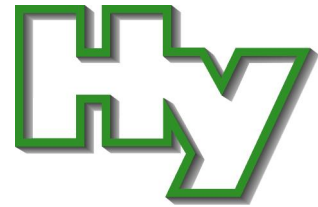


# Hygiene-Institut des Ruhrgebiets

Institut für Umwelthygiene und Toxikologie

Direktor: Prof. Dr.rer.nat. Lothar Dunemann

Träger: Verein zur Bekämpfung der Volkskrankheiten im Ruhrkohlengebiet e.V.



HYGIENE-INSTITUT · Postfach 10 12 55 · 45812 Gelsenkirchen

AGÖF Kongress  
11. Fachkongress der Arbeitsgemeinschaft  
ökologischer Forschungsinstitute e.V.  
„Umwelt, Gebäude & Gesundheit:  
Schadstoffe, Gerüche und Sanierung“

Besucher-/Paketanschrift:  
Rotthauer Str. 21, 45879 Gelsenkirchen

Zentrale (0209) 9242-0  
Durchwahl (0209) 9242-350  
Telefax (0209) 9242-333  
E-Mail s.bien@hyg.de  
Internet www.hyg.de

Unser Zeichen: A-276525-16-Bi  
Ansprechpartner: Herr Bien

Gelsenkirchen, den 18.10.2016

## Methodenvergleich zur Auswahl geeigneter analytischer Verfahren zum Nachweis von Asbest in Wand und Deckenbekleidungen SBH ./ BIA ./ VDI

Das Hygiene-Institut des Ruhrgebiets beschäftigt sich bereits seit dem Ende der 80er Jahre im Zuge der Begutachtung von Schadstoffen in Innenräumen auch mit der rasterelektronenmikroskopischen Faseranalytik. Da wir neben Forschungsvorhaben zur Toxikologie von splitter- und faserförmigen Gefahrstoffen auch als Routine- bzw. Dienstleistungslabor für Asbestanalytik tätig sind, erreichen uns u.a. zu dem unter den Fachgutachtern derzeit heiß diskutierten Themenbereich „Asbesthaltige Putze, Spachtelmassen und Fliesenkleber in Gebäuden“ entsprechende Anfragen zur labortechnischen Machbarkeit und den damit verbundenen analytischen Ansprüchen bspw. an die gewünschten Nachweisgrenzen oder bezüglich des Umfangs der benötigten Stichproben.

Durch die vom Landesbetrieb Schulbau Hamburg (SBH) initiierte Herangehensweise bei der projektbezogenen Untersuchung von Wand- und Deckenbekleidungen auf mögliche Asbestgehalte mittels Mischbeprobung, ist unserer Ansicht nach unter vielen Fachgutachtern der Eindruck entstanden, diese Methodik bei der Gebäudediagnostik zur Ermittlung von Asbestbelastungen in Putzen, Spachtelmassen und Klebern standardmäßig anwenden zu müssen.



Deutsche  
Akkreditierungsstelle  
D-PL-13042-02-00

Im Gegensatz zu dieser nicht ausreichend validierten und damit nicht genormten Laborvorschrift stehen derzeit - und in Zukunft - zahlreiche etablierte und entsprechend qualitätsgesicherte analytische Verfahren zur Verfügung, deren konkrete Anwendung zwar auf die Aufgabenstellung abzustimmen ist, letztendlich u.E. aber eine höhere Transparenz und Detailschärfe für die gutachterliche Beurteilung liefern.

Das im Juni 2015 vom VDI und dem Gesamtverband Schadstoffsanierung e.V. publizierte Diskussionspapier zur Erkundung, Bewertung und Sanierung enthält eine ausführliche Zusammenfassung zu den in diesem Zusammenhang wesentlichen aktuellen Erkenntnisse zu asbesthaltigen Putzen, Spachtelmassen und Fliesenklebern in Gebäuden.

