

**Untersuchung von Dachpappen
auf karzinogene Fasern –
Probenahme, Probenaufbereitung
und Analysemethoden**
Matthias Failing

¹ Alle in dieser Präsentation verwendeten Texte, Fotos, Grafiken, und Logos sind Eigentum der GSU mbH, Urheberrechtsansprüche Dritter werden nicht berührt.

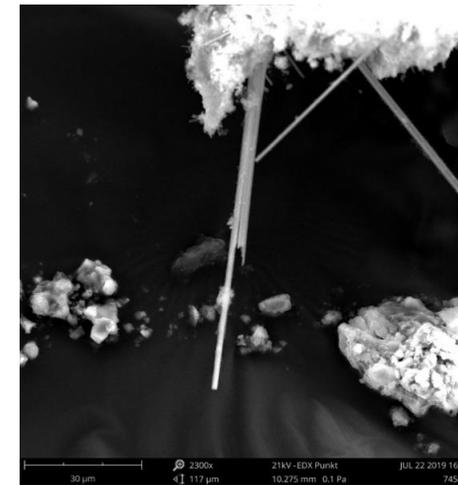
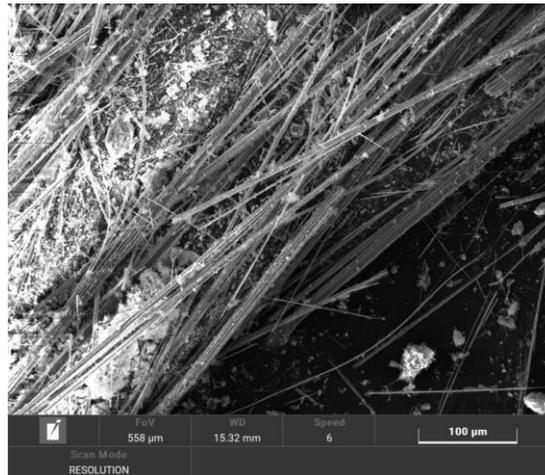
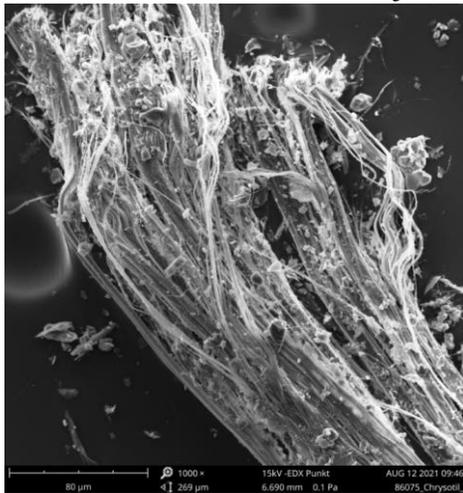
- 1 Was sind karzinogene Fasern?
- 2 Das Produkt asbesthaltige Dachpappe
- 3 Analyseverfahren
 - 3.1 Normenreihe VDI 3866
 - 3.2 ISO 22262-1 und -2
 - 3.3 BIA-Verfahren 7487
- 4 Beschreibung Analysenmethodik
- 5 Berechnung des Schätzergebnisses
- 6 Abschätzung der Nachweisgrenze
- 7 Darstellung im Prüfbericht
- 8 Probenahme
- 9 Zusammenfassung

Generelle morphologische Eigenschaften:

- lang gestreckte Partikel mit einem Verhältnis von Länge zu Dicke von mindestens 3 : 1
- länger als 5 μm , dünner als 3 μm

Asbest

- faserförmig ausgebildete Silikatminerale
- technisch relevant: Chrysotil, Krokydolith und Amosit



- technisch unbedeutend: Aktinolith, Anthophyllit und Tremolit (im wesentlichen geogene Beimischung in Zuschlagstoffen)

KMF

- Freizeichnungskriterien
- Biopersistenz (Halbwertszeit max. 40 Tage)

Allgemein

- PAK-Gehalt irrelevant, da Asbest sowohl in bitumen- als auch in teerhaltigen Pappen
- Asbestgehalt von 0,00-10% (VDI 3866, Blatt 5),
- max. 3 % (VDI 3866, Blatt 1, Produkte, die Asbest enthalten *können*, sog. bauchemische Stoffe, Quelle: UBA-Bericht 4/78: Analyse der Asbestindustrie.)
- In den letzten Jahren immer weniger Dachpappen mit > 1% Asbest. Meist in einem Bereich zwischen 0,01 und 0,1Ma%, häufig auch darunter.

