2010; NIOSH 1998a).

Selten werden bei Arbeiten mit KSS akrale, vitiligoartige Hypopigmentationen (**Leukoderma**) beobachtet, diese Veränderungen sind auf Phenole, welche als Antioxidantien gebraucht werden, zurückzuführen.

Krebserkrankungen im Zusammenhang mit KSS sind **Plattenepithelkarzinome** und **maligne Melanome**. Plattenepithelkarzinome traten früher wegen der in wenig raffinierten Mineralölen vorkommenden PAH auf.

## 2.2. Erkrankungen der Atemwege

Atemwegserkrankungen sind deutlich seltener als Hauterkrankungen (DGUV 2009). In der Schweiz wurden in den letzten zehn Jahren etwa 9 Fälle pro Jahr durch die Suva als Berufskrankheit anerkannt.

Atemwegserkrankungen sind in erster Linie auf Aerosole (Nebel) zurückzuführen. Dampf ist zwar meistens in höheren Konzentrationen als der Nebel vorhanden, er scheint jedoch weniger toxisch zu sein und in viel höheren Konzentrationen toleriert zu werden (Simpson et al. 2000)( Concawe 1981). Dies kann dadurch erklärt werden, dass der grösste Teil des Dampfes nach der Inhalation wieder ausgeatmet wird, während sich die Aerosole in der Lunge in Tröpfchenform ablagern. Hinzu kommt, dass sich Zusatz- und Sekundärstoffe in erster Linie im Nebel, und nicht

im Dampf befinden. Dies ist der Grund, weshalb sich die meisten internationalen Grenzwerte auf den Nebel beziehen. Welche der zahlreichen Komponenten eines KSS für eine respiratorische Störung verantwortlich ist, kann im Einzelfall oft nicht bestimmt werden (DECOS 2010; NIOSH 1998a), der Mineralölanteil eines KSS-Gemischs an sich dürfte bei der toxischen Wirkung aber klar im Hintergrund stehen.

Folgende Atemwegserkrankungen im Zusammenhang mit KSS werden beschrieben:

- **Husten und Schleimbildung** tritt vor allem bei Exposition gegenüber synthetischen und semi-synthetischen KSS auf.
- **Asthma** kann bei allen Arten von KSS auftreten, wobei bei wassergemischten oder synthetischen KSS das Risiko deutlich höher ist als bei nicht-wassermischbaren (Robertson et al. 2007).
- Chronische respiratorische Symptome wie **Atemwegsreizungen, Bronchitis** oder **Reduktionen der Lungenfunktion** können durch alle KSS-Arten verursacht werden (NIOSH 1998a), wobei bei Reizungen die wassergemischten KSS im Vordergrund stehen (AGS 2003). Inwiefern Expositionen gegenüber KSS zu chronischen Lungenveränderungen wie zum Beispiel einer COPD führen, ist noch nicht definitiv geklärt, so gibt es bis heute keine Studie mit quantitativen Messungen der KSS-Exposition und der Entwicklung von COPD (Picciotto et al. 2014).
- **Exogen-allergische Alveolitiden (EAA)** (engl. *hypersensitivity pneumonitis*) treten bei Exposition gegenüber bestimmten Bakterien (und Pilzen) auf, welche sich in wassermischbaren KSS vermehren können. Beispiele solcher Bakterien sind Mykobakterien (*Mycobacterium chelonae* oder *Mycobacterium immunogenum*), *Pseudomonas*, Legionellen, *Acinetobacter species*, Fusarien oder *Candida* (DECOS 2010; INRS 2008). Um zu verhindern, dass ein KSS mit solchen pathogenen Keimen überwuchert wird, werden Biozide zugegeben - diese können unter Umständen aber selber zu irritativen oder allergischen Atemwegs- und Hautproblemen führen. Es kann auch zu einer Überwucherung der gegenüber dem Biozid empfindlichen Bakterien mit resistenten Bakterien kommen, welche dann eine EAA auslösen können.
- Mineralöle weisen eine geringe akute Toxizität auf. Bei sehr hohen Konzentrationen (wie man sie in der metallverarbeitenden Industrie nicht mehr sieht) können sie zu **Lipoidpneumonien, Lungengranulomen** oder **Lungenfibrosen** führen. Mineralöle werden in der Lunge von Makrophagen phagozytiert (*foamy macrophages*), welche dann in die Lymphgefäße und die Lymphknoten des Mediastinums wandern. Von dort gelangen die Mineralöle dann in die Milz und das Fettgewebe.