Als die derzeit zur Verfügung stehenden Methoden zur analytischen Identifizierung von Asbest in Baustoffproben mittels Rasterelektronenmikroskopie sind z.B. die folgenden zu benennen:

- VDI 3866, Blatt 5: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten - Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren
- BIA 7487 aus IFA-Arbeitsmappe (vgl. TRGS 517) : Verfahren zur analytischen Bestimmung geringer Massengehalte von Asbestfasern in Pulvern, Pudern und Stäuben mit REM/EDX
- „SBH“-Methode: Analysevorschrift aus einer Ausschreibung des Landesbetriebs Schulbau Hamburg

Ergänzt werden diese Methoden mit genormten Verfahren zur Materialuntersuchung auf Asbest mittels Phasenkontrastmikroskopie:

- EPA 600/R-93/116, 1993: Method for the Determination of Asbestos in Bulk Building Materials

- HSG 248/Appendix 2: Asbestos In Bulk Materials – Sampling and Identification by Polarised Light Microscopy (PLM)
- VDI 3866, Blatt 4: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten - Phasenkontrastmikroskopisches Verfahren

Das unseres Erachtens verbreitetste Verfahren bei der Untersuchung von Baustoffproben auf Asbest ist sicherlich die Bestimmung gemäß VDI-Richtlinie 3866, Blatt 5. Bei diesem Verfahren werden Bruchkantenpräparate oder sog. Pulveruntersuchungen bzw. Streupräparate im Rasterelektronenmikroskop auf Faserbestandteile untersucht. Werden Faserstrukturen erkannt, wird eine Faseridentifizierung mittels EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) angeschlossen. Über die Bestimmung der Elementzusammensetzung kann eine Zuordnung in eine Faserklasse (Chrysotil, Amphibolasbeste, Calciumsulfat, sonstige anorganische Fasern und organische Fasern) vorgenommen werden. Das Verfahren eignet sich zum sicheren qualitativen Nachweis von Asbest in technischen Produkten, deren Asbestmassenanteile mindestens 1 % betragen. Für den Nachweis kleinerer Asbestmassenanteile wird dort auf das Verfahren gemäß BIA 7487 verwiesen.

Das BIA Verfahren 7487 eignet sich zur analytischen Bestimmung geringer Massengehalte von Asbestfasern in Pulvern, Pudern und Stäuben mittels REM/EDX, wie es z.B. im Geltungsbereich der TRGS 517 zum Nachweis von Tätigkeiten mit potenziell asbesthaltigen mineralischen Rohstoffen gefordert wird. Dabei kann eine kompakte Ausgangsprobe kleingemörsert und auf eine Korngröße  $< 100 \mu\text{m}$  abgeseibt werden. Das so erzeugte Probenmaterial wird in vollentsalztem Wasser suspendiert. Im Anschluss wird ein aliquoter Teil über einen goldbeschichteten Kernporenfilter abfiltriert. Das Filterpräparat wird dann auf Asbestfaseranteile analysiert. Detektierbare Asbestfasern werden entsprechend Ihrer Faserklassifizierung (Chrysotil- / Amphibolasbeste) mit deren exakten Längen- und Dickenmaßen dokumentiert. Aus den Verfahrenskenndaten der durchgeführten Untersuchung (Probeneinwaage, analysiertes Teilvolumen, effektive Filterfläche, ausgewertete Filterfläche, Anzahl und Geometrie der gefundenen Fasern) kann abschließend ein konkreter Asbestmassengehalt in der untersuchten Probe errechnet werden. Die Nachweisgrenze liegt unter Standardbedingungen (Auswertung von  $0,5 \text{ mm}^2$

Filterfläche) im Bereich von 0,008 % Massenprozent, kann aber verfahrensspezifisch modifiziert werden (z.B. Herabsetzung der Nachweisgrenze durch Erhöhung des Auswerteaufwandes am REM).