Herkunft Asbest in den Dachpappen

- Zuschlagstoffe in der Bitumenbahn (Konzentration > 0,4 Ma%)
 - Sand, feinkörniger Splitt, Kalksteinmehl (und Asbest) wirken, armierend und/oder gerüstbildend. Erhöhung der Witterungsbeständigkeit
- Stoffe auf der Bitumenbahn (Asbest nicht gezielt zugesetzt, geogener Begleiter)
 - Besandung/Bepuderung ((gering) asbesthaltiger Sand, Talkum (auch Aktinolith/Tremolit!))

Was bedeuten die Massengehalte für die Herstellung/Dosierung der Dachpappen? (keine Beurteilung hinsichtlich der von dem Asbestgehalt ausgehenden Gefährdung!)

- 1 Ma%= 10 kg/t entspricht Asbestwürfel mit einer Seitenlänge von 16 cm/t
- 0,1 Ma % = 1 kg/t entspricht Asbestwürfel mit einer Seitenlänge von 7 cm/t
- 0,01 Ma% = 0,1kg/t entspricht Asbestwürfel mit einer Seitenlänge von 3 cm/t
- 0,001 Ma % = 0,01g/t entspricht Asbestwürfel mit einer Seitenlänge von 1,5 cm/t
- Unter 0,01 Ma% ist eine gezielte Zugabe von Asbest (Verbesserung der Eigenschaften) eher unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist die Kontamination der Zuschlagstoffe oder der Besandung/des Puders (Talkum = Aktinolith, Tremolit)
- Lt. VDI 3866 Bl. 1 gezielt zugesetzt bis ca. 0,4 Ma%, (Würfel mit einer Seitenlänge von 11 cm)
- Laut vdd spätestens seit 1979 (ehe. Westdeutschland) in den Mitgliedsbetrieben keine Verwendung von Asbest bei der Herstellung von Pappen (ehe. Ostdeutschland ab 1993)

- vdd Industrieverband Dach- und Dichtungsbahnen e. V. abc der Bitumenbahnen, TECHNISCHE REGELN, Seite 288

- Alle Methoden sind (elektronen-) optische Verfahren zur Erkennung der Morphologie
- Identifikation mit energiedispersiven Röntgenstrahlen oder aufgrund der optischen Dichte

Normenreihe VDI 3866 Normenreihe für „Bestimmung von Asbest in technischen Produkten“ (seit 12/2000), Vorläufer BGI 505-30/ ZH 1/120.30 (seit 1991)

- Blatt 1-5, relevant nur noch Blatt 1 und 5, teilweise Bl. 4
- Blatt 1 Entnahme und Aufbereitung der Proben
- Blatt 2 IR-Spektroskopie (zu hohe Nachweisgrenze, aber noch gültig, 2013 überprüft)
- Blatt 3 Röntgendiffraktometrie nicht realisiert
- Blatt 4 Phasenkontrastmikroskopie (NWG < 0,1Ma%, Bedarf gut ausgebildeter Mitarbeiter (Mineralogen))
- Blatt 5 Rasterelektronenmikroskopie

VDI 3866 Blatt 1 (Entnahme der Proben und Aufbereitung, Stand Dezember 2000, gepr. 2011)

Einschränkung:

- *Die Richtlinie mit ihren Folgeblättern ist nicht für den Nachweis oder Ausschluss von Asbest im Spurenbereich (z.B. Kontaminationen) vorgesehen, obwohl die mikroskopischen Analysenverfahren grundsätzlich zum Nachweis von Spuren geeignet sind. Der gesicherte Nachweis von kleineren Asbestgehalten als 1 % erfordert jedoch einen wesentlich höheren Aufwand, der das erforderliche Maß für die in dieser Richtlinie definierten Messaufgaben übersteigt*

