



## **Untersuchungen eines Zuschlagstoffes (Woolit®), welches künstliche Mineralfasern enthält, in einer Ziegelei**

In einer Ziegelei in NRW wird ein durch die Fa. Woolrec in Hessen hergestelltes Produkt (Woolit®) als Zuschlagsstoff (als sogenanntes Porosierungsmittel) beim Brennen von Ziegeln eingesetzt, welches künstliche Mineralfasern (KMF) enthält.

Die Bezirksregierung Münster bat um Untersuchung des LANUV, ob künstliche Mineralfasern bei der Lagerung oder der Verwendung von Woolit® freigesetzt werden können.

Nach Angaben der Firmenvertreter handelt es sich bei dem durch die Firma Woolrec in Hessen in einem patentierten Verfahren hergestellten, Woolit® genannten Material, um ein Gemisch aus zerkleinerten z.B. beim Abbruch von Gebäuden anfallenden künstlichen Mineralfaserprodukten (Glaswolle, Steinwolle usw.) mit Ton, Gelatine, Wasser und Melasse (als Bindemittel). Das Stoffgemisch soll bestimmungsgemäß als Zuschlagstoff bei der Ziegelproduktion (neben anderen Zuschlagsstoffen wie z.B. Altpapier) für die Porenbildung sorgen. Gleichzeitig sollen beim Brennprozeß, der bei Temperaturen von bis zu etwa 950 °C stattfindet, die Struktur der künstlichen Mineralfasern, die im Woolit® gebunden vorliegen sollen, endgültig zerstört werden.

Das vorliegende Sicherheitsdatenblatt des Materials weist für Woolit® folgende mögliche Gefährdungen aus:

- ☞ Carc. Cat. 3, Krebserzeugend
- ☞ R40 (Verdacht auf krebserzeugende Wirkung)
- ☞ Xi (Reizend)
- ☞ R38 (reizt die Haut)

Gleichzeitig sind Angaben enthalten, nach denen das Material bei Freiluftlagerung innerhalb von 4 Monaten zu verarbeiten und bei stärkerer Austrocknung zu befeuchten ist. Ebenso soll während der Lagerung kein Umschichten der Haufwerke erfolgen.

Bei der anlässlich des Ortstermines am 28.02.2012 zusammen mit Vertretern der Ziegelei und der Bezirksregierung Münster durchgeführten Inaugenscheinnahme des Betriebes wurde der Produktionsablauf von den Firmenmitarbeitern erläutert. Gleichzeitig erfolgten mehrere Probenahmen (siehe unten) und im Anschluss daran erste Vor-Ort-Untersuchungen der trockenen Materialproben mittels mobilem Rasterelektronenmikroskop. Die anderen, noch feuchten Proben wurden im LANUV getrocknet und danach an den folgenden Tagen analysiert.

### **Ziel der Untersuchungen**

Die Untersuchung der Proben sollte Hinweise darauf geben, ob die künstlichen Mineralfasern im Woolit® so gebunden sind, dass eine Freisetzung von ggf. kritischen Fasern bei der Lagerung und dem bestimmungsgemäßen Gebrauch auszuschließen ist.

Weiterhin war zu überprüfen, ob die Annahme der kompletten Zerstörung der KMF beim Brennvorgang der Ziegel tatsächlich gerechtfertigt ist. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass es sich bei den entnommenen Proben ausschließlich um Stichproben handelt, die nicht dem An-

spruch einer repräsentativen Probenahme entsprechen. Die darauf basierenden Messungen liefern infolgedessen lediglich erste Einschätzungen der Sachverhalte. Zur vollständigen Abklärung der entsprechenden Fragestellungen werden deshalb weitergehende Messungen durch entsprechend spezialisierte Untersuchungsstellen empfohlen.

