



Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW)

Masterarbeit

The background features a large, faint watermark of the University of Leoben seal. The seal is circular and contains a shield with various symbols: a hammer and pickaxe, a stork, a lion, and a mountain range. The text 'UNIVERSITAS MONTANA LEOBENS' is written around the perimeter of the seal.

Zusammensetzung, Löslichkeit und  
löslichkeitsbestimmende Mechanismen  
von Mineralwollen

Sebastian Bauer, BSc

November 2021



## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 9.11.2021

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Sebastian Bauer', written over a horizontal line.

Unterschrift Verfasser/in  
Sebastian Bauer

**Vorgelegt von:**

Sebastian Bauer, BSc

01230115

**Betreuer:**

assoz. Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Daniel Vollprecht

Theresa Sattler, MSc

## DANKSAGUNG

Damit ich nun diese Masterarbeit in Händen halten kann, brauchte es nicht nur meine Wenigkeit als Verfasser. Hiermit möchte ich mich bei all jenen bedanken, die diese Arbeit möglich gemacht haben.

Das Projekt RecyMin wurde im Rahmen des Programms „Bridge 1“ unter der Projektnummer 868064 gefördert. Die Ausfinanzierung erfolgte durch die freundliche Unterstützung der Unternehmenspartner Porr Umwelttechnik GmbH und Lafarge Zementwerke Österreich GmbH.

Zudem möchte ich mich recht herzlich bei Herrn assoz. Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Daniel Vollprecht für die wissenschaftliche Betreuung meiner Masterarbeit bedanken. Du hast mir immer mit viel Geduld und deinem umfassenden Fachwissen zur Seite gestanden. Ganz besonders möchte ich mich für die stets rasch beantworteten Fragen per E-Mail bedanken. Das und deine vielen Tipps haben mir meine Arbeit wesentlich erleichtert. Weiters möchte ich mich bei meiner zweiten wissenschaftlichen Betreuerin Frau Theresa Sattler, MSc. bedanken, die mir im Zuge ihrer Dissertation mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat. Du hast mir besonders beim Thema Mineralwollen immer fachlich und ebenfalls sehr rasch helfen können. Vielen Dank auch, für deine Unterstützung bei jeder noch so kleinen bürokratischen Hürde. Danke euch beiden, ihr habt mir das Verfassen dieser Arbeit, speziell in dieser von *Social Distancing* geprägten Zeit, um vieles leichter gemacht.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Eltern, Petra und Peter, von ganzem Herzen bedanken. Ihr habt mich jederzeit bei meinem Tun unterstützt und habt es mir dadurch überhaupt erst ermöglicht, dass ich dieses Studium beginnen konnte. Danke!

Ein besonderer Dank gilt abschließend meiner Frau Rosemarie. Auf deine volle Unterstützung kann ich nun schon seit Beginn des Studiums in Leoben zählen und das sind doch schon einige Jahre. Du hast mich ganz besonders in den schwierigen Phasen dieser Ausbildung bekräftigt, weiterzumachen.

## Kurzfassung

### Zusammensetzung, Löslichkeit und löslichkeitsbestimmende Mechanismen von Mineralwollen

Mineralwollen zählen zu den künstlichen Mineralfasern (KMF). Glaswollen und Steinwollen, die wichtigsten Mineralwollen, werden hauptsächlich aus Glasabfällen beziehungsweise magmatischen Gesteinen hergestellt. Sie werden zur thermischen und akustischen Isolierung eingesetzt. Im Zuge der Herstellung und bei der Verarbeitung dieser Materialien bilden sich einatembare Fraktionen, welche über die Atemwege bis in die Lunge gelangen können. Dort führen sie unter Umständen zu Entzündungen und können die Tumorbildung begünstigen, wenn sie sich nicht auflösen oder mechanisch abtransportiert werden. Es existieren Qualitätszertifikate für biolösliche Faserprodukte, wie das RAL-Gütezeichen und das EUCEB-Zertifikat. Zusätzlich ist eine Unterscheidung in gefährliche und nicht gefährliche Mineralwolleabfälle für die Abfallwirtschaft und für zukünftige Recyclingoptionen von Bedeutung. Es ist bekannt, dass die Zusammensetzung der Fasern eine wichtige Rolle in Bezug auf das Löslichkeitsverhalten spielt. Die Löslichkeitsmechanismen sind allerdings noch nicht vollständig erforscht. Nach einer Literaturrecherche wurden Elutionsversuche mit 7 verschiedenen Mineralwollen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden danach mit der oxidischen Zusammensetzung verglichen. Beinahe alle Proben zeigen eine höhere Biolöslichkeit im sauren Milieu. Außerdem zeigten die Abfallproben eine höhere Löslichkeit als die Produktproben. Zur Identifikation der löslichkeitsbestimmenden Kontrollmechanismen wurden die Ergebnisse in der Software LeachXS<sup>®</sup> geochemisch modelliert. Dabei zeigten die Modelle in den lungenähnlichen pH-Milieus unter anderem die Ausfällung des Zeolithminerals Wairakit, des Schichtsilikates Magadiit und einiger Aluminiumhydroxidphasen.

