

Untersuchung des Staubungsverhaltens und der stofflichen Zusammensetzungen von Kieselguren

A. Goebel, M. Mattenklott

1 Einleitung

Kieselgur wird u. a. in der Getränkeindustrie – speziell in Brauereien – als Filterhilfsstoff verwendet, um Trübstoffe wie z. B. Hefen und Eiweiße aus dem Bier zu filtern. Kieselgur wird zunächst in einem Dosiergefäß mit Wasser zu einer Suspension vermischt, die als Filterschicht auf die Gewebe von Flächenfiltern angeschwemmt wird. In dem anschließenden Filtrationsvorgang werden die im Getränk enthaltenen Trübstoffe in der Kieselgurschicht abgeschieden. Allein in deutschen Brauereien werden jährlich ca. 17 000 t Kieselgur zur Filtration von Bier eingesetzt.

In kleinen Betrieben mit einem in der Regel geringen Kieselgurverbrauch wird Kieselgur vorwiegend als Sackware verpackt eingesetzt. Bei der manuellen Handhabung, wie z. B. beim Öffnen der Säcke, bei Umfüllvorgängen, insbesondere beim Einfüllen der Kieselgur in das Dosiergefäß (s. **Bilder 1 bis 3**), sowie bei der Leersackbeseitigung, sind Staubemissionen zu erwarten.

Kieselguren können ca. 70 bis 90 % silikogene Komponenten in Form von Quarz bzw. Cristobalit enthalten, die im Wesentlichen durch Kalzinierungsprozesse während der Aufbereitung der Kieselguren entstehen. Ende der 80er Jahre sind erste Erhebungen zur staubtechnischen Situation in Brauereien beim Umgang mit Kieselguren durchgeführt worden [5]. Im Zusammenhang mit den z. Z. diskutierten Einstufungen von Quarz und Cristobalit als krebserzeugende Gefahrstoffe stellt sich die Frage, ob in der Getränkeindustrie weitere Präventionsmaßnahmen für den Umgang mit Kieselguren notwendig werden.

Auf Anregung der Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gaststätten, Mannheim, wurden unter Laborbedingungen das Staubungsverhalten und die stofflichen Zusammensetzungen von zehn verschiedenen Kieselgurproben sowie von zwei quarz- und cristobalitifreien Filterhilfsstoffen untersucht. Bei den Proben 1 bis 9 handelt es sich um Kieselguren, die in Brauereien zurzeit üblicherweise eingesetzt werden. Die Probe 10 ist eine Kieselgur, die aufgrund eines speziellen Aufbereitungsverfahrens quarz- und cristobalitifrei sein soll. Derzeit wird das Produkt in Brauereien noch nicht eingesetzt. Bei den Proben 11 (Cellulosefasern) und 12 (Perlite) handelt es sich um zwei quarz- und cristobalitifreie Ersatzstoffe für Kieselgur.

2 Untersuchung des Staubungsverhaltens

Das Staubungsverhalten von zehn verschiedenen Kieselgurproben sowie von zwei quarz- und cristobalitifreien Ersatzstoffen wurde mit dem Gegenstrom-Fallrohr (Institut für Gefahrstoff-Forschung – IGF, Bochum; s. a. [1]) und mit dem Se-

Zusammenfassung Das Staubungsverhalten verschiedener Kieselguren sowie von quarz- und cristobalitifreien Filterersatzstoffen wurde mit zwei unterschiedlichen Messgeräten unter Laborbedingungen untersucht. Die quarz-/cristobalithaltigen Kieselgurproben weisen ein annähernd einheitliches Staubungsverhalten bei geringer Staubfreisetzung auf. Die quarz-/cristobalitifreien Ersatzstoffe dagegen zeigten in den Staubungstests eine deutlich stärkere Tendenz zur Staubfreisetzung. Bei der Analyse der stofflichen Zusammensetzungen wurden die Quarz- und Cristobalitanteile im Original und im Feinanteil (alveolengängige Staubfraktion) der jeweiligen Proben bestimmt. Nahezu alle Kieselguren enthalten weniger als 5 Massen-% Quarz; die Cristobalitanteile variieren zwischen kleiner 2 % bis 46 %. Im Feinanteil der Kieselguren sind die Quarzgehalte in der Regel kleiner 1 %; die Cristobalitanteile liegen zwischen kleiner 2 % und 71 %.