VDI 3866 Blatt 5 seit 2000 (Bestimmung von Asbest, Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren), 2017 Erweiterung um Anhang B

- qualitativer Nachweis von Asbest in technischen Produkten, deren Asbestmassenanteil mindestens 1 % beträgt (NWG =1%)
- geeignet für Proben mit einem Asbestgehalt $<0,1\%$, auch bei Einbindung in organische Matrix (gezielte Präparation, Heißveraschung, Säureaufschluss)
- Angabe von Konzentrationsbereichen/ keine Quantifizierung, nur verbale Beschreibung
- „Asbest in Spuren“ bedeutet Asbestgehalt von $< 1\%$ also kleiner der theoretischen Nachweisgrenze
- Mit Anhang B kann Nachweisgrenze auf 0,001 M% gesenkt werden, dann auch für Dachpappen mit geringen Asbestgehalten geeignet.
- Berechnung Schätzwert möglich

ISO 22262-1 und -2

- Bereits 2012 (Part 1) bzw. 2014 (Part 2) also deutlich vor VDI 3688 Blatt 5, Anhang B veröffentlicht
- „Mutter der VDI 3866 Blatt 5, Anhang B“
- Generell für Produkte < 5 % Asbestanteil geeignet
- Anwendbar für Produkte mit sehr geringen Asbestanteilen, die in organischen Matrices eingebunden sind
- Geeignet für quantitative Analyse von Dachpappen “roofing felts“ (Teil 2)
- Heißveraschung und Säureaufschluss (VDI 3866, Blatt 5 verweist auf ISO 22262-2)
- Auch Aufkonzentrierung mittels Schwereretrennung möglich.
- Berechnung Schätzwert möglich

BIA-Verfahren 7487 (NWG 0, 008Ma%)

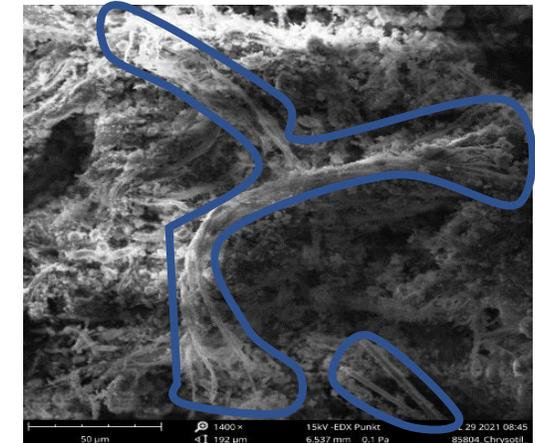
- Entwickelt für die Steinbruchindustrie zur Feststellung von Asbest im „Pudern und Stäuben“
- Filtrationsverfahren (VDI 3866, Blatt 5 verweist auf BIA 7487)
- Voraussetzung: zu untersuchendes Produkt liegt in Pulverform (< 100µm) vor oder kann in ein solches überführt werden.
- Probenaufbereitung für Dachpappen nicht geeignet.
- Berechnung Schätzwert möglich

Generell

- Bei allen Methoden: Visuelle Inspektion der Probe mittels Stereomikroskop / Lupe
- seit 1991 BGI 505.30 (Bestimmung der Massenanteile von Chrysotilasbest und Amphibolasbesten), prinzipiell für Luftmessung („in Feinstäuben“) ausgelegt, kann jedoch auch zur Bestimmung der Asbestminerale in Materialproben verwendet werden (nur Infrarot- und Phasenkontrastverfahren)
- seit 2000 wird (meistens) VDI 3866, Blatt 5 (REM) angewendet

Streupräparat/Zielpräparat (NWG $\geq 1\%$)

- Kommt bei Dachpappen nur noch selten zur Anwendung, da Massengehalt der Dachpappen meistens $< 1\%$
- erkennbare Fasern oder Faserbüschel werden gezielt herauspräpariert, auf einen Probenteller überführt und im REM identifiziert (morphologisch und spektral)
- Massenanteil wird abgeschätzt