## **Abstract**

### **Composition, Solubility and Solubility Controlling Mechanisms of Mineral Wool**

Mineral wool is a man-made vitreous fiber (MMVF) manufactured mainly from igneous rocks and waste glass. Stone and glass wool, the most important mineral wools, are primarily used as thermal and acoustical insulation materials. Respirable fractions occur during handling of these materials. Thus, the inhalation of MMVF into the human respiratory system is possible. In fact, health issues are more likely to occur the longer the fibers persist. These fibers can lead to inflammation and possible formation of tumors if they do not dissolve or can be removed mechanically. Hence, fibers should easily dissolve under pulmonary conditions. There are quality labels such as the German RAL or the European EUCB certificate which guarantee that the fibers dissolve in a short period of time and can therefore be called biosoluble. The solubility of mineral wool is linked to the chemical composition and vitreous structure. However, the dissolution mechanisms regarding mineral fibers are not known completely and the distinction between hazardous and non-hazardous mineral wool waste has significant implications for waste management. After literature research leaching behavior tests with 7 mineral wools were performed. The results of these tests were then compared to the compositions of each sample. Nearly all samples showed higher solubility results in acid conditions. In addition, the waste samples showed higher leaching results. To identify the solubility controlling mechanisms the results were modelled hydrogeochemically with the software LeachXS<sup>®</sup>. The models mainly showed the precipitation of the zeolite wairakite, the phyllosilicate magadiite and some aluminum hydroxide phases.

## Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
1.1 Problemstellung .....	3
1.2 Zielsetzung .....	4
<b>2 GRUNDLAGENTEIL.....</b>	<b>5</b>
2.1 Kategorisierung und Herstellung von Mineralwollen .....	6
2.2 Chemische Zusammensetzung von Mineralwollen .....	7
2.3 Mineralwollen und ihre gesundheitlichen Aspekte .....	9
2.3.1 Morphologie und Dosis .....	10
2.3.2 Beständigkeit von Mineralwollfasern und ihre Grundlagen .....	12
2.3.2.1 Grundlagen der Glaschemie .....	13
2.3.2.2 Auflösungsmechanismen und Zerfallsverhalten der Fasern und deren Auswirkungen auf die Biolöslichkeit .....	15
2.3.3 Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit von Mineralwollen .....	24
2.4 Produktrecht und Freizeichnungsprozedur .....	29
2.5 Abfallrecht und Abfallwirtschaft .....	38
2.6 Forschungsfragen .....	42
<b>3 MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>43</b>
3.1 Elutionsversuche in Anlehnung an ÖNORM EN 14429 .....	47
3.2 Hydrogeochemische Modellierung in LeachXS® .....	51
3.2.1 Der Modellierungsvorgang erklärt an einem Beispiel .....	52
3.2.2 Anpassen der CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -Konzentration .....	59
<b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>64</b>
4.1 Vergleich der Proben anhand der Löslichkeit von Silizium .....	65
4.2 Vergleich der Proben anhand der Löslichkeit des Aluminiums .....	71
4.3 Vergleich der Proben anhand der Löslichkeit von Bor .....	77
4.4 Weitere Ergebnisse und Überblick der Sekundärphasen.....	81
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>87</b>
<b>6 VERZEICHNISSE .....</b>	<b>91</b>
6.1 Literatur.....	91
6.2 Abkürzungsverzeichnis .....	98

---

6.3 Tabellen.....	100
6.4 Abbildungen.....	101
<b>ANHANG.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Künstliche Mineralfasern (KMF) sind synthetisch hergestellte Fasern aus mineralischen Rohstoffen. Sie besitzen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Eine spezielle Form der KMF, die sogenannte Mineralwolle, bietet sich besonders zur Gebäudedämmung an. Mineralwolle ist der Überbegriff für Stein- und Glaswolle. Aufgrund der steigenden Bedeutung des Themas Energieeffizienz sind Mineralwollen als Isoliermaterialien sehr gefragt, wobei dieser Trend sich in Zukunft fortführen wird. Neben dem Einsatz zur thermischen und akustischen Isolierung dienen Mineralwollen dem Brandschutz. Damit Mineralwolleprodukte in Deutschland eingesetzt werden dürfen, müssen sie ein Freizeichnungskriterium erfüllen. Freigezeichnete Mineralwolle ist von der gefahrenrelevanten Eigenschaft der Kanzerogenität ausgenommen und gilt damit als nicht gefährlich. In Österreich besteht so ein eindeutiges Verbot nicht, beziehungsweise wird kontrovers darüber diskutiert. Man muss grundsätzlich zwischen Mineralwolle als Produkt und Mineralwolle als Abfall differenzieren, da hier unterschiedliche Rechtsmaterialien gelten. Mineralwolleabfälle fallen beim Rückbau von Gebäuden an. Wie auch bei Mineralwolleprodukten, unterscheidet der Gesetzgeber hier zwischen gefährlichen und nicht gefährlichen Materialien. Ursache für die Einteilung in freigezeichnet bzw. ungefährlich und nicht freigezeichnet bzw. gefährlich ist, dass einige Mineralwollen in der Lunge verbleiben, was in weiterer Folge zu einer chronischen Entzündung führen und das Wachstum von Tumoren begünstigen kann. Negative gesundheitliche Auswirkungen werden umso wahrscheinlicher je länger die Faser in der Lunge verbleiben.

## 1.1 Problemstellung

Obwohl die chemischen Eigenschaften von Mineralwollen seit vielen Jahren erforscht werden, sind immer noch einige Aspekte unklar. Die Löslichkeit von Mineralwollen in der Lunge spielt eine große Rolle, da sie die gesundheitlichen Auswirkungen maßgeblich mit beeinflusst. Es ist anzunehmen, dass die Löslichkeit mit der chemischen Zusammensetzung und der Glasstruktur zusammenhängt, wobei die genauen Zusammenhänge und Mechanismen noch nicht vollständig erforscht sind. Neben den gesundheitlichen Aspekten ist ebenso die abfallrechtliche Einstufung ein viel diskutiertes Thema. Mineralwolleabfälle sind oft nicht eindeutig der gefährlichen oder nicht gefährlichen Abfallart zuzuordnen. Gemäß des Vorsorgeprinzips müssen solche Abfälle bisher als gefährlicher Abfall eingestuft werden, was vermutlich zu einem teils unnötig erhöhten Aufkommen von gefährlichen Abfällen führt. Die Unterscheidung zwischen gefährlichen und nicht gefährlichen Mineralwolleabfällen ist insofern von Bedeutung, als dass beim Umgang mit gefährlichen Abfällen zusätzliche abfall- und arbeitsschutzrechtliche Auflagen einzuhalten sind. Es fehlt jedoch bisher an Verfahren, die dies ermöglichen. Die Unterscheidung innerhalb der Mineralwollearten gestaltet sich zusätzlich als schwierig. Die Trennung von Stein- und Glaswolle, wäre jedoch von großer Bedeutung für zukünftige Recyclingoptionen und ganz im Sinne der Kreislaufwirtschaft.