## 2.3. Krebserkrankungen

### 2.3.1. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) können als Sekundärstoffe beim Gebrauch eines Mineralöls infolge starker Erhitzung (bis 700°C) entstehen. Früher, bis Mitte der Siebziger Jahre, enthielten viele Mineralöle PAHs schon von Beginn weg, da Mineralöle dazumals oft nur leicht raffiniert waren. Heutige Mineralöle sind in der Regel hochraffiniert und enthalten in nicht-recycliertem Zustand keine kritischen PAH-Konzentrationen mehr (Dalbey and Biles 2003).

PAKs verursachen unter anderem Hautkrebs (erstmals im Jahr 1775 von Sir Percival Pott am Hodensack bei Kaminfegern beschrieben), aber auch Blasenkrebs und andere. Unraffinierte und wenig raffinierte Mineralöle mit PAKs werden deshalb in der CLP-Verordnung oder von der IARC als eindeutig krebserregend für den Menschen eingeteilt. Für hochraffinierte Mineralöle gibt es keine eindeutigen Hinweise auf ein karzinogenes oder genotoxisches Potenzial (DECOS 2010). Sie werden von der IARC in die Krebskategorie 3 eingeteilt (*not classifiable as to their carcinogenicity to humans*).

Zur Bestimmung der PAK-Konzentration kann als Surrogatmarker (Ersatzmarker) der DMSO-Extrakt verwendet werden. In der EU werden Mineralöle mit einer DMSO-Fraktion >3% in die Krebskategorie 1B (*substances presumed to have carcinogenic potential for humans*) eingeteilt, Öle mit einer DMSO-Fraktion <3% werden nicht klassifiziert.

### 2.3.2. Nitrosamine

Nitrosamine können entstehen, wenn sekundäre Amine (zum Beispiel Diethanolamin oder Morpholin) und nitrosierende Stoffe wie Nitrite im KSS vorhanden sind und miteinander reagieren. Nitrite bilden sich in wassermischbaren KSS durch bakterielle Reduktion von Nitraten. Verschiedene Nitrosamine sind kanzerogen, beispielsweise Nitrosodiethylamin (NDEA) und Nitrosodimethylamin (NDMA), welche in der Schweizer Grenzwertliste in die Kanzerogenitätsklasse 1<sub>B</sub> (Stoffe, die für den Menschen als krebserregend angesehen werden sollten) und vom IARC in die Gruppe 2A eingeteilt sind (*probably carcinogenic to humans*).

Um die Bildung von Nitrosaminen zu verhindern, sollten wenn möglich KSS ohne sekundäre Amine benutzt werden. Zusätzlich ist der Einsatz von Nitrosierungshemmern in Erwägung zu ziehen, da es während der Arbeit zur Einschleppung von nitrosierbaren Aminen kommen kann.

### 2.3.3. Metalle

Weitere krebserregende Stoffe sind Nickeloxide und andere **kanzerogene Metalle**, die in das KSS gelangen können. Sie können zum Beispiel zu Lungenkrebs führen.

## 2.4. Weitere Erkrankungen und Gefahren

- Wundinfektionen aufgrund bakterieller Besiedelung in wassergemischten KSS (DGUV 2009)
- Erhöhtes Sturzrisiko wegen der Bildung von KSS-Filme auf dem Boden
- Bildung von explosiven Gemischen
- Exposition gegenüber anderen toxisch wirkenden Substanzen wie Formaldehyd, N-Nitroso-Oxazolidin, primären Alkanolaminen

## 3. Prävention

### 3.1. Arbeitshygienische Massnahmen

Arbeitshygienische Massnahmen werden nach dem **STOP-Prinzip** durchgeführt:

1. **S**ubstitution
2. **T**echnische Massnahmen  
(Kapselung, Quellenabsaugung, Lüftung, Raumeinteilung etc.)
3. **O**rganisatorische Massnahmen  
(Schulung und Information der Mitarbeiter, Regeln für den Umgang mit KSS etc.)
4. **P**ersonenbezogene Massnahmen (persönliche Schutzausrüstung PSA)

Einige allgemeine Regeln für den Umgang mit KSS sowie der Umlaufsysteme sind in folgender Tabelle angegeben:

<b>Messgrösse</b>	<b>Bedeutung/ Verfahren</b>
Aussehen	Sichtbare Fremdstoffe (Schlamm/Fremdöle)
Geruch	Diverse Verunreinigungen
Brechung	Konzentration, Keimbefall
pH (6.5 - 10; häufig zwischen 8 und 9)	Keimbefall (pH fällt bei Keimbefall ab)
Wasserhärte dH°	Bei hohem dH°: Stabilitätsprobleme Bei tiefem dH°: Schaumbildung
Schaumtest	30 sec schütteln. Wenn der Schaum nach 15 sec weg ist, ist der Test bestanden.
Keimzahl	Allenfalls Biozid nachdosieren und UV-Entkeimung
Leitkeim	Überwachung durch nicht-pathologischen Keim
Nitritkonzentration	In Deutschland: <20 mg/l

	Nitrosierungshemmer verwenden Keine nitratenthaltende KSS kaufen bzw. keine Zugabe von Nitraten
--	---

Tabelle 8: Faktoren, welche bei der Kontrolle und Pflege von KSS berücksichtigt werden müssen

Da sich diese Publikation auf arbeitsmedizinische Aspekte konzentriert, verweisen wir im Zusammenhang mit arbeitshygienischen Massnahmen auf die Fachliteratur, wie zum Beispiel die Suva-Checkliste 67056 „Schmiermittel und Kühlschmierstoffe“, die Suva-Checkliste 67035 und zusätzlich das Merkblatt 44074 „Hautschutz bei der Arbeit“, das deutsche Internetportal [www.kuehlschmierstoffe.de](http://www.kuehlschmierstoffe.de), die Publikation BGR/GUV-R 143 „Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen“ der DGUV oder die periodisch aktualisierte Stoffliste gemäss DIN 51385 des Deutschen Verbands der Schmierstoffindustrie (VSI).

### 3.2. Arbeitsmedizinische Massnahmen

Eigentliche **arbeitsmedizinische Vorsorgeprogramme** der Suva für KSS existieren nicht, es sind aber Vorsorgeprogramme für diverse Metalle oder für industrielle Betriebe im Allgemeinen vorhanden. Die mit KSS arbeitenden Betriebe können über diese Programme der Suva unterstellt werden, falls dies für nötig befunden wird. Die Auswahl eines solchen Programms hängt von der Risikobeurteilung ab (zum Beispiel durch einen ASA-Spezialisten). Eine Möglichkeit der Überwachung stellt das Biomonitoring einer Substanz dar, wobei dies bei der Heterogenität der KSS nicht immer einfach abzuklären ist. Vorschläge für arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen finden sich bei NIOSH, OSHA oder bei der DGUV.

## 4. MAK-Werte für KSS

Zur Beurteilung des Erfolgs von arbeitshygienischen und arbeitsmedizinischen Massnahmen können die MAK-Werte für KSS und Einzelkomponenten von KSS herangezogen werden. In der Schweiz existieren seit 2016 drei neue Grenzwerte für KSS, und zwar einer für reine Mineralöle und zwei für KSS im Allgemeinen:

<b>Reine, hochraffinierte Mineralöle</b>	5 mg Aerosol/m <sup>3</sup> (e)
<b>KSS im Allgemeinen (inkl. Additive)</b>	1 mg Aerosol/m <sup>3</sup> (e)
	10 mg (Aerosol + Dampf)/m <sup>3</sup>

Tabelle 9: Schweizer Grenzwerte am Arbeitsplatz für Mineralöle und KSS im Allgemeinen. e, einatembare Fraktion.

Detaillierte Angaben zur Herleitung der neuen Grenzwerte finden sich in (Koller 2014), im Folgenden sind die wichtigsten Punkte der Begründungen kurz zusammengefasst.