Im Zuge einer Ausschreibung zur Untersuchung Hamburger Schulgebäude auf asbesthaltige Wand- und Deckenbekleidungen wurde im Jahre 2011 eine Methode publiziert, welche durch ergänzende Probenvorbereitungen die Nachweisgrenze der Analysenmethode auf der Basis der VDI 3866, Blatt 5 deutlich verringern sollte, da zur Reduktion des Analysenaufwandes in diesem Großprojekt zum Einen Mischproben untersucht werden sollten und zum Anderen die betreffenden Materialien wahrscheinlich nur geringe Asbestmassengehalte aufweisen. Zur Herabsetzung der Bestimmungsgrenze soll bei der Probenvorbereitung gemäß dieser so genannten „SBH“-Methode eine Hitzebehandlung über 3-4 Stunden bei 450 °C sowie eine Säurebehandlung mit 10 %iger Salzsäure durchgeführt werden. Zudem soll bei der Analyse des so erhaltenen getrockneten Rückstandes als Streupräparat aus dem Feinstaubanteile der Auswerteaufwand im Rasterelektronenmikroskop (+ 2 mm<sup>2</sup> bei 1000 facher Vergrößerung) erhöht werden. Als Abschätzung der so erzielbaren Nachweisgrenzen ist im Bereich unterhalb von 0,01 % eine Angabe von ca. 0,001 Gew.-% bis 0,003 Gew.-% zu finden. Nach unserem Verständnis handelt es sich dabei wie gesagt um eine Schätzung und nicht um eine systematische Verfahrensvalidierung, welche statistisch abgeleitet wurde. Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten bei Normung und Standardisierung ist bspw. eine Akkreditierung dieser Methode über die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS) sicherlich auch nicht ohne weiteres möglich.

Mit Veröffentlichung der überarbeiteten VDI 3866, Blatt 5 in der aktuellen Entwurfsfassung aus Juli 2015 könnte sich dies im kommenden Jahr nun ändern. Die Überarbeitung der VDI 3866, Blatt 5 beinhaltet als Erweiterung zu der bestehenden 2004er-Version ergänzende Präparationsmethoden. Um auch Materialien mit möglicherweise nur geringen Asbestmassengehalten (z.B. Spachtel- und Vergussmassen, Kitte, Kleber) sinnvoll analysieren zu können, werden matrixabhängige Empfehlungen zu anzuwendenden zusätzlichen Präparationsmethoden gegeben. So können neben Kaltveraschung und Versproden im Besonderen die Heißveraschung, Säurebehandlung oder Schwereretrennung die Nachweisgrenze auf ca. 0,1 % absenken. Außerdem ist die Möglichkeit der Suspensionsuntersuchung gegeben. Damit finden sich in dem Überarbeitungsentwurf

nun sämtliche der in artverwandten Normen (ISO 22262, BIA 7487, EPA 600, HSG 248) benannten ergänzenden Präparationsverfahren wieder, sodass eine analytische Herangehensweise in Abhängigkeit der jeweiligen Produktgruppe und der damit verbundenen Anforderungen abgestimmt werden kann.

Dieses in der Entwurfsfassung enthaltene Baukastensystem hat aus der Sicht eines Analysenlabors den großen Vorteil die anzuwendenden Präparationstechniken besser an die Eigenschaften der zu untersuchenden Proben anpassen zu können und bietet die Möglichkeit einer transparenten Dokumentation des konkreten Analysenverlaufs. So konnten die bisherigen Erfahrungen bei der Umsetzung bspw. pauschaler Vorgaben der Probenvorbereitung zeigen, dass manche Probenvorbereitungsmaßnahme – wie die Säurebehandlung – bei der Anwendung in bestimmten Materialmatrices – wie bei gipsbasierten Putzen und Spachtelmassen – zu keiner Verbesserung der Nachweisgrenze führt. Im Gegenteil kann es sogar zu einer schlechteren Ausgangslage für die bildgebende Analytik führen, da eine Säurebehandlung von gipshaltigen Baustoffen nach der Elimination des Kristallwassers durch eine vorangegangene intensive Hitzebehandlung, durch den Wassergehalt der zugegebenen Säure dann erneut zu einer Agglomeration und Verfestigung des Materials führt.