Dustiness and composition of various kieselgur (diatomaceous earth)

Abstract The dustiness of different kieselgur as well as of filter surrogate containing no quartz or cristobalite have been investigated under laboratory conditions using two measuring equipments. Samples of diatomaceous earths containing quartz and/or cristobalite showed an almost uniform dustiness and a low degree of dust generated. The surrogates possessed a higher degree of dustiness. The concentrations of quartz and cristobalite in the original samples and in the respirable dust fraction have been determined. Almost all of the original samples of kieselgur contain less than 5 % (w/w) of quartz along with cristobalite in a range of < 2 % to 46 %. In their respirable dust fraction, quartz amounts to < 1 % and cristobalite to a range of < 2 % to 71 %.

dimentationsgerät Typ „SP3“ (Fa. Lorenz, Kattlenburg; s. a. [2]) unter Laborbedingungen untersucht. Beide Messsysteme simulieren Staubentstehungsvorgänge bei Fallprozessen, in denen die Staubfreisetzung durch Aussichten einzelner Partikeln während des jeweiligen Fallvorganges bzw. durch Aufwirbeln von Partikeln bei ihrem Auftreffen auf den Boden erfolgt. Derartige Staubentstehungsprozesse findet man in der betrieblichen Praxis z. B. beim Fördern und Austragen von Schüttgütern bzw. bei Be- und Umfüllprozessen.

Bei beiden Messsystemen wird eine Staubprobe in ein geschlossenes zylindrisches Fallrohr aufgegeben bzw. eingeschleust. In dem senkrecht stehenden Rohr sinkt die Probe nach unten und trifft auf den Boden des Fallrohres bzw. in den Sammelbehälter (s. **Bild 4**). In dem Gegenstrom-Fallrohr steigt ein Luftstrom mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,05 m/s auf und wirkt der Abwärtsbewegung der Partikeln entgegen. Der Luftstrom wird durch eine Pumpe am oberen Ende des Fallrohres angesaugt und strömt am unteren Ende in das Rohr ein. Er bewirkt eine Sichtung der Partikeln; leichte bzw. kleine Partikeln steigen mit dem Luftstrom auf, schwere bzw. große sinken ab. Im oberen Bereich des Gegenstromrohres sind Probenahmearrichtungen zur Bestimmung der alveolengängigen (A-) und der einatembaren (E-)Staubfraktionen integriert (s. **Bild 4**). Auf den Messfiltern der Pro-

Dipl.-Ing. Arno Goebel, Dr. rer. nat. Markus Mattenklott,
Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin.



Bild 1 Manuelles Einfüllen von Kieselgur als Sackware in das Dosiergefäß (begleitende emissionsbezogene Probenahme mit dem Staubprobenahmegerät Typ PM 4-F).



Bild 2 Manuelles Einfüllen von Kieselgur als Sackware in das Dosiergefäß (begleitende emissionsbezogene Probenahme mit dem Staubprobenahmegerät Typ PM 4-F).

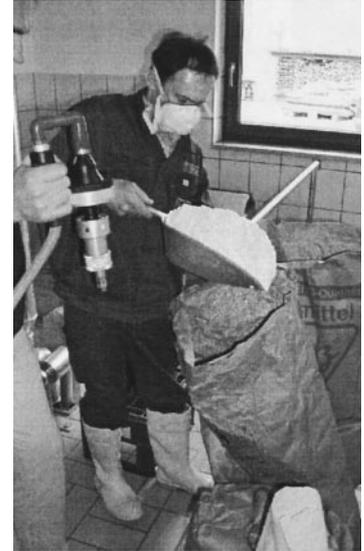


Bild 3 Umfüllen von Kieselgur mit einer Schaufel (begleitende emissionsbezogene Probenahme mit dem Staubprobenahmegerät Typ PM 4-F).

