

Quarzfeinstaub in Hochtemperaturwolle nach thermischem Einsatz in industriellen Hochtemperaturprozessen

In unserem Alltag sind wir alle Stäuben ausgesetzt, die auch Quarz oder kristallines Siliziumdioxid (CS) enthalten kann. Dies verursacht in der Regel keine Gesundheitsschäden. Berufliche Expositionen gegenüber Quarz oder CS-Partikeln, die fein genug sind, um in die Lunge zu gelangen (alveolengängiges CS), treten typischerweise bei Bergbau-, Steinbruch-, Steinmetz- und Sandstrahl-tätigkeiten auf und können bei betroffenen Arbeitern Krankheiten hervorrufen – möglicherweise auch Lungenkrebs.

Die Hochtemperatur-Dämmstoffindustrie beschäftigt sich seit langem mit den möglichen Auswirkungen der Exposition gegenüber Staub aus ihren Produkten, der bei der Wartung oder Demontage von genutzten Öfen auftreten kann. Solche Stäube können alveolengängiges CS enthalten. Zahlreiche Studien wurden unabhängig oder im Auftrag der Industrie durchgeführt, um diese Möglichkeit zu untersuchen, und die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben. Insgesamt betrachtet ergeben die verfügbaren Daten zu thermisch über 900°C belasteten HTW Produkten keinen Hinweis darauf, dass die Exposition gegenüber diesen Stäuben während Instandhaltungs- und Abbrucharbeiten an industriellen Anlagen und Industrieöfen gesundheitliche Auswirkungen haben.

Hintergrund

Feuerfeste Materialien, einschließlich feuerfester Steine, Massen und künstlich hergestellte Mineralfaserprodukte, bestehen üblicherweise aus

Silikaten – Verbindungen von Silizium mit Sauerstoff und anderen Elementen. Die meisten Hochtemperatur-Dämmwollen (High-Temperature Insulation Wool, HTIW) bestehen aus amorphen Glasfasern, die entweder aus Erdalkalisilikaten (AES¹) oder Aluminiumsilikaten (ASW/RCF²) bestehen. Eine dritte Gruppe bilden die polykristallinen Wollen (PCW). Obwohl bei der Herstellung amorpher HTIW-Produkte Quarzsand (Siliziumdioxid) verwendet wird, enthalten diese Produkte im verkaufsfertigen Zustand kein „freies“ kristallines Siliziumdioxid. Es ist jedoch bekannt, dass sich AES- und ASW/RCF-Produkte bei länger andauernder Hitzeeinwirkung in eine Mischung kristalliner Phasen, einschließlich kristallinem Siliziumdioxid, umwandeln können. PCW hingegen enthält auch nach dem thermischen Einsatz kein kristallines Siliziumdioxid.

Amorphe HTW (ASW/RCF und AES) werden durch das Schmelzen von anorganischen Rohstoffen und anschließendem Verblasen oder Verspinnen der Schmelztropfen erzeugt. Die Schmelztropfen werden zu Fasern ausgezogen, die sehr schnell abkühlen und keine kristallinen Phasen enthalten.

Wenn amorphe HTW in Hochtemperaturprozessen, beispielsweise in Industrieöfen, eingebaut und verwendet werden, kann es sein, dass zumindest die „heiße“ Seite Bedingungen ausgesetzt ist, bei denen Fasern teilweise kristallisieren. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Fasern sowie der Dauer und Temperaturbelastung > 900° C, der das Material ausgesetzt ist, können

dauerhaft unterschiedliche kristalline Phasen entstehen.

Die Kristallisation bewirkt eine Neuordnung von kristallinen Phasen im Glas mit ähnlichen Zusammensetzungen wie stabile Silikate (z.B. Mullit, Enstatit und Wollastonit oder Diopsid). Diese Phasen kristallisieren innerhalb einer Glasstruktur mit hohem Siliziumdioxid-Anteil, aus der auch Cristobalit³ entstehen kann.

Regelwerk und Einstufung von Quarzfeinstäuben [CS]

1997 beurteilte die Internationale Agentur für Krebsforschung IARC⁴ anhand der vorliegenden Literatur die Folgen der Exposition gegenüber Quarzfeinstäuben [RCS] und kam zu dem Schluss, dass hinreichende Beweise vorlägen, und dass am Arbeitsplatz eingeatmete Quarzfeinstäube in Form von Quarz oder Cristobalit als krebserzeugend anzusehen wären. Die IARC stufte daher alveolengängiges kristallines Siliziumdioxid für diese Fälle als kanzerogenen Stoff der Kategorie 1 ein.