## 1.2 Zielsetzung

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit soll die Identifikation von Korrelationsmechanismen zwischen der Löslichkeit von Mineralwollen und deren chemischer Zusammensetzung sein. Anhand der Zusammensetzung von Mineralwollen soll somit eine Aussage über deren Löslichkeit möglich werden. Meistens ist beim Gebäuderückbau nicht klar, ob das ursprüngliche Produkt ein Freizeichnungszertifikat trug oder nicht. Speziell bei Mineralwolleabfällen soll damit eine Möglichkeit geschaffen werden, um festzustellen, ob eine Gefahr vom vorliegenden Material ausgeht oder nicht. Obwohl sich bereits einige Arbeiten mit der Löslichkeit bzw. der Biolöslichkeit von Mineralwollen beschäftigen, sind die Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und den löslichkeitsbestimmenden Mechanismen noch nicht restlos aufgeklärt. Es wird versucht, die bestehenden Wissenslücken zu füllen bzw. zu verkleinern. Um eine bessere Unterscheidung der Abfallarten zu ermöglichen, soll geklärt werden, ob es ein Verfahren oder eine Möglichkeit gibt, Stein- und Glaswolleabfälle noch an Ort und Stelle voneinander zu unterscheiden. Ebenfalls soll in Zukunft eine Differenzierung von gefährlicher und nicht gefährlicher Mineralwolle möglich sein. Ziel ist daher auch, eine Beurteilungsgrundlage zu entwickeln, die eine Einstufung der Mineralwolle(-abfälle) anhand ihrer chemischen Zusammensetzung als ungefährlich zulässt. Bei solchen zukünftigen Verfahren können womöglich einzelne Löslichkeitseigenschaften helfen.

## 2 Grundlagenteil

Die Themen Herstellung und Zusammensetzung von Mineralwollen bilden die Basis für diese Arbeit. Außerdem wird speziell auf die gesundheitlichen Aspekte von KMF eingegangen und die dafür nötigen Bewertungsverfahren zur Bestimmung der Löslichkeit der Fasermaterialien behandelt. Zum besseren Verständnis einzelner Aspekte werden im Zuge dieses Kapitels einige Grundlagen auf dem Gebiet der Glaschemie erläutert. In weiterer Folge wird das europäische Produktrecht und die damit verbundene Freizeichnungsprozedur von bestimmten Fasern diskutiert. In diesem Zusammenhang wird auf die Zertifizierungsmöglichkeiten eingegangen. Weiters wird auch das in Österreich gültige Abfallrecht bezüglich Mineralwollen mit den relevanten gesetzlichen Bestimmungen besprochen. An dieser Stelle werden dann die Unterschiede zwischen Produkt- und Abfallrecht diskutiert. Abschließend werden die Forschungsfragen formuliert, welche in den darauffolgenden Kapiteln 3 und 4 beantwortet werden. In Abbildung 1 ist ein Glaswolleprodukt der Firma Isover abgebildet. In der Darstellung lässt sich die faserige Struktur dieser Materialien gut erkennen.



Abbildung 1: Glaswolleprodukt der Firma Isover (Sattler 2019).

Abbildung 2 zeigt ein Steinwolleprodukt der Firma Isover, wie es im Handel erhältlich ist. Die in dieser Abbildung dargestellte Mineralwolle besitzt eine braune Färbung, die im Wesentlichen auf die zugesetzten Bindemittel zurückzuführen ist. Diese Zusatzstoffe und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften von KMF werden ebenfalls in diesem Kapitel diskutiert. In dieser zweiten Abbildung ist die kommerziell sehr häufig erhältliche Form von Dämmplatten gut zu erkennen.

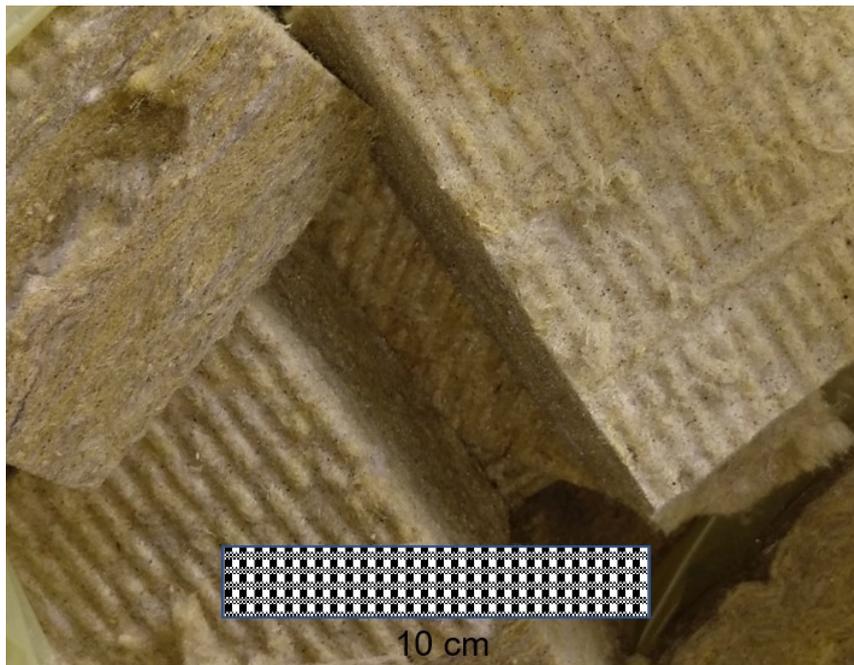


Abbildung 2: Steinwolleprodukt der Firma Isover (Sattler 2019).