### **Eingesetzte Messmethodik und Bewertungskriterien**

Alle Untersuchungen auf Faseranteile wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Bei der Untersuchung mittels REM ermöglicht die Bildgebung eine Erkennung und nähere Charakterisierung der einzelnen Fasern hinsichtlich Erscheinungsbild sowie Abmessungen (Faserlänge und Querschnitt). Darüber hinaus erlaubt das Messverfahren aufgrund der energiedispersiven Röntgenspektroskopie in gewissen Grenzen die Elementzusammensetzung der Probe bzw. der darin enthaltenen einzelnen Faserpartikel zu ermitteln. Zu berücksichtigen ist, dass das eingesetzte Verfahren nur zur Elementuntersuchung von Oberflächen geeignet ist.

Ein notwendiges Kriterium für die Bewertung möglicher Gefährdungen durch künstliche Fasern ist das Vorhandensein von Einzelfasern oder Faserbruchstücken im kritischen lungengängigen Größenbereich (WHO-Fasern). Definitionsgemäß gehören hierzu Faserbestandteile mit einer Länge von  $> 5 \mu\text{m}$  und  $< 250 \mu\text{m}$ , einem Durchmesser von  $< 3 \mu\text{m}$  und einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von  $> 3$ .

Darüber hinaus ist eine ausreichende Biobeständigkeit der Fasern ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung krebserzeugenden Potentials. Hierzu wird nach TRGS 905 vereinfachend ein Kanzerogenitätsindex (KI) definiert, der sich aus der Differenz zwischen der Summe der Massengehalte (in v.H.) der Oxide von Natrium, Kalium, Bor, Calcium, Magnesium, Barium und dem doppelten Massegehalt (in v.H.) von Aluminiumoxid ergibt.

Diese Kenngröße lässt sich aus der mittels REM-EDX ermittelten elementaren Zusammensetzung der Fasern näherungsweise ableiten. Es handelt sich bei der Messung mittels REM-EDX lediglich um eine Schnellschätzung, da mit diesem Messverfahren die eigentlich zur KI-Berechnung notwendige Ermittlung des Gehaltes an Bor nicht möglich ist. Die KI-Ermittlung erfolgt daher hier immer ohne Berücksichtigung von Bor und zusätzlich unter Zugrundelegung eines vergleichsweise hohen Borgehaltes, wie er in reinem Borsilikatglas vorliegen würde (ca. 9 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

Insbesondere bei älteren KMFs werden regelmäßig KI-Werte unter 30 (Kategorie 2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“) oder teilweise auch zwischen 30 und 40 (Kategorie 3 "Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben“) gefunden.

Aktuell auf dem Markt befindliche KMF-Produkte weisen in der Regel KI-Werte  $> 40$  auf ("Keine Einstufung als krebserzeugend.").

Die Bewertung der Mineralfasern auf mögliche krebserzeugende Eigenschaften hängt somit stark vom Alter und der Herkunft der verwendeten Ausgangsmaterialien ab.

## Zu den Proben und Ergebnissen im Einzelnen

An zwei auf dem versiegelten Firmengelände unter freiem Himmel lagernden Haufwerken (3.000 t) aus Woolit® wurden Proben oberflächennah genommen, getrocknet und untersucht. Aufgrund des Zustandes der Lagerfläche (versiegeltes Firmengelände) zeigte sich, dass auch beim Umgang mit dem Material, z.B. beim Weitertransport an die Produktionsstellen eine Weiterverbreitung des Materials nicht auszuschließen ist.

Dem Augenschein nach handelt es sich bei dem Material um ein bräunliches ton- bzw. erdähnliches Material, welches in feineren Anteilen und insbesondere in bis zu mehreren Millimeter großen Agglomerationen vorliegt. Die einzelnen Krumen lassen sich sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand leicht in feinste Partikel zerdrücken. Faseranteile sind mit bloßem Auge kaum zu erkennen.

Bei der REM-Untersuchung wurden jedoch entgegen dem Augenschein fast ausschließlich Fasern gefunden; der vom Hersteller erwähnte Anteil an Ton ist offensichtlich sehr gering. Die Fasern, die als KMF identifiziert wurden, lagen teilweise in Agglomeraten vor, jedoch auch völlig ungebunden. Die Möglichkeit des Abwehens von Fasern erscheint somit bei trockenem Material als durchaus möglich bzw. sogar wahrscheinlich.