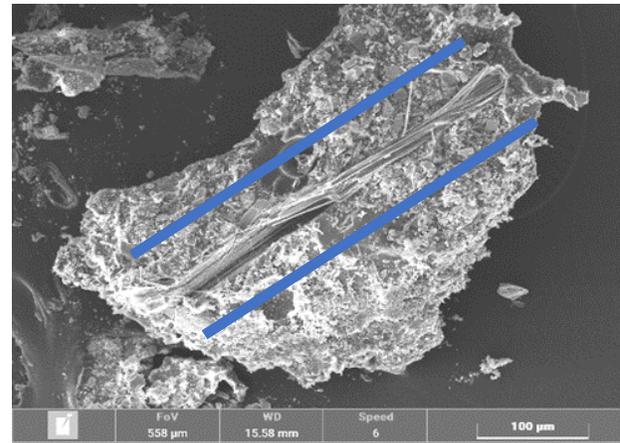


- Abschätzung
 - des Massenanteils, führt häufig zu „Überinterpretationen“,
 - bedient sich auch „Produktkennwerten“ aus der VDI 3866, Blatt 5 (z.B. asbesthaltige Bitumenbahnen 0-10%, oder max. 3 % VDI 3866, Blatt 1).
- Ergebnis: klassifizierte Schätzwerte
 - Asbest nicht nachgewiesen
 - Spuren von Asbest festgestellt (<1%, also kleiner als NWG)
 - Asbestmassenanteil etwa 1 % bis 5 %
 - Asbestmassenanteil etwa 5 % bis 20 % (kommt bei Dachpappen kaum vor)
 - Asbestmassenanteil etwa 20 % bis 50 % (kommt bei Dachpappen nicht vor)
 - Asbestmassenanteil über 50 % (kommt bei Dachpappen nicht vor)
- Sind keine Fasern visuell erkennbar, wird die Probe weiter untersucht

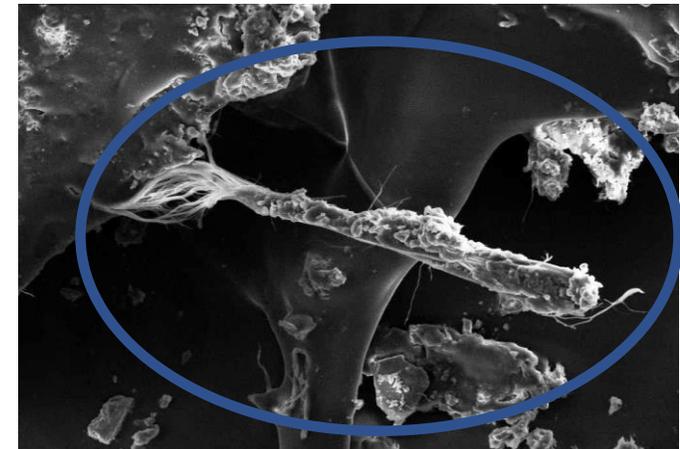
1. Dachpappe wird bei 450° bis zu 4 Stunden verascht (inkl. Abkühlung ca. 8-9 Stunden)
2. Verashtes Material (wenige mg) wird auf Probenhalter überführt („gestreut“) und im REM morphologisch und spektral untersucht
3. Verbesserung der Auffindbarkeit der Fasern, dadurch Verringerung der NWG
4. Belegung muss weitestgehend homogen und darf nicht zu dicht sein
5. Rastern bei vier steigenden Vergrößerungen (50-fach: 40 mm², 200-fach: 2,5 mm², 1000-fach: 0,15 mm², 2000-fach: 0,04 mm², werden keine Fasern gefunden = Asbest nicht nachweisbar)
6. Visuelle Abschätzung des Massenanteils anhand der sichtbaren Oberflächen
7. Keine Berechnung des Schätzwertes, Angabe von klassifizierten Massengehaltsklassen



Übersicht Streupräparat nach Veraschung
1.11.2021 SBB



Chrysotil-Faser auf Oberseite Matrix
Untersuchung von Dachpappen auf karzinogene Fasern –
Probenahme, Probenaufbereitung und Analysemethoden