#### **4.1. Zum Grenzwert für Mineralöle**

Reine, hochraffinierte Mineralöle (ohne Additive) werden heutzutage kaum mehr als KSS eingesetzt. Trotzdem ist die Festlegung eines Grenzwerts sinnvoll, denn Mineralöle werden in andern Gebieten wie der Kosmetik, im Unterhaltungssektor oder in der Flugbranche zur Simulierung von Rauch zu Trainingszwecken verwendet. Dem Schweizer Grenzwert liegen verschiedene tierexperimentelle Studien und Beurteilungen von ausländischen Komitees (insbesondere SCOEL und ACGIH) zugrunde.

Reine, hochraffinierte Mineralöle sind nicht krebserregend, bei Gebrauch können aber krebserregende Substanzen entstehen. Deshalb wurden sie in die Krebskategorie C2 (cave: neue Schreibweise gemäss CLP-Verordnung) eingeteilt. Weitere Notationen liegen nicht vor, denn Mineralöle sind nicht sensibilisierend, werden über die Haut nicht in relevantem Ausmass resorbiert und sind nicht reproduktionstoxisch.

#### **4.2. Zum Grenzwert für KSS im Allgemeinen**

Das Setzen von Grenzwerten für KSS im Allgemeinen (inklusive Additive) ist äusserst schwierig, handelt es sich doch bei KSS um heterogene Gemische mit unterschiedlichster Zusammensetzung. Ausserdem bestehen Unterschiede in den Messmethoden (Aerosole versus Dampf, verschiedene Aerosolfraktionen), Analysemethoden (Gravimetrie, Spektroskopie, mit und ohne Extraktionsschritte), im Design der zugrundeliegenden Studien, in der Berücksichtigung von Confoundern (zum Beispiel Raucherstatus) oder in der Definition der Diagnose (zum Beispiel Asthma). Es ist nicht möglich, einen einheitlichen, rein gesundheitsbasierten Grenzwert für alle KSS inklusive Additive herzuleiten. Trotzdem ist es für den Arbeitshygieniker und auch für den Betrieb selbst wichtig, einen Anhaltspunkt darüber zu haben, wie eine Exposition einzustufen ist.

Die Grundlage des neuen Schweizer Grenzwerts für KSS im Allgemeinen bildet in erster Linie eine Suva-interne Studie zur Exposition gegenüber KSS und zur Häufigkeit von Berufskrankheiten im Zusammenhang mit KSS (Koller 2014). Für die Grenzwertsetzung relevant sind dabei insbesondere die nicht-allergischen Atemwegserkrankungen – allergische Atemwegserkrankungen und Erkrankungen anderer Organe wie der Haut zeigen keine oder weniger eindeutige Dosis-Wirkungs-Beziehungen. Die Atemwegserkrankungen sind vor allem von der Aerosolkonzent-

ration, weniger von der Dampfkonzentration von KSS abhängig. Die Resultate wurden mit neueren Studien und den Begründungen zu Grenzwerten für KSS von internationalen Komitees (insbesondere NIOSH und DECOS) verglichen.

Es wurden zwei Grenzwerte festgelegt, der eine bezieht sich auf die Aerosolkonzentration, der andere auf die Summenkonzentration:

#### 4.2.1. Grenzwert für die Aerosolkonzentration

Der Grenzwert für die KSS-**Aerosolkonzentration** ist  $1 \text{ mg/m}^3$  (e). Dieser Wert liegt im Bereich der 90%-Perzentile der von der Suva gemessenen KSS-Konzentrationen der letzten 10 Jahre. In dieser Zeit traten kaum irreversible, nicht-respiratorische Atemwegserkrankungen auf, (cave Underreporting und Fehlen von langzeitigen Patientenbetreuungen). Diese Beobachtung muss in Bezug auf die grosse Anzahl Beschäftigter (ca. 150'000), welche mit KSS in Berührung kommen, gesetzt werden. Der Wert von  $1 \text{ mg/m}^3$  (e) liegt ausserdem im Bereich der meisten andern internationalen Grenzwerte für KSS im Allgemeinen und im Bereich der Konzentrationen in den meisten Studien, unterhalb derer keine schweren unerwünschten Effekte auftraten. Allerdings beziehen sich die Studien oder internationalen Grenzwerte teilweise auf verschiedene Aerosolfractionen (einatembar, thorakal, total) und müssen auf die in der Schweiz üblicherweise benutzte einatembare Aerosolfraction umgerechnet werden, was zu Ungenauigkeiten führt (siehe Tabelle 7). Einige neuere Studien zeigen ausserdem, dass auch unterhalb von  $1 \text{ mg/m}^3$  (e) geringgradige unerwünschte Effekte auftreten könnten.