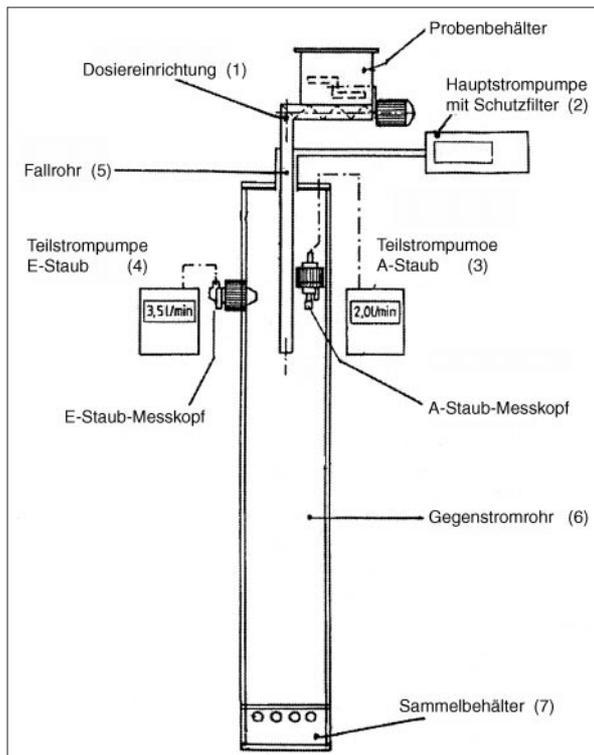


Bild 4 Aufbau des Fall- und Strömungsrohrs CDD – schematische Darstellung. 1: Probenbehälter, 2: Dosiereinrichtung, 3: Hauptstrompumpe mit Schutzfilter, 4: Fallrohr, 5: Teilstrompumpe (E-Staub), 6: E-Staub-Messkopf, 7: Teilstrompumpe (A-Staub), 8: A-Staub-Messkopf, 9: Gegenstromrohr, 10: Sammelbehälter

benahmeeinrichtungen wird der freigesetzte Staub gesammelt. Die Ermittlung der abgeschiedenen Staubmassen erfolgt jeweils mittels Wägung. Bezieht man die Staubmassen des A- bzw. E-Staubmessfilters in mg auf die Gesamtmasse in kg, die

innerhalb der gewählten Versuchsdauer in dem Fallrohr gefallen ist, erhält man für die A- und für die E-Staubfraktion jeweils Staubzahlen in der Dimension in mg/kg. Die Staubzahlen charakterisieren das Staubungsverhalten partikelförmiger Stoffe. Stark staubende Produkte werden somit durch hohe Staubzahlen gekennzeichnet, gering staubende durch kleine. Staubungskenngrößen sind üblicherweise nur im Vergleich mit Kennzahlen anderer Produkte mit qualitativen und stofflich ähnlichen Eigenschaften aussagekräftig.

Im Sedimentationsgerät Typ SP 3 wird der freigesetzte Staub mit einer Laserlichtquelle und einer Fozelle ermittelt, in dem die Extinktion des Lichtes in Abhängigkeit von der sedimentierenden Staubmenge und der Zeit gemessen wird. Das System liefert dimensionslose Kennzahlen im Bereich zwischen Null und Eins, wobei für gering staubende Produkte Staubzahlen nahe Null und für stark staubende Werte um Eins ermittelt werden.

Mit beiden Staubungs-Messapparaturen wurden die Proben im Anlieferungszustand an mehreren Versuchstagen unter Laborbedingungen untersucht. Die Raumtemperaturen und Raumfeuchten variierten an den Versuchstagen zwischen 20 bis 23 °C und 36 bis 65 %. Die Materialfeuchten der Proben wurden nicht analysiert. Es wird davon ausgegangen, dass der Einfluss des Raumklimas auf die Feuchte der jeweiligen Proben und damit auf deren Staubungsverhalten vernachlässigbar war, da die Proben jeweils in Kunststoffbeuteln weitgehend luftdicht verpackt waren.

Für die Versuchsdurchführung wurden nahezu konstante Versuchsparameter gewählt. Die mit dem Gegenstrom-Fallrohr ermittelten und auf die E- und auf die A-Staubfraktion bezogenen Staubzahlen sind in den **Bildern 5** und **6** dargestellt. Zur Verdeutlichung wurden auch Staubzahlen für eine Mehl- und eine Talkumprobe aufgeführt.