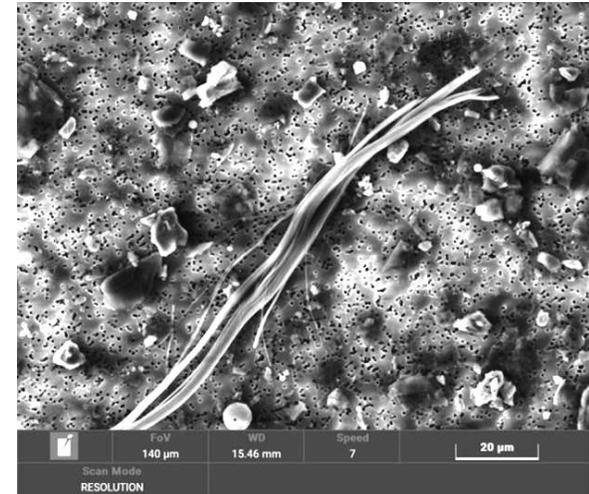


Chrysotil durch Teer verklebt

1. Einwaage von wenigen mg (Vermeidung von zu dichter Filterbelegung) und anschließende Heißveraschung bei 450°C
2. Wägung nach Heißveraschung, anschließend Säurebehandlung (min 30 min in 10 %iger Salzsäure)
3. Herstellung eines Filterpräparates (homogenisieren im Ultraschallbad, Aliquot Filtrieren (Filter 0,8 µm Porenweite)
4. Filter auf Probenteller überführen und im REM auswerten, Prüfung ob gleichmäßige Belegung, Belegungsdichte zu hoch = Filter nicht auswertbar
5. Auswerten bei verschiedenen Vergrößerungen (0,57cm²)
 1. 50-fach: 48 mm²
 2. 200-fach: 6 mm²
 3. 1.000-fach: 3 mm²
6. Qualitativer Nachweis: Abbruch beim ersten Auffinden von asbesthaltigen Strukturen (Befund „asbesthaltig“) ohne weitere Prozentangabe
7. „Quantitativer“ Nachweis: Berechnen des Schätzwertes

Vorliegenden Informationen

- Anzahl der vermessenen asbesthaltigen Strukturen (n)
- Länge der asbesthaltigen Struktur in μm (L)
- Dicke der asbesthaltigen Struktur in μm (D)
 - Messen der Dicke von Faserbündeln problematisch (Zählregeln der VDI 3492?)
 - Blick (überwiegend) von oben auf die Fasern, nur die Breite kann bestimmt werden.
 - 10 Fasern mit einem Durchmesser von $0,3\mu\text{m}$ und einer Länge von $10\mu\text{m}$ haben bei Aufsicht die gleich Abbildungsfläche wie eine Faser von $3\mu\text{m}$ und gleicher Länge, jedoch nur 10% des Volumens.



Fehlende Information

- Genaues Volumen, da asbesthaltige Strukturen keine idealen geometrischen Körper und nur Abbildungsfläche sichtbar.
- Somit Massenermittlung nicht oder kaum möglich

Lösung: Formfaktoren

1. Grundlage: Chrysotil, Annahme Zylinderform
2. Volumen wird als quadratische Säule berechnet ($L_i \cdot D_i^2$)
3. Formfaktor soll auf Zylinderform zurückrechnen und von Volumen in Masse
4. Produkt aus Faktor Zylinderform ($\frac{\pi}{4}$) und Dichte Chrysotil (2,55)
5. Nur einen Formfaktor für alle Asbestarten: $K=2 \cdot 10^{-9} \text{ mg} \cdot \mu\text{m}^{-3}$.
6. Berechnung Schätzwert
 1. Formel $M_x = K \cdot \sum_{i=1}^n (L_i \cdot D_i^2)$
 2. M_x = Masse bei der Vergrößerung X (X = 50, 200, 1000) in mg
7. Schätzwert: Aufsummierte Einzelwerte und in Bezug zur Einwaage vor Heißveraschung

1. ISO 22262-2

- Zwei Formfaktoren und unterschiedlichen Dichten und Faserformen
- Chrysotil: Faser mit Zylinderform (Formfaktor $\frac{\pi}{4}$),
Dichte $2,55 \text{ g cm}^{-3}$ $K=2,0$
- Amphibol: Faser mit Leistenform (Formfaktor 0,5)
Unterschiedliche Dichten $3,0 - 3,43 \text{ g cm}^{-3}$, je nach Asbesttyp $K=1,5 - 1,72$