In der Gesamtbewertung merkte die wissenschaftliche Arbeitsgruppe der IARC an, dass eine krebserregende Wirkung für Menschen nicht in allen industriellen Umgebungen festgestellt werden konnte. Die Wirkung könne von den inhärenten Charakteristika des Quarzfeinstaubes oder von äußeren Faktoren abhängig sein, die einen Einfluss auf die biologische Aktivität oder die Verteilung der Polymorphie (Vielgestaltigkeit) haben.

DETAILS ZU DEN, IN ZYTOTOXISCHEN EXPERIMENTEN AM FRAUNHOFER INSTITUT GETESTETEN, FASERN

- Einige im Handel erhältliche AES-Fasern, einschließlich Calcium-Magnesium-Silikat, Calciumsilikat (AES 1, 2, 3) und Magnesiumsilikat (AES 4), wurden getestet.
- Die Fasern wurden auf die Klassifikations-temperatur und die maximale Temperatur bei Dauerbelastung erwärmt.
- Es wurden auch nicht thermisch behandelte Proben getestet.

MATERIAL-PROBE	BRENN-DAUER (TAGE)	TEMPE-RATUR (° C)	ANTEIL KRISTALLINES SILIZIUM (GEWICHT %)
AES 1	28	950	0,3
	7	1100	18
AES 2	28	1050	10
	7	1200	23
AES 3	28	1150	34
	7	1300	32
AES 4	1	1260	18

AES 1/2/3/4 stehen für Materialproben aus Calcium-, Calcium-Magnesium- und Magnesium-Silikat-Wolle, eine breite Auswahl im Handel erhältlicher AES-Produkte.

1 AES steht für Alkaline Earth Silicate, eine Art von Wolle, die gemäß Richtlinie 97/69/EG und Verordnung (EG) 1272/2008 von der Einstufung als krebserregend ausgenommen ist.

2 ASW/RCF steht für Alumino Silicate Wool/ Refractory Ceramic Fibres, auch Keramikfaser genannt.

3 Brown TP, Harrison PTC (2014) Crystalline silica in heated man-made mineral fibres: a review. Reg. Toxicol. Pharmacol. 68, 152-159.2 Brown TP, Harrison PTC (2014) Crystalline silica in heated man-made mineral fibres: a review. Toxicol. Pharmacol. 68, 152-159.

4 IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Volume 68: Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils.

In Europa müssen seit Dezember 2010 Lieferanten von Materialien gefährliche Stoffe klassifizieren, kennzeichnen und verpacken gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung. Als Folge davon werden Gemische und Stoffe, die Quarzfeinstaub (CS Feinfraktion) über 1 % enthalten, als gefährlich eingestuft und müssen entsprechend gekennzeichnet werden. Darüber hinaus gibt es verschiedene nationale Vorschriften in fast allen EU-Mitgliedstaaten. Solche Vorschriften beinhalten verschiedene Kontrollen, darunter gesetzliche Grenzwerte für die maximal zulässige Exposition gegenüber alveolengängigem Quarzfeinstaub (kristallinem Siliziumdioxid).

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Erkenntnisse über Quarzfeinstäube in thermisch belasteten Produkten aus AES und ASW/RCF

Als ASW/RCF Proben in den 1980er Jahren in tierexperimentellen Untersuchungen getestet wurden (der sogenannten RCC-Studie), wurde auch eine thermisch behandelte Probe (kristallisiert oder „devitrified“) von ASW/RCF mit einem geschätzten Anteil von 27% Cristobalit getestet. Diese Probe sollte einen thermisch belasteten Einsatz von ASW/RCF Produkten simulieren. Die Probe verursachte weniger Auswirkungen auf die Lunge der Versuchstiere als irgendeine andere getestete Probe und es konnten keinerlei Tumore festgestellt werden.

Weitere Studien am IOM in Edinburgh bewiesen, dass diese Probe auch nach der Injektion in das Bauchfell von Ratten inaktiv blieb⁵. Diese ersten Erkenntnisse über ASW/RCF ergaben, dass thermisch belastete, kristallisierte Fasern keine

Bedrohung für die Gesundheit bedeuten.

Einige Arten von Quarzfeinstaub können sich in der Lunge anreichern und Entzündungen verursachen, Gewebe angreifen oder zu Silikose führen. Dies gilt vor allem für frisch gebrochenes, alveolengängiges kristallines Siliziumdioxid, das für die Fress-Zellen (Makrophagen), die normalerweise Partikel aus der Lunge entfernen, toxisch ist. Somit kann das (frisch gebrochene) Siliziumdioxid nicht mehr aus der Lunge entfernt werden. Zusätzlich lösen die beschädigten Zellen eine Reaktion aus, die zu einer Ausbreitung der Entzündung führen kann.