## 2.1 Kategorisierung und Herstellung von Mineralwollen

Mineralfaserstoffe lassen sich grob in natürliche und künstliche Materialien einteilen. Asbestmaterialien, die durch ihre negativen gesundheitlichen Auswirkungen gegen Ende des letzten Jahrtausends Bekanntheit erlangt haben, zählen zu den natürlichen Mineralfasern. Künstliche Mineralfaser (KMF) ist der Überbegriff für synthetisch hergestellte anorganische und organische Faserstoffe. Die anorganischen Fasern werden aus einer mineralischen Schmelze gewonnen. Sie werden unterteilt in kristalline und nichtkristalline Fasern. Zu den kristallinen Fasern zählen einkristalline Fasern (Whisker) und polykristalline Endlosfasern. Der Fokus dieser Arbeit soll jedoch auf den nichtkristallinen Fasern liegen, im Speziellen auf den Mineralwollen. Zusammen mit den textilen Endlosfasern machen Mineralwollen ca. 95 % der KMF-Produktion aus. Die verspinnbaren Endlosfasern auf der einen Seite kommen als Dämmstoffe, als Textilie zur Materialverstärkung und als Lichtleiter in der Telekommunikationstechnik zum Einsatz. Mineralwolle auf der anderen Seite ist der Überbegriff für Stein-, Glas-, Schlackenwolle und sonstige Fasern, wobei vor allem Stein- und Glaswolle relevant sind. Mineralwollen sind auch als Kurzfasern bzw. Stapelfaser bekannt. Sie werden aufgrund ihrer isolier- und brandtechnischen Eigenschaften als Dämmmaterialien im Bauwesen eingesetzt. Steinwolle wird zusätzlich im industriellen Gartenbau als erdeloses Substrat für die Gemüse- und Pflanzenzucht eingesetzt (Bayrisches Landesamt für Umwelt 2018; Sattler et al. 2020b; Schaeffer und Langfeld 2014:159).

Der Unterscheid zwischen Glas- und Steinwolle liegt in der Zusammensetzung der Fasern, was unterschiedliche Herstellungsverfahren zur Folge hat. Die fein verteilten Faserprodukte erstarren glasig durch die rasche Abkühlung. Glaswolle wird über das Schleuderverfahren (auch TEL-Verfahren) hergestellt. Glaswolle benötigt aufgrund der längeren

Herstellungsdauer auch „längere“ Gläser. Die aufgeschmolzenen Rohstoffe durchlaufen beim Düsenblasverfahren eine rotierende Hohlwelle, an deren Ende sich ein Verteilerkorb und der sogenannte Spinner befinden. Durch die hohe Geschwindigkeit der Hohlwelle wird die Schmelze zuerst durch den Verteilerkorb und dann durch die kleineren Öffnungen des Spinners geschleudert. Die dabei entstehenden Glasfäden werden durch Hochgeschwindigkeitsbrenner zu noch feineren Fasern gezogen. Die dabei entstehende Stapelfaser wird mit Bindemittel zur Agglomeration versehen und auf einem Aufnahmeband abgelegt. Anschließend härtet das Gemisch in einem Trockenofen aus und wird vor der abschließenden Verpackung noch in die gewünschte Form geschnitten. Im Gegensatz dazu wird Steinwolle mittels Düsenblasverfahren gewonnen. Der Siliziumoxid-Anteil ist hier viel geringer ist als bei Glaswolle, wodurch die Gefahr der Kristallisation steigt. Das lässt somit nur einen engen Verarbeitungsbereich zu. Aus diesem Grund werden bei der Steinwolleherstellung „kurze“ Gläser benötigt, wobei sich kurz auf den kleineren Verarbeitungsbereich bezieht. Beim Düsenblasverfahren wird die Schmelze mittels Luft-/Dampfstrahl zerfasert. Direkt danach wird Bindemittel in das Gemisch eingesprüht und das dabei entstehende Produkt auf ein Transportband aufgebracht. Die Fertigstellung erfolgt in gleicher Art und Weise, wie beim Schleuderverfahren. Außerdem besitzt Steinwolle herstellungsbedingt einen größeren Anteil an nicht zerfaserten Partikel, sogenannte Schmelzperlen oder „Shots“, weshalb sie ein höheres spezifisches Raumgewicht im Vergleich zu Glaswolle besitzt (Schaeffer und Langfeld 2014:34,114,160&161; Yliniemi et al. 2021).