Da der Verbund der Fasern im Ausgangsmaterial (z.B. Dämmplatten etc.) bei der Aufbereitung zu Woolit® durch die Zerkleinerung zerstört wird und die Fasern stark gebrochen werden, ist zu vermuten, dass von dem aufbereiteten Material eine größere Gefährdung ausgehen könnte als vom ursprünglichen. Eine Bindung der Fasern durch Melasse im Woolit® erscheint darüber hinaus insofern fragwürdig, da hier bei offener Lagerung auch Auswascheffekte durch Regenwasser wahrscheinlich sind.

Auch die Zerstörbarkeit der vorliegenden Agglomerate bei selbst geringen mechanischen Einwirkungen lässt eine Faserfreisetzung plausibel erscheinen.

Bei der Untersuchung mittels REM wurde Fasermaterial mit sehr stark variierenden Faserlängen und Faserdurchmessern gefunden. Aufgrund der unterschiedlichen Herkunft des Materials ist dies auch nicht anders zu erwarten. Es liegt vermutlich ein Gemisch aus Glas- und Steinwollen unterschiedlichster Zusammensetzung aus unterschiedlichsten Herstellungszeiträumen vor.

An verschiedenen Fasern des Materials wurde die Zusammensetzung und daraus der KI-Index ermittelt. Die hierbei ermittelten Werte sind überwiegend der kritischsten Kategorie 2 zuzuordnen. Fasern bzw. Faserbruchstücke mit dieser Zusammensetzung können, wenn sie die entsprechenden Größen- und Längenkriterien erfüllen, als krebserregend für den Menschen angesehen werden. Neben vielen dickeren Fasern sind Fasern entsprechender Geometrie, die die Charakteristiken von WHO-Fasern erfüllen, in der Probe zweifellos ebenfalls enthalten.

Auf dem versiegelten Firmengelände befand sich im Umfeld der Haufwerke eine bis zu 10 cm hohe Schlammschicht von abgeschwemmten oder durch Transporte verteilten Materialien. Das Niederschlagswasser sammelt sich in einem Absetzbecken, aus der eine Sedimentprobe entnommen wurde. Auch in dieser fanden sich hohe Gehalte an künstlichen Mineralfasern. Der Ablauf des Absetzbeckens entwässert in ein Regenrückhaltebecken, von dem das Wasser ohne weitere Klärung in die Vorflut gelangt.

Zur Zeit des Ortstermins fand kein regulärer Betrieb der Ziegelei statt. Normalerweise werden im laufenden Betrieb die Ziegeleinsatzstoffe (Tonmaterialien, Woolit® und ggf. weitere Zuschlagsstoffe) gemischt, der eigentliche Brennvorgang der Ziegel (wenige Stunden) erfolgt nach einer längeren Trocknungsphase der Rohziegel (in der Regel mehrere Tage).

Die Abluft aus der Trockenkammer gelangt über einen Kaminzug ungefiltert ins Freie. Im Bereich der Abluftführung der Trocknung wurden zwei Proben genommen, sowohl von der Kaminwand wie auch von der seitlichen Kaminöffnung.

Im Bereich der Kaminwand konnten bei der Messung vor Ort keine künstlichen Mineralfasern nachgewiesen werden, die Probe der Kaminöffnung wies jedoch deutlich erkennbar eine Reihe von Fasern auf.

Im Brennbereich wurde eine Tupfprobe im Bereich der Luftschächte genommen, die den Brennraum durchlüften. In dieser Stichprobe konnten lediglich Spuren von KMF-Fragmenten gefunden werden.

In durch Sägevorgänge von fertigen Ziegeln entstandenen Stäuben aus einem Betriebsbereich, in dem fertige Wandformteile erstellt werden, konnten vereinzelt KMF gefunden werden.