Mit Ausnahme der Proben 10 und 11 weisen alle Kieselgurproben ein annähernd gleiches Staubungsverhalten auf. Die auf die E-Staubfraktion bezogenen Staubzahlen der Kiesel-

Untersuchung des Staubungsverhaltens und der stofflichen Zusammensetzungen von Kieselguren

guren lagen im Bereich von kleiner 12 bis 122 mg/kg (Mittelwert der Proben 1 bis 9: ca. 48 mg/kg). Für die Proben 10, 11 und 12 wurden deutlich höhere Staubzahlen SE ermittelt (Probe 10: SE = 2766 mg/kg, Probe 11: SE = 391 mg/kg, Probe 12: SE = 184 mg/kg). Beim Umgang mit diesen Produkten ist daher mit einer deutlich höheren Staubbefreiung zu rechnen. Das deutlich höhere Staubbefreiungspotenzial dieser Proben ist vermutlich in ihren Partikelmorphologien begründet, auf die im Abschn. 3 näher eingegangen wird.

Ähnliche Staubungsverhältnisse ergeben sich für die A-Staubfraktion. Auch hier werden die größten Staubzahlen für die Proben 10 (SA = 84 mg/kg) und 11 (SA = ca. 44 mg/kg) gemessen. Die Staubungszahlen der übrigen Proben lagen größenordnungsmäßig zwischen kleiner 1,3 (Probe 8) und 3,8 mg/kg (Probe 12).

Mit dem Sedimentationsmessgerät SP 3 wurden als Staubzahlen Werte zwischen 0,51 (Probe 6) und 0,88 (Probe 10) gemessen; d. h. die Probe 10 ist auch nach dieser Untersuchungsmethode das am stärksten staubende Produkt, die Probe 6 das am geringsten staubende (s. Bild 7).

Ordnet man die Proben nach ihrem Staubungsverhalten (Ranking), so ist unabhängig von dem angewendeten Untersuchungsverfahren die Probe 10 eindeutig das am stärksten staubende Produkt. Die Proben 5, 6, und 7 gehören zu den Guren mit geringem Staubbefreiungspotenzial (s. Tabelle 1).

Die mit beiden Messsystemen ermittelten Staubungskenngrößen zeigen jedoch nicht in allen Bereichen Übereinstimmungen, so dass sich teilweise unterschiedliche Rangfolgen ergeben. Eine nähere Untersuchung hierzu wurde nicht vorgenommen. Ursächlich ist möglicherweise das gegenüber Kieselguren unzureichende Auflösungsvermögen des SP-3-Messgerätes.

3 Stoffliche Zusammensetzung

Es wurden Materialproben der zehn Kieselguren und der zwei Ersatzstoffe (Cellulose, Perlite) analytisch untersucht. Dabei wurden die Feinanteile sowie die Quarz- und Cristobalitanteile sowohl in den Originalen als auch in den abgetrennten Feinanteilen der Proben bestimmt. Die Abtrennung des Feinanteils erfolgte jeweils mittels Sedimentation mit dem Pipette-Verfahren nach *Andreasen* [3], wobei der Abscheidungsgrad für Partikeln mit einem aerodynamischen Durchmesser von 5 µm bei 50 % lag. Zur Bestimmung des Quarz- und Cristobalitanteils wurde das in [4] beschriebene röntgendiffraktometrische Verfahren eingesetzt. Die Analyseergebnisse der Materialprobenuntersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kieselguren in verschiedene Gruppen unterteilt werden können. Jeweils ähnliche stoffliche Eigenschaften zeigen sowohl die Fein- (Proben 2, 4, 7) als auch die Grobguren (Proben 1, 3, 5, 8). Die als mittel-fein bezeichneten Kieselguren (Proben 6 und 9) nehmen eine Mittelstellung ein. Die Probe 10 wird gesondert am Ende diskutiert.

Bei den Kieselguren 1 bis 9 ist zu beobachten, dass Quarzanteile über 1 % ¹⁾ nur bei den Feinguren nachzuweisen sind. Die Cristobalitanteile sind bei den Grobguren deutlich höher

¹⁾ Alle Prozentangaben in Massen-%.