## 2.2 Chemische Zusammensetzung von Mineralwollen

Stein- und Glaswolle werden durch unterschiedliche Herstellungsverfahren gewonnen, weshalb sie verschiedene chemische Zusammensetzungen aufweisen. Steinwolle ist, allgemein gesehen, ein eisenoxidhaltiges Erdalkali-Aluminosilikat-Glas. Es wird hauptsächlich aus natürlichen, magmatischen Gesteinen, wie Diabas und Basalt, gewonnen. Steinwolle hat daher einen höheren Gehalt an Erdalkalimetallen, wie Calcium (Ca) und Magnesium (Mg), sowie an Eisen (Fe). Glaswollen sind borhaltige Kalknatron-Silikat-Gläser und werden aus Quarzsand, Kalkstein, Soda und Borax hergestellt. Die Rohstoffe werden allerdings von immer größeren Anteilen durch Sekundärrohstoffen ersetzt, wobei verschiedenen Quellen dabei von 70 bis 90 % Glasabfall aus der erzeugenden Industrie und auch der Siedlungsabfallsammlung sprechen. Das ist der Grund weshalb sie u.a. einen sehr viel höheren  $\text{SiO}_2$ -Anteil aufweisen (Kowatsch 2010:214; Schaeffer und Langfeld 2014:113&114; Širok et al. 2008:28). In Tabelle 1 wurde die chemische Zusammensetzung von Glas- und Steinwolle aus der Literatur mit den experimentellen Ergebnissen von Sattler et al. (2020a) verglichen (siehe Tabelle 1 Quelle a). Sattler et al. (2020a) haben die mittlere Zusammensetzung aus je zwei ungefährlichen Glas- und Steinwolleproben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt. Die oxidische Zusammensetzung liegt dabei für die Hauptkomponenten durchaus in der Größenordnung der Literatur bzw. innerhalb der angegebenen Bereiche. Die angeführten Bereiche von Bernstein (2007) sind aber teilweise sehr breit. Man muss an dieser Stelle erwähnen, dass auch jeweils verschiedene Glas- bzw. Steinwollerezepturen existieren. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen haben in weiterer Folge Auswirkungen auf ihre Anwendungsbereiche.

Tabelle 1: Mittlere Zusammensetzung von Glas- bzw. Steinwolleprodukten aus unterschiedlichen Quellen.

		Glaswolleprodukte			Steinwolleprodukte			
		Mittelwerte in M- % <sup>a)</sup>	M- % <sup>b)</sup>	Bereich in M- % <sup>d)</sup>	Mittelwerte in M- % <sup>a)</sup>	M- % <sup>b)</sup>	Bereich in M- % <sup>c)</sup>	Bereich in M- % <sup>d)</sup>
<b>Oxid</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>14,55</b>	<b>17</b>	<b>13-18</b>	1,93	3	0,8-3,3	1-3,5
	<b>MgO</b>	3,13	3	0-4,5	<b>10,88</b>	<b>12</b>	<b>8-15</b>	<b>6-16</b>
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,55	2	0-7	<b>14,80</b>	<b>18</b>	<b>8-13,5</b>	<b>6-15</b>
	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>63,90</b>	<b>65</b>	<b>55-70</b>	<b>40,21</b>	<b>41</b>	<b>45-52</b>	<b>43-50</b>
	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,78	1	0-2,5	0,70	1	0,8-2,0	0,5-2
	<b>CaO</b>	<b>7,24</b>	<b>7</b>	<b>5-13</b>	<b>17,09</b>	<b>18</b>	<b>10-12</b>	<b>10-25</b>
	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,59	-	0-5	9,00	7	5,5-6,5	3-8 <sup>1)</sup>
	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,18	5	0-12	<0,025	-	-	<1

a) Quelle: Sattler et al. (2020a)

b) Quelle: Schaeffer und Langfeld (2014:33)

c) Quelle: Navy Environmental Health Center (1997:7)

d) Quelle: Bernstein (2007:844)

1) gemessen als Anteil an FeO

Neben den oberhalb angeführten Rohstoffen werden bei der Herstellung von Stein- und Glaswollen auch Zusatzstoffe hinzugefügt. Zu diesen Zusatzstoffen zählen u.a. Mineralöle und organische Bindemittelharze. Mineralöle sorgen für eine erhöhte Wasserabweisbarkeit. Bei Steinwollen kommen v.a. Phenol-Formaldehyd-Harze als Binder zum Einsatz und dienen besonders der Verbindung der einzelnen Fasern. Wie eingangs schon erwähnt, werden diese Bindemittel in Form einer wässrigen Lösung in das frisch zerfaserte Material gesprüht. Bindemittel machen in Bezug auf die Zusammensetzung zwischen ein bis vier Massenprozent des Produkts aus, wobei Hjelmgaard et al. (2018) sogar von bis zu zehn M- % spricht. Glaswollen werden im Allgemeinen deutlich mehr Bindemittel zugesetzt (Barly et al. 2019; Bayrisches Landesamt für Umwelt 2018; Hjelmgaard et al. 2018). Allerdings wird der Einsatz solcher Bindemittel aus diversen Gründen in Frage gestellt. Ein Grund ist, dass Mineralwollen mit herkömmlichen Bindemitteln Formaldehyd freisetzen können (Salthammer 2013). Dieser Stoff wird seit 2006 als humankarzinogen eingestuft (IARC 2006). Das Problem der Freisetzung von Formaldehyd in Innenräumen hat man erkannt und die Grenzwerte wurden diesbezüglich sukzessive gesenkt. Jedoch gibt es für Formaldehyd im Außenbereich keine Grenzwerte, weshalb man nicht nur den Einsatz der formaldehydhaltigen Dämmstoffe in Innenräumen überdenken sollte (Salthammer 2013). Aus diesem Grund wird an Alternativen geforscht bzw. kommen heutzutage bereits Phenol-Formaldehyd-freie Bindemittel zum Einsatz. Studien mit in Steinwolle enthaltenen Bindemitteln auf Gelatinebasis hat beispielsweise Hjelmgaard et al. (2018) durchgeführt. Vorteile bieten diese Systeme einerseits, weil sie formaldehydfrei und damit nicht toxisch sind. Andererseits werden sie auf Biopolymerbasis hergestellt, was sich positiv auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz und die biologische Abbaubarkeit auswirkt. Zusätzlich sind die neuen Bindemittel vielversprechend, weil sie bei