Methode	Nachweisgrenze [Massengehalt in %]
VDI 3866, Blatt 5 (2004)	1%
VDI 3866, Blatt 5 <i>Entwurf</i> (2015)	0,1 % bis 1 %
„SBH“-Methode	< 0,01 % (schätzungsweise 0,001% – 0,003 %)
BIA 7487	0,008 %
EPA 600	1 %
HSG 248	0,0001 % (1ppm)
VDI 3866, Blatt 4	1 %

Tabelle 1: Nachweisgrenzen ausgewählter Analyseverfahren zur Bestimmung von Asbest

Die Zusammenschau der Nachweisgrenzen einiger der zur Asbestbestimmung in Materialproben verfügbaren Methoden (vgl. Tab. 1) verdeutlicht, dass diese verfahrensspezifisch weit auseinander liegen können. Für die Analyse von Putzen und Spachtelmassen, bei denen ein Asbestmassengehalt von deutlich  $< 1\%$  in der Einzelprobe zu erwarten ist, bot in einer Übergangszeit von 2012 bis 2016 die „SBH“-Methode – durch die Übernahme der aus der Phasenkontrastmikroskopie bekannten Probenvorbereitungsschritte auch in die Rasterelektronenmikroskopie - sicherlich das dazu notwendige labortechnische Handwerkszeug. Mit der Würdigung dieser Thematik in dem Überarbeitungsentwurf der VDI 3866, Blatt 5 wird ab dem nächsten Jahr voraussichtlich eine Untersuchungsnorm zur Verfügung stehen, die je nach Auswahl der anzuwendenden Präparationstechnik - orientiert an der Aufgabenstellung - ebenfalls eine Absenkung der Nachweisgrenze ermöglicht.

Dies könnte auch eine bestehende Lücke zwischen den Regelungen des Gefahrstoffrechts in Verbindung mit anderen Regelwerken bspw. aus dem Abfallrecht und den standardmäßig realisierbaren Nachweisgrenzen schließen. Als relevanter Massengehalt von Asbest in Zubereitungen und Erzeugnissen definiert die Gefahrstoffverordnung im Anhang II zu § 16, Absatz 2, Nummer 1 mit dem damit verbundenen Inverkehrbringungsverbot einen Massengehalt von mehr als  $0,1\%$ . Die Europäische Abfallverzeichnisverordnung (AVV) gibt im §3, Absatz 2, Nummer 9 über den Querverweis zur Verordnung (EU) Nr. 1357/2014 ebenfalls eine Einstufungsgrenze für gefährliche Abfälle (HP 7 = karzinogen) ab einem Asbestgehalt von  $> 0,1\%$  an. Dies wird auch über Kapitel 18, Absatz (2) der TRGS 519 harmonisiert. Wurde also für die Abfalldeklaration in manchen Fällen eine Asbestanalyse gemäß VDI 3866, Blatt 5 (2004) durchgeführt, konnte über die angegebene Nachweisgrenze von  $1\%$  bei negativen Befunden bisher keine gesicherte Aussage über die für das Abfallrecht relevanten Massengehalte  $> 0,1\%$  getroffen werden ohne eine nachgeschaltete quantitative Bestimmung des Asbestgehaltes mittels BIA 7487 durchzuführen.

Für die Prüfung im Spurenbereich ( $< 0,1\%$ ) stehen ergänzend auch weiterhin einige etablierte Analyseverfahren (BIA 7487, HSG 248) zur Verfügung.

Insgesamt wird über die Entwicklungen der analytischen Methodik hinaus intensiv zu beobachten sein, welche konkreten Zusammenhänge zwischen geringsten Asbestmassengehalten, angewandten Arbeitsverfahren bei der Bearbeitung derartiger Materialien und den daraus resultierenden Arbeitsplatzbelastungen in der baulichen Praxis (auch in Bezug auf mineralische Stäube) resultieren können, so dass der Arbeits- und Gesundheitsschutz auch in Industrieländern mit einem anscheinend hohen Sicherheitsniveau in der gesundheitlichen Prophylaxe sukzessive verbessert werden kann. Spätestens mit der geplanten Absenkung der stoffübergreifenden Risikogrenzen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen auf 4:100.000 und der daraus resultierenden Akzeptanzkonzentration für Asbest von 1.000 Fasern / m<sup>3</sup> (vgl. TRGS 910) wird ein neues Regulativ geschaffen. Dies stellt neue Herausforderungen an alle Fachexperten und Sachverständige, sodass - wie so oft - ein bereits anscheinend umfänglich verstandener Gefahrstoff aktuell neue Fragen und Sensibilisierungen für den zukünftigen Umgang mit sich bringt.