#### 4.2.2. Grenzwert für die Summenkonzentration

Der neue Grenzwert für die Summenkonzentration ist  $10 \text{ mg/m}^3$ . Grenzwerte für die KSS-Summenkonzentration existieren unseres Wissens nur gerade in der Schweiz und Österreich. Ausserdem gibt es keine Studien, welche eine Dosis-Wirkungs-Beziehung unter Benutzung der Summenkonzentration aufzeigen. Dennoch wurde die Festlegung eines Grenzwerts für die Summenkonzentration als sinnvoll erachtet, da die Summenkonzentration historischerweise in der Schweiz gemessen wird und da erfahrungsgemäss die Sichtigkeit in Fabrikhallen und die Filmbildung auf dem Boden mit der Summenkonzentration korreliert. Als Grundlage für den neuen Grenzwert wurde die 90%-Perzentile der Messungen der letzten 10 Jahre genommen, welche aufgerundet  $10 \text{ mg/m}^3$  entspricht. Dies ist ein rein technisch basierter Wert und hat keinen Zusammenhang mit gesundheitlichen Aspekten. Er entspricht dem früheren Summenwert der DFG (wurde ausgesetzt) und der Hälfte des österreichischen Summenwerts, ebenso liegt er unter der 90%-Perzentile von  $17 \text{ mg/m}^3$  einer deutschen Studie aus dem Jahr 2006 (Breuer 2006).

#### 4.2.3. Zu den Notationen

KSS im Allgemeinen sind ein äusserst heterogenes Gemisch, eine Zuordnung zu einer Krebskategorie ist nicht möglich. Da aber bei Gebrauch krebserregende Sekundärstoffe entstehen können, wurden KSS im Allgemeinen der Krebsklasse C2 (gemäss neuer Schreibweise analog zur CLP-Verordnung) zugeordnet. Sensibilisierungen sind wegen der Additive (Biozide etc.) möglich, weswegen die S-Notation vergeben wurden. KSS werden normalerweise nicht über die Haut in relevantem Ausmass resorbiert. Reprotoxische Eigenschaften kommen nicht generell vor. Falls sich bei Einzelstoffen in den KSS Notationen oder auch Grenzwerte finden, so sind diese selbstverständlich zu beachten.

## 5. Das Wichtigste für die Praxis in Kürze

- Kühlschmierstoffe sind eine heterogene Stoffgruppe mit zahlreichen verschiedenen Inhaltsstoffen. Neben einem Basisöl finden sich unterschiedliche Additive wie Biozide, Antirostmittel, Emulgatoren etc. sowie Sekundärstoffe wie zum Beispiel Nitrosamine, PAH oder Metallabriebe, die sich erst mit dem Gebrauch des KSS bilden.
- Bei den durch Kühlschmierstoffen verursachten Beschwerden stehen Hauterkrankungen, insbesondere das Kontaktekzem, im Vordergrund.
- Atemwegserkrankungen sind weit weniger häufig. Es finden sich hier vor allem Reizungen und Asthma, auch an die exogen-allergische Alveolitis sollte gedacht werden.
- Krebserkrankungen sollten dank des Einsatzes hochraffinierter und reiner Mineralöle kaum mehr auftreten, sofern die Kühlschmierstoffe bestimmungsgemäss gebraucht werden und keine kanzerogenen Sekundärstoffe auftreten.
- Die korrekte Anwendung von arbeitshygienischen und arbeitsmedizinischen Massnahmen kann helfen, das Auftreten von Beschwerden zu vermindern.
- Treten bei Personen, welche mit Kühlschmierstoffen in Kontakt kommen, Haut- oder Atemwegsbeschwerden auf, sollte eine mögliche berufsbedingte Erkrankung in die Differenzialdiagnose miteinbezogen werden. Neben Anamnese (inklusive sorgfältiger Arbeitsanamnese) und Untersuchung ist ein Besuch des Arbeitsplatzes in Erwägung zu ziehen. Besteht der Verdacht auf eine Berufskrankheit, sollte der Fall dem entsprechenden Unfallversicherer gemeldet werden.