Da Makrophagen verhältnismäßig einfach im Labor am Leben erhalten werden können, war es möglich, ihre Interaktion mit Siliziumdioxid in sogenannten „in-vitro“ Experimenten (Zellkulturen) intensiv zu studieren. Das Siliziumdioxid, welches sich den Makrophagen gegenüber in-vitro toxisch verhielt, löst auch in Versuchstieren Erkrankungen aus. Da es rechtliche und ethische Vorbehalte gegen Tierversuche gibt, wurden thermisch belastete AES-Fasern „in-vitro“ mit Zellkulturen getestet. Genau wie bei ASW/RCF-Fasern, waren die AES-Fasern auch nach der kompletten Kristallisation für diese Zellen⁶ nicht toxisch.

In jüngerer Zeit, wurden am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin (ITEM-Hannover) vier AES-Proben mit Klassifikationstemperaturen zwischen 1100°C und 1300°C ihrer Klassifikationstemperatur und der maximalen Daueranwendungstemperatur (circa 150°C unterhalb der Klassifikationstemperatur) ausgesetzt. Diese Proben enthielten einen Anteil von alveolengängigem kristallinem Siliziumdioxid zwischen 3 und 32 % (siehe Tabelle 1).

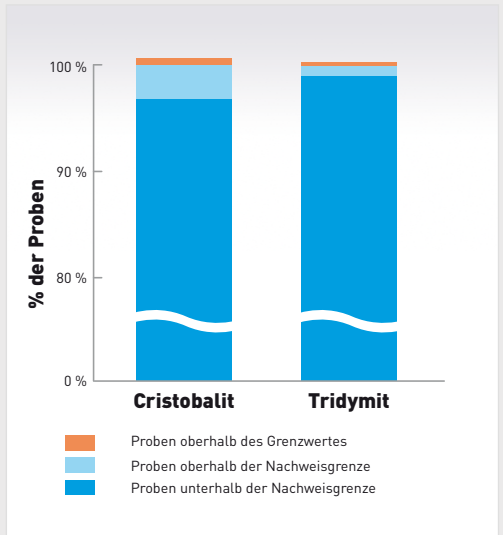
Thermisch behandelte und unbehandelte Fasern wurden anschließend in Zellkulturen getestet. Es wurden zwei Maßeinheiten für toxische Aktivität benutzt. Erstens wurde die Fähigkeit der Fasern, die Zellwand zu schädigen, dadurch getestet, dass eine Enzymart (Laktat-Dehydrogenase), die sich normalerweise nur innerhalb der Zelle befindet, auch auf dem Träger außerhalb der Zelle nachgewiesen werden konnte (Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse). Zweitens wurde der Schaden an der DNA mit Hilfe des „Comet-Assay“ untersucht; einem Versuch, der es ermöglicht, DNA-Schädigungen an einzelnen Zellen festzustellen.

Die Kontrollprobe (Quarz-DQ12) war in beiden Versuchsanordnungen deutlich positiv. Weder die thermisch behandelten, kristallisierten, noch die unbehandelten Fasern zeigten eine signifikante Aktivität. Die Ergebnisse der Zytotoxizität der vier AES Proben sind in der Grafik dargestellt. Die Autoren der Studie⁷ kamen zu dem Ergebnis, dass eine thermische Behandlung der AES Wolle eine Veränderung des CS Anteils und der Länge/Form der Fasern hervorruft. Die thermisch behandelten Fasern enthalten unterschiedliche Mengen von CS (normalerweise in Form von Cristobalit), die häufiger in einer partikelartigen Form als im Ausgangsmaterial vorliegen. Während die Veränderungen in der Morphologie der Fasern einen Einfluss auf die biologische Aktivität des thermisch behandelten Materials haben, hat die Veränderung des CS-Anteils nur minimale Auswirkungen auf die Reaktion der Zellen auf die thermisch behandelten AES Fasern.