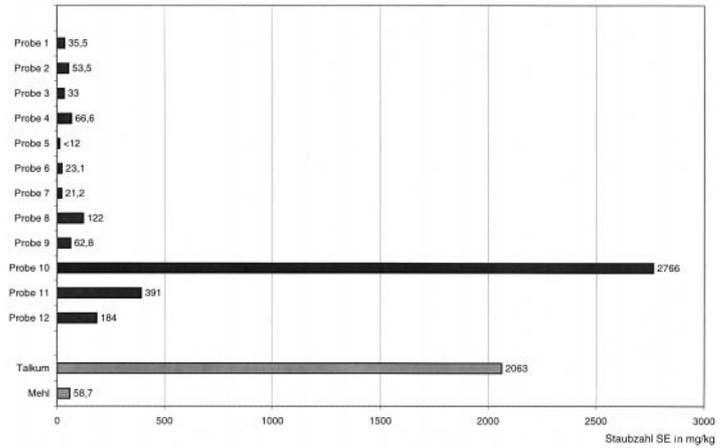


Bild 5 | Staubzahlen SE bezogen auf die einatembare Fraktion (Gegenstrom-Fallrohr).

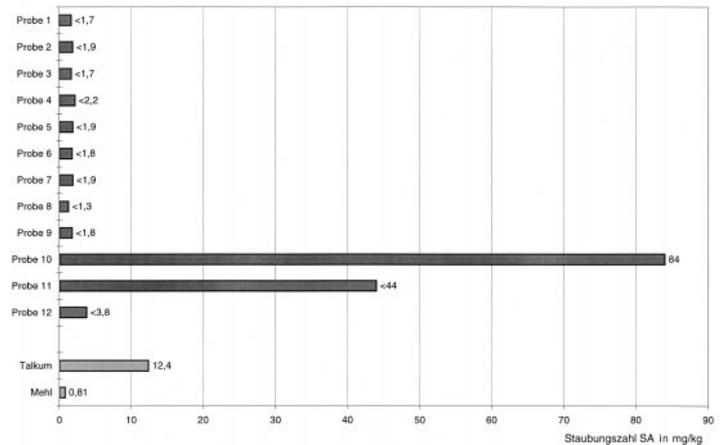


Bild 6 | Staubzahlen SA bezogen auf die alveolengängige Fraktion (Gegenstrom-Fallrohr).

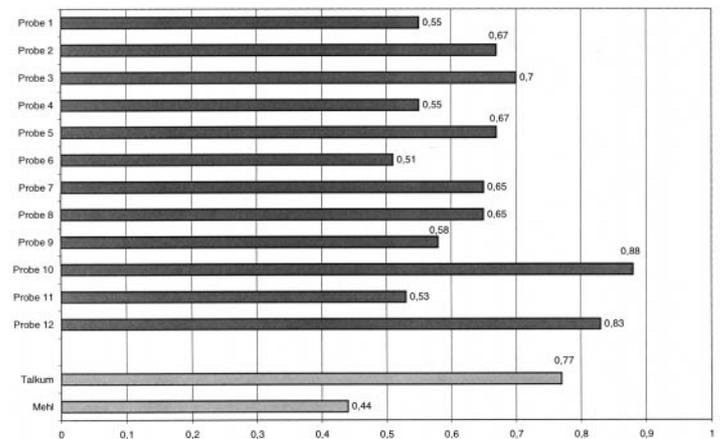


Bild 7 | Staubzahlen nach dem Sedimentationsmessgerät SP 3.

Tabelle 1 Einstufung der Guren hinsichtlich ihres Staubungsverhaltens (Ranking).

Staubentwicklung	Gegenstrom-Fallrohr bezogen auf Staubzahl SE	Sedimentationsgerät SP 3
↑ stärker staubend	Probe 10	Probe 10
	Probe 11	Probe 12
	Probe 12	Probe 3
	Probe 8	Probe 2 Probe 5
	Probe 4	Probe 7 Probe 8
	Probe 9	Probe 9
	Probe 2	Probe 1 Probe 4
	Probe 1	Probe 11
	Probe 3	Probe 6
	↓ schwächer staubend	Probe 6
Probe 7		
Probe 5		

Tabelle 2 Stoffliche Zusammensetzung der Proben bzw. des Feinanteils der Proben sowie Quarz- und Cristobalidgehalte (Erläuterungen im Text).