i.A. des Direktors des Instituts



Dipl.-Umweltwiss. Sebastian Bien  
Laborleiter  
Rasterelektronenmikroskopie / Faseranalytik

### Literaturverzeichnis:

Asbesthaltige Putze, Spachtelmassen und Fliesenkleber in Gebäuden; Diskussionspapier zu Erkundung, Bewertung und Sanierung; VDI und Gesamtverband Schadstoffsanierung e.V.; Juni 2015

BIA 7487: Verfahren Zur analytischen Bestimmung geringer Massengehalte von Asbestfasern in Pulvern, Pudern und Stäuben mit REM/EDX; BIA-Arbeitsmappe 18. Lfg. IV/97, jetzt IFA-Arbeitsmappe „Messung von Gefahrstoffen“

EPA 600/R-93/116, 1993: Method for the determination of asbestos in bulk building materials, United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC 20460, July 1993

HSG 248/Appendix 2: Asbestos In Bulk Materials – Sampling and Identification by Polarised Light Microscopy (PLM), Health and Safety Executive, Asbestos: The analysts' guide for sampling, analysis and clearance procedures (ISBN 978 0 7176 2875 9), 2005

ISO 22262-1:2012 Air quality -- Bulk materials -- Part 1: Sampling and qualitative determination of asbestos in commercial bulk materials

ISO 22262-2:2014 Air quality -- Bulk materials -- Part 2: Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical methods

TRGS 517: Technische Regel für Gefahrstoffe 517; Tätigkeiten mit potenziell asbesthaltigen mineralischen Rohstoffen und daraus hergestellten Gemischen und Erzeugnissen (TRGS 517) Ausgabe: Februar 2013, GMBI 2013 S. 382-396 vom 09.04.2013 [Nr. 18] zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2015 S. 137-138 [Nr. 7] (vom 02.03.2015)

TRGS 519: Technische Regel für Gefahrstoffe 519; Asbest: Abbruch-, Sanierungs- oder Instandhaltungsarbeiten (TRGS 519) Ausgabe: Januar 2014, GMBI 2014 S. 164-201 vom 20.03.2014 [Nr. 8/9] zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2015 S. 136-137 [Nr. 7] (vom 02.03.2015)

TRGS 910: Technische Regel für Gefahrstoffe 910; Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910) Ausgabe: Februar 2014 GMBI 2014 S. 258-270 vom 02.04.2014 [Nr. 12] zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2016 S. 606-609 [Nr. 31] vom 29.07.2016, berichtigt: GMBI 2016 S. 791 [Nr. 40] (v. 07.10.2016)

VDI 3866 Blatt 4:2002-02: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten - Phasenkontrastmikroskopisches Verfahren, Verein Deutscher Ingenieure, Februar 2002

VDI 3866, Blatt 5:2004-10: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten - Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren; Verein Deutscher Ingenieure, Oktober 2004

VDI 3866 Blatt 5:2015-07 – Entwurf: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten - Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren; Verein Deutscher Ingenieure, Juli 2015

VERORDNUNG (EU) Nr. 1357/2014 DER KOMMISSION vom 18. Dezember 2014 zur Ersetzung von Anhang III der Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien

Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung - AVV) vom 10. Dezember 2001 (BGBl. I S. 3379), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 4. März 2016 (BGBl. I S. 382) geändert worden ist.

Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 26. November 2010 (BGBl. I S 1643) geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 28. Juli 2011 (BGBl. I S 1622), durch Artikel 2 der Verordnung vom 24. April 2013 (BGBl. I S 944), Artikel 2 der Verordnung vom 15. Juli 2013 (BGBl. I S 2514) und Artikel 2 der Verordnung vom 03. Februar 2015 (BGBl. I S 49), die am 01.06.2015 in Kraft tritt.