2. BIA 7487

- Zwei Formfaktoren und unterschiedliche Dichten und Faserformen
- Chrysotil: Faser mit Zylinderform (Formfaktor $\frac{\pi}{4}$),
Dichte $2,55 \text{ g cm}^{-3}$ $K=2,0$
- Amphibol: Faser mit Leistenform (Formfaktor 0,33)
Dichte $3,0 \text{ g cm}^{-3}$, $K=1,0$

1. Definition einer Bezugsfaser je nach Vergrößerung (Erkennbarkeit), die Masse der Bezugfaser für die Ermittlung der NWG wird mit etwa $6 \cdot 10^{-6}$ mg angegeben
2. Alle drei Vergrößerungen werden bei der Definition der Bezugfaser berücksichtigt, deshalb rel. dicke Standardfaser (Bezugsfaser bei mag. 1.000 = $2 \cdot 10^{-8}$ mg = Faktor 300!)
3. 95% ige Wahrscheinlichkeit, wenn keine Faser gefunden wird, dass an einer anderen Stelle Fasern gefunden werden könnten (95%-Wert Poissonverteilung bei 0 Fasern = 3)
4. G (Masse nach Heißveraschung)/ (Masse vor Heißveraschung) wird auf 1 festgelegt (Masse wird nach Heißveraschung immer niedriger sein, deshalb NWG zu niedrig abgeschätzt)
5. FB: Filterbelegungsdichte in $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ wird auf 2 festgelegt (Häufig defacto niedriger um Auswertesicherheit auch bei mag. 2.000 = Auffinden dünner Fasern sicherzustellen, NWG zu hoch abgeschätzt)
6. AF: ausgewertete Filterfläche in cm^2 ($\approx 0,427$)
7. Unter diesen Bedingungen $NG \approx 0,001 \text{ Ma}\%$

$$NG \approx \frac{3 \cdot 6 \cdot 10^{-6} \cdot G}{FB \cdot AF} \cdot 10$$

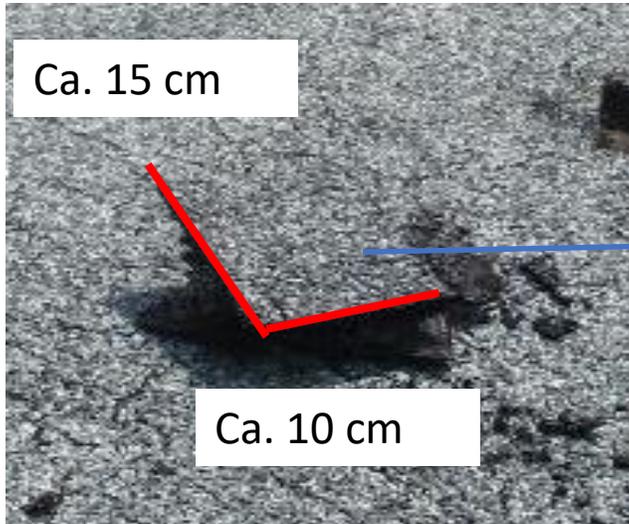
- Da die tatsächlich gefunden Fasern häufig kleiner als die Bezugsfasern sind (insbesondere bei mag. 2.000) ist es möglich, dass der berechnete Schätzwert unterhalb der Nachweisgrenze liegt.
- Diese Abweichung ist besonders stark, wenn weniger als drei Fasern mit einer Masse von $2 \cdot 10^{-8}$ (kleinste Standardfaser) oder weniger gefunden werden
- Wenn alle gefundene Fasern Durchmesser $< 0,1 \mu\text{m}$ aufweisen, ist die NWG um den Faktor 100 kleiner (VDI 3866, Blatt 5 Anhang B)
- Variante der Abschätzung der NWG
 - Annahme: alle Fasern sind erst sinnvoll bei einer Vergrößerung von 2.000-fach zu detektieren
 - Bei dieser Vergrößerung werden hauptsächlich Fasern mit $2 \cdot 10^{-8}$ mg gefunden
 - Geschätzte NWG sinkt deutlich unter $0,001 \approx 0,00001$

- Aufbau der Dachpappen in der Fläche häufig inhomogen,
- Ausbesserungen nur an einzelnen Stellen
- teilweise überlagern sich verschiedene Ausbesserungszeiträume
- Dachpappen häufig mehrlagig aufgebracht
- Verschieden Lagen können aus verschiedenen Herstellungsjahren sein (u.U. 30-40 Jahre)
- Lagenmächtigkeiten von 15-25 (40) mm keine Seltenheit
- Dampfsperre immer die älteste Lage, deshalb häufig asbesthaltig.



