

Zirkonium

Synonyma:

Zirkonium-Pulver

Chemische Formel:

Zr

Beschaffenheit:

Schwarzes, ungiftiges, leicht entzündliches, an der Luft besonders bei Erwärmung über 150 °C sowie durch Schlag, Reibung, Stoß und elektrostatische Aufladung selbstentzündliches Metallpulver. Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung brennbarer Gase. Hohe Verbrennungswärme.

Beim Verarbeiten größte Vorsicht!

Physikalische Daten:

Atomgewicht 91,22; Dichte 6,52; Smp. 1855 °C; Sdp. über 2900 °C; Zündtemp. 80–350 °C

MAK: Zirkonverbindungen als Zr 5 mg/m³

Vorkommen:

Das nicht lebensnotwendige Zirkonium findet sich in der Natur überall in Form seiner Verbindungen. Es ist mit anderen Metallen vergesellschaftet in vielen Mineralien anzutreffen. Die technisch wichtigsten Zirkoniumminerale sind Zirkonerde (ZrO₂-Baddeleyit) und Zirkon (ZrO₂ · SiO₂) (MERJAN, 1984).

Der natürliche mittlere Zirkoniumgehalt liegt im Boden bei ungefähr 150 bis 300 ppm, im Süßwasser zwischen 0,002 bis 0,02 ppm und im Seewasser zwischen 0,02 bis 0,5 ppb.

Verwendung:

Legierungen (für Flugzeugbau, Implantate), Katalysatoren, Blitzlichtpulver, Röntgenkontrastmittel (ZrO₂)

Aufgrund der Korrosionsbeständigkeit sowohl des reinen Metalls als auch als Legierungsbestandteil ist es in der Luftfahrt-, Raumfahrt- und Reaktortechnik zu einem wichtigen Werkstoff geworden. Seine Eigenschaft, Neutronen abzustößen, wird zur Abschirmung der Heizelemente in Druckwasser- und Heißwasserreaktoren ausgenutzt. Zirkoniumverbindungen können zur Imprägnierung von Textilien, in Farben und Pigmenten, zur Ledergerbung und in der Glas- und Keramikindustrie eingesetzt werden.

Wirkungscharakter:

Bei Zirkonium-enthaltenden, industriellen Abfällen handelt es sich größtenteils um Zirkon und Zirkonerde. Diese sind wasserunlöslich, weitgehend inert und haben nur eine geringe Toxizität. Wasserlösliche Zirkoniumverbindungen werden schnell bei pH-Werten von 4 bis 9,5 in die schwerlösliche Zirkonerde umgewandelt.

Stoffwechselverhalten:

Der große Teil aufgenommener wasserlöslicher Zirkoniumsalze wird im Dünndarm zu Zirkoniumoxiden umgewandelt. Aufgenommene wasserlösliche Zirkoniumverbindungen verteilen sich rasch im Körper. HAMILTON et al. (1972 und 1973) fanden bei Menschen Zirkoniumkonzentrationen in Gehirn, Niere,

Leber, Lunge und Muskel zwischen 0,01 bis 0,06 µg/g, im Lymphknoten variierten sie zwischen 0,3 bis 0,6 µg/g bezogen auf Naßgewicht.

Es ist deshalb zu vermuten, daß der Darm den Hauptausscheidungsweg darstellt (MERIAN, 1984).

Aufnahme:

Lunge, Gastrointestinaltrakt

Ausscheidung:

Harn (Stuhl)

Nachweis:

Die Nachweisgrenze der Flammen-AAS für Zirkonium beträgt 5 µg/ml, die der Emissionsspektrometrie 2 µg/ml oder 5 ng/ml bei Verwendung eines Lichtbogens bzw. Plasmas (PINTA, 1978). Eine Verbesserung der Analysemethoden ist durch die Kombination der Komplexbildungs-Extraktionstechnik mit der flammenlosen AAS zu erwarten.

Tab. 1: Nachweis und Grenzwerte für Zirkonium

Probenmaterial		Methode	Nachweisgrenze	Grenzwerte
EDTA-Blut	2 ml	ICP-MS	0,2 µg/l	12–28 µg/l
Serum	2 ml		0,2 µg/l	
Harn	10 ml		0,2 µg/l	< 2,0 µg/l
Hausstaub	0,5 g		10 µg/kg	< 1,4 mg/kg
Luft				MAK: 5 mg/m ³
Boden	1 g		10 µg/kg	DEK: 210 mg/kg

Symptome:

Akut:

Diarrhoo

Chronisch:

Leberschädigung, Hautallergien

Toxizität:

SCHROEDER und BALASSA (1966) kommen aufgrund einer Literaturübersicht über die Biochemie des Zirkoniums zu der Aussage, daß dieses Metall für Mensch und Tier nicht essentiell ist. In einer russischen Untersuchung an 120 Arbeitern, die Zirkonium- und Titanerzstaub einatmeten, wurden Kopfschmerzen, Unruhe und ein leichter systolischer Blutdruckanstieg festgestellt.