Probe	Im Original		Feinanteil	Im Feinanteil	
	Quarz in %	Cristobalit in %		Quarz in %	Cristobalit in %
1	1	24	5	< 1	57
2	4	2	35	< 1	< 2
3	1	14	5	< 1	55
4	3	3	34	1	< 2
5	< 1	45	7	< 1	64
6	4	46	17	6	47
7	22	26	35	22	13
8	< 1	20	4	< 1	71
9	< 1	5	23	< 1	< 2
10	< 1	3	12	< 1	< 2
11	< 1	< 2	12	< 1	< 2
12	< 1	< 2	17	< 1	< 2

als bei den Feinguren. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen thermischen Behandlungen der Guren. Die Feinguren sind einem vergleichsweise schonenden Glühprozess unterzogen worden. Dadurch sind die ursprünglichen Quarzgehalte, die je nach Lagerstätte zwischen kleiner 1 % und 22 % schwanken, weitgehend erhalten geblieben. Mit zunehmender Dauer und Temperatur der thermischen Behandlung werden der Quarz und ein Teil der amorphen Kieselalgen-skelette in Cristobalit umgewandelt. Die maximalen Cristobalitanteile der untersuchten Kieselguren liegen im Original der Proben bei rund 45 % und im Feinanteil der Proben bei rund 65 %.

Auch die Höhe des Feinanteils wird durch den Glühprozess beeinflusst. Große Feinanteile von ca. 35 % weisen die wenig

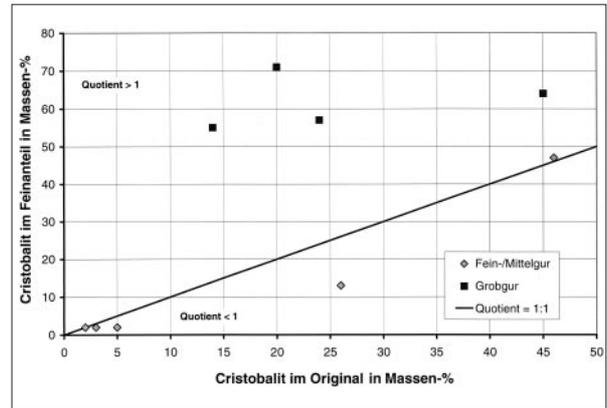


Bild 8 Quotient der Cristobalitanteile im Feinanteil und Original der untersuchten Kieselgurproben.

veränderten Feinguren auf. Bei den Grobguren ist in Folge der Kalzinierung bzw. Aktivierung der Feinanteil überwiegend zusammengesintert. Erst durch den notwendigen anschließenden Brechvorgang wird bei den Grobguren wieder ein deutlicher Feinanteil freigesetzt. Dieser liegt im Schnitt jedoch nur bei ca. 5 %.

Auffällig ist, dass der Cristobalitanteil im Feinanteil der Grobguren deutlich größer ist als in den Originalproben. Der Cristobalitanteil liegt im Feinanteil um den Faktor 1,5 bis 4 über den Cristobalitanteilen der Originalproben (s. Bild 8). Als Begründung hierfür kann folgende Hypothese angeführt werden: Die Umwandlung der amorphen Kieselskelette in Cristobalit beginnt an der Oberfläche der Partikeln, da hier die notwendige Energie zur Strukturumwandlung der Nahordnung in die kristalline Struktur geringer ist als im Inneren der Kieselalgen. Wenn nur die äußere Zone in Cristobalit umgewandelt wird, ist zu erwarten, dass diese bei mechanischer Beanspruchung (Aufmahlen der Grobguren nach dem Kalzinieren bzw. Aktivieren) bevorzugt von den Kieselguren abgetragen wird. Der Cristobalit würde sich demnach im Feinanteil anreichern.