- Unterschiedliche Lagen und Einbaujahrgänge können im eingebauten Zustand noch erkannt werden.
- Im ausgebauten Zustand in einem Container oder gar in big bags wird dies äußerst kompliziert.

Herstellen einer Mischprobe im Labor nur begrenzt möglich, da die analysierten Probenmengen im Labor sich im Bereich $<100\text{mg}$ bewegen (Ausnahme bei mehrlagigen Dachpappen bis max. 500mg)



Originalprobe, ca. $15 \times 10\text{cm}$



Probe vor und nach Veraschung

Lösungsansatz:

- Wenn möglich, lagenweise (horizontal und vertikal) beproben, falls nicht möglich, Information ans Labor, dann erfolgt Mischprobenerstellung im Labor (in begrenztem Umfang s.o.).
- Die Dampfsperre gesondert beproben (besonders wenn Wärmedämmung zwischen Dampfsperre und Pappe)
- Probenmenge der Einzelprobe max. $2 \times 2\text{ cm}$ ausreichend (wenn homogen)
- Auf homogene Probe achten (z.B. Absandung/Talkum)
- Generell: Sicherstellen einer guten Kommunikation zwischen Probenehmer und Labor

1. Probenahmeprotokoll (Mindestangaben)

1. Probenahmeort (Container oder Dachfläche!!) und -datum
2. Probenehmer (wichtig, wegen Rückfragen)
3. Anzahl und Mächtigkeit der Einzellagen im eingebauten Zustand
4. Gesamtmächtigkeit aller Lagen
5. Einzelprobe oder Mischprobe (vor Ort)
6. Besonderheiten (z.B. KMF-Wärmedämmung, AZ-Fassade, AZ-Lüftungsauslässe etc.)

2. Prüfbericht

1. Angabe der Methode (Ziel- oder Streupräparat mit/ohne Heißveraschung, Suspensionspräparat)
2. Nachweisgrenze
3. Ergebnis
 1. klassifizierte Schätzwerte oder
 2. Ma% (kann kleiner als Nachweisgrenze sein)
4. ggf. Beobachtungen, welche das Messergebnis verfälscht haben könnte (Sekundärkontamination durch faserhaltige Bauteile in der Nähe etc.)
5. Aussage, dass sich das Ergebnis nur auf das konkrete Probematerial bezieht

Verfahren	NWG/Methode	Ergebnisdarstellung	Geeignet für
VDI 3866 Blatt 5 (06/2017)	> 1% Bruchflächen-/Zielpräparat,	klassifizierte Schätzwerte des Massenanteils - Spuren von Asbest festgestellt (<1%) - Asbestmassenanteil etwa 1 % bis 5 %.....	alte Pappen >1Ma%
	0,1% Heißveraschung und/oder Säurebehandlung Streupräparat		Pappen mit Konzentrationen >0,1Ma%
VDI 3866 Blatt 5, Anhang B (2017- 6)	<0,001% Heißveraschung und/oder Säurebehandlung Suspensionspräparat	berechneter Schätzwert geschätzte Nachweisgrenze	Pappen mit Konzentrationen <<0,1%
ISO 22262-1 und – 2 (2014-02)	< 0,001% Heißveraschung und/oder Säurebehandlung Suspensionspräparat		Pappen mit Konzentrationen <5% und deutlich darunter
BIA (IFA) Verfahren 7487 (04/1997)	<0,008% Suspensionspräparat (Wasser mit Netzmittel)		Probenaufbereitung nicht geeignet

SBB
Entsorgung von Dachpappenabfällen
01.11.2021



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Matthias Failing