Zirkoniumverbindungen waren früher Bestandteil von Hautsalben und Deodorants. Zwischen 1951 und 1958 enthielten mehr als 30 kommerziell erhältliche Deodorants (Stifte oder Sprays) Zirkonium. Auch in zahlreichen Giftefeu- bzw. Gifteiche-Heilmitteln wurden bis in die 50er Jahre Zirkoniumverbindungen als Bestandteile verwendet. Sowohl bei der Anwendung der Deodorants als auch dieser Heilmittel wurden Hautgranulome und Überempfindlichkeitsreaktionen vom verzögerten Typ bei Menschen beobachtet (EPSTEIN und ALLEN, 1964). Eine karzinogene und teratogene Wirkung von Zirkoniumverbindungen ist nicht bekannt. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration für einen 8-Stunden-Tag beträgt nahezu in allen westlichen Ländern 5 mg/m³ für Zirkoniumverbindungen (als Zirkonium berechnet, MAK, 1983). Unbedenkliche Grenzwerte im biologischen Material können bisher nicht angegeben werden. Dies gilt ebenfalls für die maximal tolerierbare tägliche Aufnahme von Zirkonium mit der Nahrung und dem Trinkwasser (MERIAN, 1984).

Therapie:

Hände und Gesicht mit viel Wasser spülen, Dexamethason-Spray (Auxiloson-Dosier-Aerosol!) bei Brandgasen.

Therapie-chronisch:

– Expositionsstopp:

Alle diesbezüglichen Giftquellen meiden (siehe Vorkommen)

– Zusatzgifte meiden:

Nahrungsgifte (Pestizide), Verkehrsgifte (Benzol, Blei, Formaldehyd), Wohngifte (Formaldehyd, Lösemittel, Biozide), Kleidergifte (Formaldehyd, Farben).

– Zahnherde beseitigen:

Tote Zähne und eitrige Zähne sowie Weisheitszähne ziehen, ehemalige Amalgamzähne ziehen und Zahnfach ausfräsen.

Falls verschiedene Metalle im Mund, alle entfernen und metallfreie Versorgung.

– Vitamin- und eiweißreiche Nahrung:

Frische Nahrung, Gemüse, Fleisch.

Viel Bewegung an frischer Luft.

Täglich zwei Liter Leitungswasser trinken, positives Denken, viel Freude, glückliches Sexualleben.

– Erst nach erfolgreicher Durchführung obiger Maßnahmen Versuch einer medikamentösen Besserung der Organschäden:

Schwindel: Gingko biloba 3x 30 mg täglich

Schwäche bei „MS“: Spasmocyclon 3x 1 Drg.

Schlafapnoe: Uniphyllin minor 1/2–2 Tbl. abends

Tetanie: Ca-EAP 3x 2 Drg.

Immundefizienz und Nervenstörung: Johanniskraut, Tee trinken.

Spezielles Metall-Gegengift <DMPS/DMSA> (oder angegebene) in großen Abständen (6-12-24 Wochen), solange Giftausscheidung ansteigt und Besserung der Vergiftungssymptome eintritt.

Meiden aller Metalle im Mund.

Meiden aller fließenden Ströme bei Elektrosensibilität.

Meiden aller Autofahrten wegen Autoabgase.

Nicht im Umkreis von 5 km um eine Müllverbrennungsanlage o. ä. wohnen.

Zink auffüllen, um die Nierenausscheidung des Metalls und eine Steigerung der Metallothioneine zu erreichen (Unizink 0-1-3 Drg.).

Literatur:

BAYER, G., WIEDEMANN, H.-G.: *Chemie Unserer Zeit* 15, Nr. 3: 88–97 (1981)

BERMAN, E.: in: THOMAS, L.C. (ed.): *Toxic Metals and their Analysis*. Heyden Int. Topics in Science (1981)

BOWEN, H.J.M.: *Environmental Chemistry of the Elements*, 273, Academic Press, London (1979)

BROOKS, C.K.: *Radiochem. Acta* 9: 157 (1968)

BROWNING, E.: *Toxicity of Industrial Metals*. Butterworth, London (1961)

DRESSLER, G., MINUTH, P., WOLZ, H.U.: in: *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Bd. 24, S. 681–702, Verlag Chemie, Weinheim (1983)

EPESTEIN, W.L., ALLEN, J.R.: *J. Am. med. Assoc.* 190: 940–942 (1964)

HAMILTON, E.J., MINSKI, M.J., CLEARLY, J.J.: *Sci. Total. Environ.* 1: 341 (1972 und 1973)

MAK: Mitteilung XIX der DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Verlag Chemie, Weinheim (1983)

MERIAN, E.: *Metalle in der Umwelt*, Chemie, Weinheim (1984)

MILLER, G.L.: *Zirconium*. Academic Press, New York (1954)

PINTA, M.: *Modern Methods for Trace Element Analysis*. Ann. Arbor. Science, Ann Arbor, Mich. (1978)

REED, C.E.: *Arch. Ind. Health* 13: 578 (1956)

RUBEL, H.: *radex-Rundschau* 75, Nr. 1/2: 32–42 (1983)

SCHROEDER, H.A., BALASSA, J.J.: *J. Chron. Dis.* 19: 573 (1966)

- SMITH, I.C., CARSON, B.L.: Trace Metals in the Environment. Vol. 3. Ann. Arbor Science, Ann. Arbor, Mich. (1978)
- STOCKINGER, H.F.: In: Patty, F.A. (ed.): Industrial Hygiene and Toxicology, 2nd revised Ed., Vol. II, Intersciences Publishers Inc., New York (1967)
- VENUGOPAL, B., LUCKEY, T.D. (eds.): In: Metal Toxicology in Mammals, Part 2, second printing, Plenum Press, New York, London (1979)
- WELZ, B.: Atom-Absorptionsspektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim (1972)