Die zwei Ersatzstoffe Probe 11 (Cellulose) und 12 (Perlite) enthalten sowohl im Original als auch im Feinanteil keine nachweisbaren Quarz- und Cristobalitanteile. Der Feinanteil der beiden Materialien liegt mit 12 bzw. 17 % im Bereich der mittelfeinen Kieselguren.

Die Probe 10 weist sowohl im Original als auch im Feinanteil, wie die untersuchten Feinguren auch, niedrige bis nicht nachweisbare Quarz- und Cristobalitanteile auf. Der Feinanteil dieser Kieselgur ist mit 17 % dagegen nur halb so groß wie in den Feinguren und liegt im Bereich der mittelfeinen Guren (17 % bzw. 23 %). Sollte die Höhe des Feinanteils nicht lagerstättenbedingt niedrig sein, kann angenommen werden, dass beim Glühen dieser Kieselgur zwar der Feinanteil bereits teilweise zusammengesintert ist, die Umwandlung der amorphen Kieselskelette in Cristobalit wegen einer nur kurzen Glühdauer jedoch noch nicht eingesetzt hat. Im Hinblick auf die stoffliche Zusammensetzung ist die Probe 10 somit eine „günstige“ Probe.

In den Verstaubungsversuchen wurden für diese Probe jedoch die höchsten Staubzahlen ermittelt (siehe Abschn. 2). Ursächlich hierfür sind möglicherweise das spezielle Kalzinie-

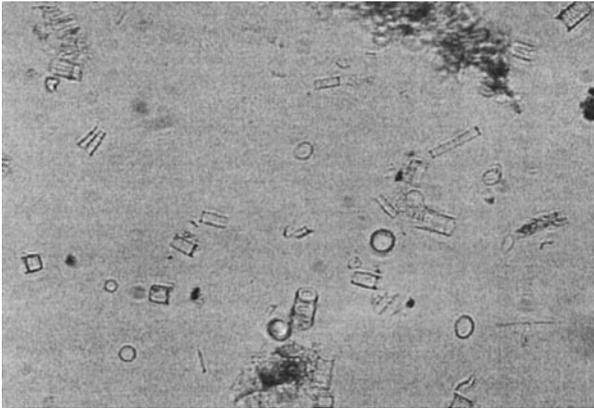


Bild 9 Mikroskopische Aufnahme der Kieselalgenskelette der Probe 10 (Bildbreite 300 µm).

rungsverfahren (Wirbelstromkalzinator), mit dem die Probe 10 aufbereitet wurde, oder die unterschiedliche Partikelmorphologie. Die **Bilder 9** und **10** zeigen die Partikelstrukturen der Proben 5 und 10. Die Kieselalgenskelette der Probe 10 sind überwiegend tonnenförmig. In der Einbettungsflüssigkeit, in die die Partikeln für die mikroskopische Betrachtung gegeben wurden, ließen sie sich relativ gut dispergieren. Diese geringe Neigung zur Agglomeration zwischen den Partikeln lässt ein ungünstiges Staubungsverhalten erwarten. Im Gegensatz dazu sind die Kieselalgenskelette der Probe 5 zumeist nur fragmentarisch und in unterschiedlichen Formen ausgeprägt. Die Skelettbruchstücke scheinen sich leicht ineinander zu verhaken. Eine gute Dispergierung der Kieselgur in der Einbettungsflüssigkeit war nur schwer zu erreichen.

4 Beurteilung und Ausblick

Das Staubungsverhalten verschiedener Kieselguren sowie von quarz- und cristobalitfreien Filterersatzstoffen wurde mit zwei unterschiedlichen Messapparaturen unter Laborbedingungen untersucht. Ein Vergleich der mit beiden Messsystemen gewonnenen Ergebnisse zeigt nicht in allen Bereichen Übereinstimmungen. Ursächlich ist möglicherweise das unzureichende Auflösungsvermögen (Selektivität) des Sedimentationsmessgerätes SP 3 für Kieselgurproben.