Raumtemperatur aushärten und man dadurch den Energieverbrauch des Ofens zum Aushärten einsparen kann. Solche Bindemittel weisen im Vergleich zu den herkömmlichen Harzen eine ähnliche mechanische Festigkeit bei gleichzeitig verringerter Biolöslichkeit auf (Hjelmgaard et al. 2018). Potter und Olang (2013) beschäftigten sich speziell mit der Biolöslichkeit von Glaswolle und dem Einfluss der angewandten Bindemittel. Es wurden Bindemittel auf Kohlenhydrat-Polycarbonsäure-Basis verwendet. Die Autoren bestimmten die Löslichkeitsrate in einem dynamischen Durchflussexperiment. Unter den angegebenen Bedingungen konnte keine Einfluss der neu entwickelten Bindemittel auf die durch in vitro Methoden bestimmte Löslichkeitsrate festgestellt werden (Potter und Olang 2013). Die Fa. Knauf Insulation verwendet für ihre Glaswollendämmprodukte seit 2009 ein Bindemittel mit dem Namen ECOSE® Technology, welches bereits ohne die herkömmlichen Phenol-Formaldehyd-Harze auskommt und seit über zehn Jahren am Markt erhältlich ist (knaufinsulation.at 2021). Aus einer individuellen Korrespondenz via E-Mail geht hervor, dass bei Knauf Insulation auch die Steinwolleprodukte mit dieser neuen Bindemitteltechnologie hergestellt werden (Knauf Insulation 2021). Ein weiterer Grund, warum der Einsatz von Bindemitteln kontrovers gesehen wird, ist dass Bindemittel generell in Verdacht stehen einen negativen Einfluss auf die Biolöslichkeit zu haben. Diese Problematik wird allerdings noch im Zuge des Kapitels *Auflösungsmechanismen und Zerfallsverhalten der Fasern* gesondert besprochen (Kapitel 2.3.2.2). Im folgenden Kapitel soll nun die Verbindung zwischen den gesundheitlichen Auswirkungen von Mineralwollen im Organismus und der bereits besprochenen chemischen Zusammensetzung dieser Fasern hergestellt werden.

## 2.3 Mineralwollen und ihre gesundheitlichen Aspekte

Mineralwollefasern können eingeatmet werden, wenn sie bestimmte geometrische Abmessungen aufweisen. Ob eine Faser in weiterer Folge als gefährlich einzustufen ist, sprich ob sie krebserzeugend sein kann oder nicht, hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab: Geometrie, Dosis und Beständigkeit (Muhle et al. 1998). Im Englischen wird dieses Zusammenspiel als „3D - Paradigma“ (engl. dimension, dosis, durability) bezeichnet (Barly et al. 2019). Unter diesen drei Faktoren erscheint die Geometrie der Fasern wohl das in erster Linie ausschlaggebende Kriterium, da die Abmessungen der Fasern dafür verantwortlich sind, ob und wie weit die Fremdstoffe in die Lunge vordringen können. Besitzen die Fasern nicht die erforderliche Morphologie, können sie auch nicht in die Lunge eindringen. Als nächster Punkt rückt die Dosis in den Vordergrund. Da hier allerdings die kanzerogenen Eigenschaften der Fasern besprochen werden, erhöht jede noch so kleine Dosis die Wahrscheinlichkeit an Krebs zu erkranken. Nun haben die Fasern die Abmessungen, damit sie weit bis in die Lunge vordringen können. Eine gewissen Menge an Fasern ist somit durch die Atemwege bis in die Lungenbläschen gelangt. Inwieweit können nun körpereigene Mechanismen die Fasern von dort abtransportieren? Die geometrischen Abmessungen bestimmen, ob eine Faser abtransportiert werden kann oder nicht. Besteht keine Möglichkeit des mechanischen Abtransports, so wird der dritte und letzte Faktor besonders wichtig: die Beständigkeit der Faser. Wie lange bestehen die Fasern gegen die Auflösungs- und Zerfallsprozesse? Bei

diesen letzten Punkten rückt dann der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Auflösungsverhalten der Fasern in den Fokus.

### 2.3.1 Morphologie und Dosis

Zunächst soll hier auf die Geometrie der Fasern eingegangen werden. Die Geometrie der Fasern ist dafür verantwortlich, ob und wie weit sie in die Lunge eindringen können. Im Gegensatz zu Asbestfasern, die entlang der Längsachse aufsplissen, brechen KMF v.a. quer zu ihr. Dadurch wird der Durchmesser beibehalten, aber die Fasern werden kürzer. Das hat zum einen den positiven Vorteil, dass sich im Vergleich zu Asbest bei KMF grundsätzlich weniger lungengängige Fasern bilden können (IARC 1988:33). Andererseits können die dabei entstandenen, kürzeren Fasern leichter von körpereigenen Reinigungsmechanismen aufgegriffen und abtransportiert werden (mechanische Clearance). Nichtsdestotrotz ist es eine Tatsache, dass beim Umgang mit KMF eine signifikante Anzahl an einatembaren und auch lungengängigen Fasern entstehen kann. Jene Fasern, die aufgrund ihrer Geometrie bis in die Alveolen<sup>1)</sup> der Lunge vordringen können, werden als „kritische Fasern“ oder „WHO-Fasern“ bezeichnet. Sie besitzen definitionsgemäß die folgenden charakteristischen Abmessungen:

- Faserlänge: > 5 µm,
- Faserdurchmesser: < 3 µm und
- Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis:  $\geq 3:1$  (IARC 1988).