Weiterhin wurde ein fertiger Ziegel (50 x 24 x 14 cm) zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Die inzwischen ebenfalls erfolgten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen dieses Ziegels zeigen, dass immer noch deutlich erkennbare Faseranteile nachweisbar sind. Dies gilt sowohl für Tupfproben auf der Oberfläche des Ziegels, als auch innerhalb des Ziegels selbst (Tupfproben an frischen Bruchkanten innerhalb des Materials). Hierbei sind sowohl ganz oder teilweise in die Ziegelmatrix eingebundene wie auch mehr oder weniger freie Faserfragmente erkennbar. Teilweise, jedoch nicht durchgängig, sind Schmelzspuren an den Faserfragmenten erkennbar (Zusammenbacken mehrerer Fasern, abgerundete Faserenden usw.). Sowohl bei den Fasern im Ziegelstaub, wie auch bei den Tupfproben an den Ziegelflächen konnten, wie im Woolit® selbst, Faserfragmente mit KI-Werten im Bereich der Kategorie 2 gefunden werden. Es ist daher davon auszugehen, dass nicht alle Faserstrukturen im Brennprozess zerstört werden.

Um diese Vermutung näher zu untersuchen, wurden im Labor in einem Muffelofen Untersuchungen durchgeführt, die die Veränderung der Fasermorphologie unter Temperatureinfluss zeigen sollten. Die Ziegel sollen nach Angabe von Firmenvertretern bei Temperaturen bis zu 950 °C gebrannt werden. Proben des Woolit® zeigten bei 850 °C nur relativ geringe Veränderungen, bei 950 °C ein zunehmendes Verkleben der Fasern, aber kein vollständiges Schmelzen. Ein vollständiger Abbau der Faserstrukturen ist bei diesen Temperaturen somit nicht erfolgt.

Eine Referenzprobe von sehr alten, in Bezug auf den KI-Wert der Kategorie 2 (krebserregend) zuzuordnenden Steinwollefasern aus einer früheren Untersuchung an anderer Stelle zeigte sogar bis 1100 °C keine wesentliche Veränderung, insbesondere keine erkennbaren Schmelzeffekte.

Eine Referenzprobe einer Glaswolle neuerer Generation, die in Bezug auf den KI-Wert als unproblematisch einzustufen ist, schmolz dagegen schon bei 850 °C vollständig.

Es lässt sich daraus der Verdacht ableiten, dass insbesondere ältere „kritische“ Mineralfasertypen beim Brennprozeß nicht vollständig zerstört werden können, wobei allerdings selbst für heute im Handel befindliche unkritische Steinwolleprodukte noch Schmelzbereiche  $> 1000\text{ °C}$  in den entsprechenden Produktspezifikationen der Dämmstoffproduzenten angegeben werden.

### **Zusammenfassend bleibt festzustellen:**

Die im Woolit® vorhandenen Fasern der vom LANUV untersuchten Proben vom 28.02.2012 sind aufgrund ihrer Zusammensetzung zu einem größeren Anteil in die Kategorie 2 („Krebs-erzeugend“) und zu einem geringeren in die Klasse 3 („Verdacht auf krebs-erzeugende Wirkung“) einzustufen. Es können zwar auch neuere Fasern vorhanden sein, der überwiegende Hauptanteil in den untersuchten Proben bestand jedoch offenbar aus alten, schwer abbaubaren KMF.

Von den im Freien gelagerten Haufwerken aus Woolit® geht solange keine nennenswerte Gefährdung durch Freisetzung von Fasern auf dem Luftwege aus, solange diese feucht gehalten werden. Beim oberflächlichen Abtrocknen ist mit einer Faserfreisetzung durch Abwehen zu rechnen, da keine feste Bindung sichergestellt ist. Auch die auf dem versiegelten Firmengelände existierenden Schlämme können nach Trocknung Fasern freisetzen. Es wird deshalb empfohlen, die im Freien gelagerten Haufwerke feucht zu halten und/oder abzuplanen. Das Firmengelände sollte gereinigt werden.

Wie die Fasergehalte im Schlammabsetzbecken nahelegen, ist eine Weiterverbreitung von Fasern durch Auswaschen ebenfalls nicht auszuschließen.

Die Faserstruktur des Woolit® wird beim Brennen der Ziegel ( $950\text{ °C}$ ) nicht vollständig zerstört. So sind auf der Oberfläche der Ziegelsteine, wie auch im Inneren Fasern vorhanden, deren Freisetzung z.B. beim Schneiden der Steine nicht ausgeschlossen werden kann.