## Glossar

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
ASA	Arbeitsärzte und andere Spezialisten der Arbeitssicherheit
BGIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz
CLP	Classification, Labelling and Packaging
COPD	Chronic Obstructive Pulmonary Disease
DECOS	Dutch Expert Committee on Occupational Safety
DGUV	Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
DMSO	Dimethylsulfoxid
EAA	Exogen-allergische Alveolitis
IARC	International Agency for Research on Cancer
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IST	Institut Universitaire Romand de Santé au Travail
KSS	Kühlschmierstoffe
MAK	Maximale Arbeitsstoffkonzentration
NDEA	Nitrosodiethylamin
NDMA	Nitrosodimethylamin
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PSA	Persönliche Schutzausrüstung
SCOEL	Scientific Committee on Occupational Exposure Limits
VOC	Volatile Organic Compounds
VSI	Verband der Schmierstoffindustrie

## Literatur

- 481 E (1993) Workplace atmospheres - Size fraction definitions for measurement of airborne particles. The European Standard EN 481.,
- AGS (2003) TRGS 901-72. Luftgrenzwerte für komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische. BArbBl.
- Alomar A (1994) Occupational Skin Disease from Cutting Fluids. *Occup Dermatoses* 12(3):537-546
- BIA (1982) Die Beurteilung von Mineralölkonzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz. Mineralöle als Kühlschmierstoffe, vol 3. Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit
- Breuer GG, N.; von Hahn, N.; Range, D. (2006) Kühlschmierstoffe und sonstige komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische in Arbeitsbereichen. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 66(10):399-405
- Cohen H, White EM (2006) Metalworking fluid mist occupational exposure limits: a discussion of alternative methods. *Journal of occupational and environmental hygiene* 3(9):501-7 doi:10.1080/15459620600867872
- Concawe (1981) Guidelines for the determination of atmospheric concentrations of oil mists. Concawe, Den Haag
- Dalbey WE, Biles RW (2003) Respiratory toxicology of mineral oils in laboratory animals. *Applied occupational and environmental hygiene* 18(11):921-9 doi:10.1080/10473220390237548
- DECOS (2010) Aerosols of mineral oils and metalworking fluids (containing mineral oils), vol 2011/12, The Hague
- DGUV (2009) BGR/GUV-R-143. Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen. DGUV
- Galea KS, Searl A, Sanchez-Jimenez A, et al. (2012) Oil mist and vapour concentrations from drilling fluids: inter- and intra-laboratory comparison of chemical analyses. *The Annals of occupational hygiene* 56(1):61-9 doi:10.1093/annhyg/mer078
- Hallock MF, Smith TJ, Woskie SR, Hammond SK (1994) Estimation of historical exposures to machining fluids in the automotive industry. *American journal of industrial medicine* 26(5):621-34
- INRS (2005) Captage et traitement des aérosols de fluides de coupe, vol ED 972,
- INRS (2008) Contamination des fluides de coupe aqueux et prévention des risques biologiques. *hygiène et sécurité du travail* 211(2):31-43
- Khanh Huynh CH, H.; Parrat, J.; Wolf, R.; Perret, V. (2009) Occupational Exposure to Mineral Oil Metalworking Fluid (MWFs) Mist: Development of New Methodologies for Mist Sampling and Analysis. Results from an Inter-laboratory Comparison. *Journal of Physics: Conference Series* 151:1-17
- Koller MF (2014) Evaluation der Schweizer Richtwerte am Arbeitsplatz für Kühlschmierstoffe. MAS ETH UNIL Work & Health, ETH Zurich and University Lausanne
- Lillienberg L, Burdorf A, Mathiasson L, Thorneby L (2008) Exposure to metalworking fluid aerosols and determinants of exposure. *The Annals of occupational hygiene* 52(7):597-605 doi:10.1093/annhyg/men043
- NIOSH (1998a) Criteria for a Recommended Standard. Occupational Exposure to Metalworking Fluids. NIOSH, Cincinnati
- NIOSH (1998b) What you need to know about occupational exposure to metalworking fluids, vol 116,