Eine kritische Faser ist aber nicht zwingend auch eine gefährliche Faser. Sie kann zwar bis in den Alveolarbereich der Lunge vordringen, jedoch besteht immer noch die Möglichkeit des Abtransports der Fasern durch körpereigene Mechanismen. In diesem Zusammenhang ist der Begriff der Biopersistenz zu nennen. Biopersistenz berücksichtigt neben dem Auflösungs- und Zerfallsverhalten von Fasern, zusätzlich die Mechanismen zum Abtransport von Fremdstoffen aus der Lunge. Sie spielt also eine wichtige Rolle in Bezug auf das Gefährdungspotenzial von KMF (Muhle et al. 1998:23). Die Mechanismen zum Abtransport von Fremdstoffen werden allein durch die Abmessungen der Faser bestimmt. Die chemische Zusammensetzung rückt diesbezüglich in den Hintergrund. Der Abtransport der eingeatmeten Fasern gestaltet sich umso schwieriger, je länger die Fasern sind. Fasern mit einer Länge ab 20 µm können von den Makrophagen<sup>2)</sup> nicht mehr vollständig umschlossen werden. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt: Eine zu lange Faser behindert die Phagozytose. Längere Fremdpartikel können dadurch nicht über das Lymphsystem abtransportiert werden (Muhle et al. 1998:113). Das Institute of Medicine (U.S.) (2006) spricht dabei von einer Faserlänge zwischen 14-21 µm, ab der die Phagozytose weniger wahrscheinlich ist bzw. erschwert wird

---

<sup>1</sup> Beschreibt die mit Zytoplasmaplatten ausgekleideten „Lungenbläschen“ (Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft und Reiche 2003:58).

<sup>2</sup> bewegliche Zellen, die Fähigkeit der Phagozytose (aktive Aufnahme in das Zellinnere zur Eliminierung) besitzen (Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft und Reiche 2003:1162).

(Institute of Medicine (U.S.) 2006:71). Längere Fasern besitzen jedenfalls eine höhere Biopersistenz. Wenn die Phagozytose behindert wird, kann es zu (chronischen) Entzündungen kommen. In weiterer Folge besteht die Möglichkeit der Fibrose<sup>3</sup> und der Tumorbildung (Barly et al. 2019; nanopartikel.info 2021). Die durch die WHO festgelegten Kriterien für kritische Fasern berücksichtigen somit die mechanischen Aspekte der Lungengängigkeit und die des Abtransports aus der Lunge. Die Dicke der Fasern bestimmt somit im Wesentlichen, ob bzw. wie weit sie in die Lunge eindringen können und die Länge der Fasern ist entscheidend für den Abtransport durch Makrophagen (Yliniemi et al. 2021).

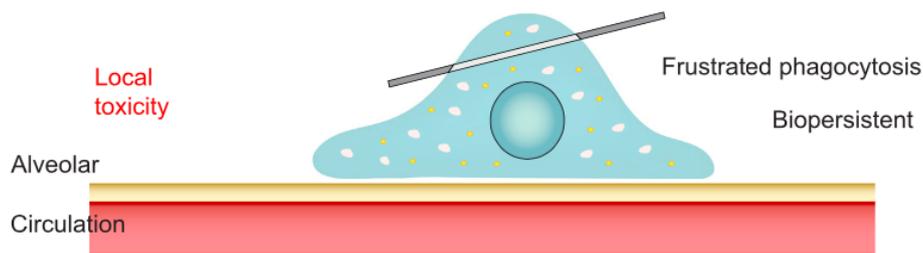


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Makrophage, die mit einer Faser innerhalb des Alveolarraumes interagiert (Innes et al. 2021:219).

Grundsätzlich gilt ebenfalls, je größer die Staubentwicklung, desto mehr Fasern können freigesetzt werden und desto höher ist auch der Anteil der einatembaren Fraktion. Das Verstaubungsverhalten bildet daher einen zusätzlichen, indirekten Einflussfaktor (Muhle et al. 1998:26). Einatembare Fasern umfassen all jene, welche zumindest in größerer Zahl den Nasen-, Rachen und Kehlkopfbereich erreichen. Sie entstehen bei der Produktion, der Verwendung, während dem Einbau und dem Rückbau diverser KMF-Produkte, wobei die größten Belastungen beim Gebäuderückbau entstehen. Hier werden in kurzer Zeit große Mengen an Faserstaub freigesetzt (Kupczewska-Dobecka et al. 2020; Muhle et al. 1998:352). Aus diesem Grund ist die Gefahrenbeurteilung von KMF für die Abfallwirtschaft ein nicht zu unterschätzendes Thema. Kritische Fasern bilden einen Teil der einatembaren Fasern. Spricht man von der Menge der eingeatmeten Fasern, so muss man den Begriff der Dosis definieren. Sie beschreibt das Zeitintegral der effektiven Konzentration von schwerlöslichen Partikeln an einem Zielort und bildet nach der Geometrie den zweiten wichtigen Faktor in Bezug auf die Gefahrenbeurteilung (Muhle et al. 1998:91). Muhle et al. (1998) beobachtete bei

<sup>3</sup> krankhafte Vermehrung von Bindegewebe in Organen (Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft und Reiche 2003:614).

intraperitonealer Injektion<sup>4)</sup> v.a. die Bildung von Mesotheliomen bei einer Dosis zwischen  $10^7$  und  $10^9$  Fasern. Allerdings sind weitere Bedingungen für die Tumorbildung von Bedeutung. Zu ihnen zählen, wie bereits erwähnt, die Geometrie und die Beständigkeit der Fasern (Muhle et al. 1998:40). Prinzipiell lässt sich aber bei kanzerogenen Stoffen keine Wirkungsschwelle angeben. Es kann daher lediglich eine Risikoeinschätzung getätigt werden. Es existiert für diese Stoffe keine für den menschlichen Körper unbedenkliche Dosis. Das Risiko steigt mit der Dauer und Dosis der Faserbelastung (Bayrisches Landesamt für Umwelt 2018). Im Sinne des Arbeitsschutzgesetzes sind aber in der Grenzwertverordnung (GKV) sehr wohl Grenzwerte für KMF festgelegt. Diese gelten u.a. auf Baustellen und in Arbeitsstätten bzw. auswärtigen Arbeitsstätten. Für KMF sind keine maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) festgelegt, in ihrem Fall gelten technische Richtkonzentrationen (TRK-Werte). Sie sollen die Einwirkungen auf die Gesundheit so gering wie möglich halten, können diese aber nicht gänzlich ausschließen. Der Tagesmittelwert (TMW) darf  $500\,000$  Fasern/ $m^3$  nicht überschreiten. Kurzzeitwerte (KZW) dürfen max.  $2\,000\,000$  Fasern/ $m^3$  betragen, wobei dieser Wert über eine Messung von 15 Minuten gemittelt wird und max. vier Mal pro Schicht überschritten werden darf. Als Faser gilt die Definition der WHO-Fasern (s.o.). Für nicht gefährliche KMF sind die MAK-Werte für biologisch inerte Schwebstoffe anzuwenden. In diesem Fall gelten  $10\text{ mg}/m^3$  für die einatembare Fraktion und  $5\text{ mg}/m^3$  für die alveolengängige Fraktion als TMW. Als KZW müssen  $20\text{ mg}/m^3$  für die einatembare Fraktion und  $10\text{ mg}/m^3$  für die alveolengängige Fraktion eingehalten werden. Die KZW gelten über den Beurteilungszeitraum von einer Stunde und dürfen pro acht Stunden max. zwei Mal überschritten werden (BMAFJ 2020).