Die Kieselgurproben, mit Ausnahme der Probe 10, weisen ein annähernd einheitliches Staubungsverhalten auf. Zwischen Grob-, Mittelfein- und Feinguren konnten keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Staubungsverhaltens festgestellt werden. Die Kieselgurprobe 10 sowie die quarzfreien Ersatzstoffe 11 und 12 weisen deutlich höhere Staubzahlen auf, so dass bei Anwendung dieser Stoffe eine ausgeprägte Staubeentwicklung zu erwarten ist.

Bei der Analyse der stofflichen Zusammensetzung wurden die Quarz- und Cristobalitanteile in den Originalproben und in ihren jeweiligen Feinanteilen bestimmt. Mit Ausnahme der Probe 7 lagen die Quarzanteile der Kieselgurproben im Original < 5 Massen-%; die Cristobalitanteile variierten zwischen

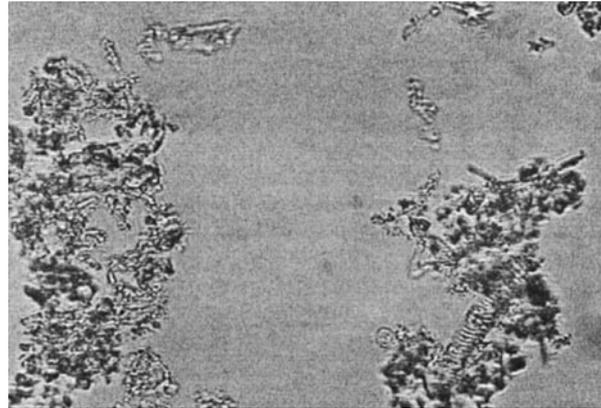


Bild 10 Mikroskopische Aufnahme der Kieselalgenskelette der Probe 5 (Bildbreite 300 µm).

< 2 % bis 46 %. Im Feinanteil der Kieselgurproben wurden Quarzgehalte < 1 % ermittelt (Ausnahme: Probe 7 mit 22 %); die Cristobalitanteile im Feinanteil lagen zwischen < 2 % und 71 %.

Die Untersuchung zeigt, dass die quarzfreien Filterhilfsstoffe (Probe 10 bis 12) im Sinne der Prävention zwar günstige stoffliche Eigenschaften aufweisen, jedoch ein ungünstiges Staubungsverhalten. Für die Beurteilung der Gefährdung von Arbeitnehmern durch Expositionen gegenüber Kieselguren sollte daher die Kombination von stofflicher Zusammensetzung und Staubungsverhalten berücksichtigt werden. Eine isolierte Betrachtung der stofflichen Zusammensetzung auf der einen Seite oder der Ergebnisse aus Staubungstests auf der anderen Seite erscheint hier nicht ausreichend und ist daher nur eingeschränkt aussagekräftig.

Die Relevanz der jeweiligen Staubungstests für die betriebliche Praxis ist durch erste Gefahrstoffmessungen in Brauereien überprüft worden. Orientierende Messungen in den Arbeitsbereichen ausgewählter Betriebe haben gezeigt, dass bei der manuellen Handhabung von Kieselguren, selbst unter worst-case-Bedingungen (Probenahme nur während den Expositionsspitzen im Emissionsbereich, s. Bilder 1 bis 3), die derzeit gültigen Luftgrenzwerte für Quarz und Cristobalit sowie für amorphe Kieselsäuren deutlich unterschritten werden.

Literatur

- [1] DIN 33897 – Teil 2: Arbeitsplatzatmosphäre – Bestimmung des Staubungsverhaltens – Kontinuierlicher Fall im Gegenstrom, Entwurf. Berlin: Beuth Juni 2001.
- [2] DIN 55992 – Teil 2: Bestimmung einer Maßzahl für die Staubeentwicklung von Pigmenten und Füllstoffen – Fallmethode. Berlin: Beuth Oktober 1999.
- [3] DIN 6615: Partikelgrößenanalyse – Sedimentationsanalyse im Schwerfeld – Pipette-Verfahren. Berlin: Beuth 1983.
- [4] Quarz (Kennzahl 8522). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 14. Lfg. II/95. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin. Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [5] *Roßmann, A.*: Gefährdung durch Kieselguren und deren Vermeidung. TAD-Prüfungsarbeit bei der Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gaststätten, Mannheim, 1990 (unveröffentlicht).