Diese Ergebnisse wurden in einer weiteren Reihe von In-vitro-Experimenten bestätigt, die an der Heriot-Watt University in Edinburgh durchgeführt wurden und bei denen Maus-Makrophagen und

ARBEITSPLATZMESSUNGEN

CARE Daten zu alveolengängigen Faserstäuben aus kristallinem Siliziumdioxid bei Ausbrucharbeiten (~ 190 Messungen)



TYP	CRISTOBALIT	TRIDYMIT
GESAMTZAHL DER MATERIALPROBEN	187	163
PROBEN OBERHALB DER NACHWEISGRENZE	6 (3%)	2 (1%)
ANGEWANDTER GRENZWERT (mg/m³)	0,05	0,05
PROBEN OBERHALB DES GRENZWERTES	1 (0,5%)	0 (0%)

Tabelle 2

5 Miller BG, Searl A, Davis JMG, Donaldson K, Cullen RT, Bolton RE, Buchanan D, Soutar CA (1999) Influence of fiber length, dissolution and biopersistence on the production of mesothelioma in the rat peritoneal cavity. Ann Occup Hyg; 43:155-66.

6 Brown, R.C. (1999). Regulation of crystalline silica: where next? Indoor and Built Environment 8: 113-120.

7 Ziemann C, Harrison PTC, Bellmann B, Brown RC, Zotos BK, Class P (2014) Lack of marked cyto- and genotoxicity of cristobalite in devitrified (heated) silicate alkaline earth wools in short-term assays with cultured primary rat alveolar macrophages. Inhalation Toxicol. 26, 113-127.

menschliche Alveolar-epithelzelllinien verwendet wurden. Diese Zellen wurden unbehandelten HTW unterschiedlicher Zusammensetzung (einschließlich RCF/ASW und verschiedene Arten von AES) und entsprechenden wärmebehandelten Proben ausgesetzt. DQ12 wurde als Positivkontrolle verwendet. Zelltod, Zytokinfreisetzung und die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) wurden bei beiden Zelltypen untersucht. Die Forscher kamen zu dem Schluss, dass „HTW weder Zelltod noch intrazelluläre ROS induzierte und ihre Fähigkeit, die Freisetzung proinflammatorischer Mediatoren zu induzieren, gering war. Im Gegensatz dazu induzierte DQ12 Zytotoxizität, eine starke proinflammatorische Reaktion und die Bildung von ROS.“

Warum gehen von Quarzfeinstäuben in thermisch belasteten HTW-Produkten keine gesundheitlichen Risiken aus?

ECFIA hat als Teil ihres „Product-Stewardship-Programms“ das CARE-Programm (Control and Reduced Exposure) entwickelt, das an anderer Stelle beschrieben ist⁸. Im Rahmen von CARE-Messungen hatten ECFIAs Arbeitshygieniker die Möglichkeit, über 190 Staubproben beim Einsatz und beim Abriss von HTW-Produkten zu sammeln. Nur in sechs Proben wurde Cristobalit nachgewiesen, und nur eine Probe enthielt eine Konzentration von lungengängigem und durch die Luft übertragbarem Cristobalit oberhalb des Niveaus von 0,05 mg/m³. Diese Ergebnisse bestätigen, dass in den meisten Einsatzfällen kein alveolengängiges kristallines Siliziumdioxid feststellbar ist und die Konzentration noch seltener oberhalb des Grenzwertes liegt (siehe Tabelle 2).

Durch Quarzfeinstaub verursachte Lungenfibrose und Krebs wurden beobachtet, wenn die betroffenen Personen regelmäßig frisch gebrochenem, alveolengängigem Quarzfeinstaub in hohen Konzentrationen über einen langen Zeitraum ausgesetzt waren. In thermisch belastetem HTW ist kristallines Siliziumdioxid in einer Matrix gebunden, die aus anderen Kristallen und Glasarten besteht, und scheint weder biologische Auswirkungen zu haben noch die Lunge zu schädigen¹⁰. Es wurde die These aufgestellt, dass dieses „passivierte“ Siliziumdioxid möglicherweise im Körper angegriffen, die umgebenden Schichten entfernt werden und sich dadurch das Gefährdungspotenzial des Staubes quasi reaktiviere. Jedoch ist zu beachten dass Siliziumdioxid-Partikel, welche die Makrophagen nicht schädigen, mittels der normalen Reinigungsprozesse aus der Lunge entfernt werden und sich daher dort nicht anreichern können.