- OSHA (1999) Final Report of the OSHA Metalworking Fluids Standards Advisory Committee. Occupational Safety and Health Administration, p 202
- Park D (2012) The occupational exposure limit for fluid aerosol generated in metalworking operations: limitations and recommendations. *Safety and health at work* 3(1):1-10 doi:10.5491/shaw.2012.3.1.1
- Piacitelli GM, Sieber WK, O'Brien DM, Hughes RT, Glaser RA, Catalano JD (2001) Metalworking fluid exposures in small machine shops: an overview. *AIHAJ : a journal for the science of occupational and environmental health and safety* 62(3):356-70
- Picciotto S, Chevrier J, Balmes J, Eisen EA (2014) Hypothetical interventions to limit metalworking fluid exposures and their effects on COPD mortality: G-estimation within a public health framework. *Epidemiology (Cambridge, Mass)* 25(3):436-43 doi:10.1097/ede.0000000000000082
- Raynor PC, Volckens J, Leith D (2000) Modeling evaporative loss of oil mist collected by sampling filters. *Applied occupational and environmental hygiene* 15(1):90-6 doi:10.1080/104732200301890
- Robertson W, Robertson AS, Burge CB, et al. (2007) Clinical investigation of an outbreak of alveolitis and asthma in a car engine manufacturing plant. *Thorax* 62(11):981-90 doi:10.1136/thx.2006.072199
- Simpson AT (2003) Comparison of methods for the measurement of mist and vapor from light mineral oil-based metalworking fluids. *Applied occupational and environmental hygiene* 18(11):865-76 doi:10.1080/10473220390237386
- Simpson AT, Groves JA, Unwin J, Piney M (2000) Mineral oil metal working fluids (MWFs)-development of practical criteria for mist sampling. *The Annals of occupational hygiene* 44(3):165-72
- Steinsvag K, Bratveit M, Moen BE (2006) Exposure to oil mist and oil vapour during offshore drilling in Norway, 1979-2004. *The Annals of occupational hygiene* 50(2):109-22 doi:10.1093/annhyg/mei049
- Suuronen K, Aalto-Korte K, Piipari R, Tuomi T, Jolanki R (2007) Occupational dermatitis and allergic respiratory diseases in Finnish metalworking machinists. *Occupational medicine (Oxford, England)* 57(4):277-83 doi:10.1093/occmed/kqm011
- Verma DK (2007) Relationships between inhalable, thoracic, and respirable aerosols of metalworking fluids. *Journal of occupational and environmental hygiene* 4(4):266-71 doi:10.1080/15459620701212994
- Verma DK, Shaw DS, Shaw ML, Julian JA, McCollin SA, des Tombe K (2006) An evaluation of analytical methods, air sampling techniques, and airborne occupational exposure of metalworking fluids. *Journal of occupational and environmental hygiene* 3(2):53-66 doi:10.1080/15459620500471205
- Werner MA, Spear TM, Vincent JH (1996) Investigation into the impact of introducing workplace aerosol standards based on the inhalable fraction. *The Analyst* 121(9):1207-14
- Wilsey PW, Vincent JH, Bishop MJ, Brosseau LM, Greaves IA (1996) Exposures to inhalable and "total" oil mist aerosol by metal machining shop workers. *American Industrial Hygiene Association journal* 57(12):1149-53 doi:10.1080/15428119691014260
- Woskie SR, Smith TJ, Hallock MF, et al. (1994) Size-selective pulmonary dose indices for metal-working fluid aerosols in machining and grinding operations in the automobile manufacturing industry. *American Industrial Hygiene Association journal* 55(1):20-9 doi:10.1080/15428119491019221

Woskie SR, Virji MA, Hallock M, Smith TJ, Hammond SK (2003) Summary of the findings from the exposure assessments for metalworking fluid mortality and morbidity studies. Applied occupational and environmental hygiene 18(11):855-64 doi:10.1080/10473220390237377