Die meisten Effekte von in Tierversuchen eingeatmetem oder injiziertem Siliziumdioxid beruhen nicht auf dem Stoff (chem. Zusammensetzung) selbst, sondern auf der Größe und Form der Stäube. Dass kristallisierte Fasern in Tierversuchen keine Auswirkungen zeigten, liegt wahrscheinlich an der Brüchigkeit der erhitzten Fasern. Sie zerbrechen leicht in kleinere Teile (Partikel), die leicht und schnell aus der Lunge (z.B. durch Makrophagen) abtransportiert werden können. Ein kürzlich durchgeführter Review der Literatur über kristallines Siliziumdioxid in künstlich hergestellten, glasigen HTW-Fasern kam zu dem Ergebnis, dass die Bildung von CS in thermisch belasteten HTW nicht zu einer Erhöhung der Toxizität, sondern aufgrund der Veränderungen

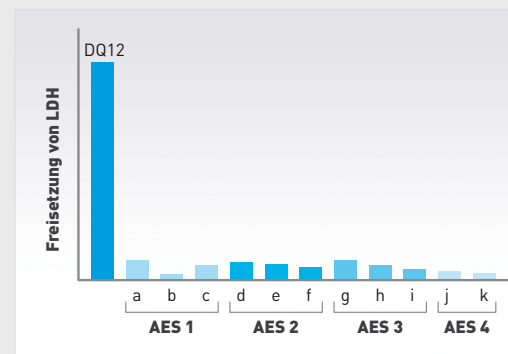
der Form (Partikel) eher zu einer Verringerung der biologischen Aktivität führt.

Alles in allem haben die Ergebnisse der Experimente (in-vivo und in-vitro) zur Bioaktivität von thermisch behandelten HTW Fasern gezeigt, dass aufgrund der vorhandenen Silikate keine Gefährdung gegeben ist. Dies, in Verbindung mit dem Fehlen von alveolengängigem Quarzfeinstaub in der Atemluft, macht es unwahrscheinlich, dass bei der Wartung oder dem Abriss von HTW Produkten in Hochtemperaturprozessen ein durch Quarzfeinstaub verursachtes Risiko besteht.

Gesetzliche Vorschriften und geeignete Arbeitschutzmaßnahmen sollten unabhängig von dieser Erkenntnis eingehalten werden. Wo es keine Vorschriften oder Arbeitsanweisungen gibt, empfiehlt die ECFIA der Handlungsanleitung zu folgen, die unter www.ecfia.eu heruntergeladen werden kann.

Anmerkung: Diese Veröffentlichung dient der Information und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. ECFIA kann für den Gebrauch keine Haftung übernehmen. Für weitere Informationen zu diesen Themen wenden Sie sich an ECFIA (3, rue du Colonel Moll, 75017 Paris) oder besuchen die Internetseite: www.ecfia.eu

ZYTOTOXIZITÄT VON THERMISCH BEHANDELTEN UND NICHT BEHANDELTEN AES WOLLE IN KÜNSTLICH GEZÜCHTETEN, ALVEOLAREN MAKROPHAGEN VON RATTEN



Alle AES Proben, ob thermisch behandelt oder nicht, zeigten geringe biologische Aktivität. Eine thermische Belastung führte eher zu einer Verringerung der Toxizität.

Freisetzung von LDH in Zellkulturnährlösung nach 2-stündiger Inkubation mit 200 µg/cm² der unbehandelten oder thermisch behandelten AES 1, AES 2, AES 3 und AES 4 Proben, sowie der DQ12 Probe (positive Kontrolle). Die dargestellten Daten wurden um den Messwert/Wirkung der Al₂O₃ Probe (negative Kontrolle, hier nicht dargestellt) korrigiert.

MATERIAL-PROBE	TEMPERATUR (° C)	BRENNDAUER (WOCHEN)
AES 1	a	-
	b	950
	c	1100
AES 2	d	-
	e	1050
	f	1200
AES 3	g	-
	h	1150
	i	1300
AES 4	j	-
	k	1260

Tabelle 3

8 Matthew S. P. Boyles, David Brown, Jilly Knox, Michael Horobin, Mark R. Miller, Helinor J. Johnston & Vicki Stone (2018): Assessing the bioactivity of crystalline silica in heated high temperature insulation wools. Inhalation Toxicology. Available online: <https://doi.org/10.1080/08958378.2018.1513610>

9 Maxim LD, Allshouse JN, Deadman J, Kleck C, Kostka M, Webster D, Class P and Sébastien P. (1998) CARE – A European programme for monitoring and reducing refractory ceramic fibre dust at the workplace: initial results. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft. 58(3):97-103.

10 Die Techniken, die angewendet wurden um die Konzentration von Quarzfeinstaub am Arbeitsplatz nachzuweisen, konnten nicht zwischen „freiem“ CS und „eingebettetem“ CS unterscheiden. Die meisten Regulierungen beziehen sich daher auf alle Formen von CS, ohne Rücksicht darauf ob es sich um „frisch gebrochenes“ oder „eingebettetem“ CS handelt.