### 2.3.2 Beständigkeit von Mineralwollfasern und ihre Grundlagen

Für dieses Unterkapitel muss eine Annahme getroffen werden. Man geht nun davon aus, dass eine gewissen Menge an Fasern bis in die Alveolen der Lunge eingedrungen ist. Der Körper kann diese Fasern aufgrund ihrer geometrischen Abmessungen nicht oder nur sehr schlecht abtransportieren. Es gilt, je länger eine Faser einen Reiz in einem sensiblen Lungenbereich ausüben kann, desto wahrscheinlicher ist eine Tumorbildung an dieser Stelle. Ziel wäre es deshalb, dass diese Fasern eine geringe Beständigkeit aufweisen. Da es sich um die Beständigkeit in der Lunge handelt, spricht man auch von der Biobeständigkeit. Sie wird durch die Summe aus Auflösungsmechanismen und den Zerfallsprozessen der Fasern bestimmt. Da die Biobeständigkeit an sich nicht direkt gemessen werden kann, nimmt man zu ihrer Bestimmung die Biopersistenz zu Hilfe (Muhle et al. 1998:23). Die Biopersistenz beschreibt generell die Dauer des Aufenthaltes der Fasern im Körper. Sie schließt zusätzlich zur Biobeständigkeit, auch die mechanischen Clearance mit ein. Die Biobeständigkeit bezeichnet somit die Biopersistenz ohne die Clearancemechanismen zu berücksichtigen. Die

---

<sup>4</sup> Injektion in die/das freie Bauchhöhle/-fell (Peritoneum) (Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft und Reiche 2003:1434).

Unterscheidung zwischen Biobeständigkeit und -persistenz ist dann aber v.a. bei in vivo Tierversuchen und in vitro Versuchen zur Simulation der Bedingungen im lebendigen Organismus von Bedeutung (s. Kapitel 2.3.3). Im Gegensatz zur Biopersistenz ist die Biobeständigkeit somit eine Materialeigenschaft und steht damit in Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Fasern. An dieser Stelle werden daher einige Grundlagen der Glaschemie erläutert, um die Zusammenhänge nachvollziehbarer zu machen.

### 2.3.2.1 Grundlagen der Glaschemie

Schaeffer und Langfeld (2014) bezeichnen Glas, thermodynamisch gesehen, als eine eingefrorene bzw. unterkühlte Flüssigkeit, wobei man mit einer Flüssigkeit eigentlich den Zustand des Fließens verbindet. Im Gegensatz zum kristallinen Zustand befinden sich Gläser nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Durch den starken Anstieg der Viskosität der Glasschmelze während des Abkühlvorganges kann das Glas den thermodynamisch, stabilen Zustand nicht erreichen (Schaeffer und Langfeld 2014:15). Gläser befinden sich daher in einem metastabilen Zustand (Heide 2002:11; Teschner 2019:2). Obwohl auch Metalle oder Kunststoffe im thermodynamischen Sinne Gläser sein können, wenn sie einen Glasübergang aufweisen, sind die meisten bekannten Gläser Silikatgläser, die v.a. aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern aufgebaut sind. Durch diese tetraedrischen Silikate besitzen Gläser eine Nahordnung, wie sie auch bei kristallinen Strukturen vorhanden ist. Die Kristallstruktur ist zusätzlich zur Nahordnung durch eine Fernordnung gekennzeichnet, welche Gläser nicht besitzen (Schaeffer und Langfeld 2014:18). Die vorhandene Nahordnung ist der Grund, warum Schaeffer und Langfeld (2014) Gläser korrekterweise nicht zu den amorphen Substanzen zählen, da amorph so viel bedeutet wie gestaltlos (Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft und Reiche 2003:65). Heide (2002) hat diesem kontroversen Thema die Einleitung seiner Habilitationsschrift gewidmet. Die Unterscheidung diverser nichtkristalliner Festkörper, wie amorpher oder glasiger Materialien ist für die Praxis von Bedeutung. Hierbei spielt das Temperaturverhalten der Materialien eine wichtige Rolle (Heide 2002:13). Das Onlinelexikon geodz.com (2021) nennt fälschlicherweise als typisches Beispiel für amorphe Materialien u.a. die Silikatgläser. Die Autoren Schaeffer und Langfeld beschreiben die Unterscheidung zwischen nichtkristallinen und teilkristallinen Strukturen deshalb auch bis heute als eine der größten Herausforderung der Festkörperphysik (Schaeffer und Langfeld 2014:18). Heide (2002) schlägt in seiner Arbeit deshalb eine neue, allgemeine Definition für Glas vor:

*„Glas ist (a) ein Festkörper, für den (b) ein ähnlicher Zustand in (c) einem nichtfesten Aggregatzustand existiert.“ (Heide 2002:30)*

Die einzelnen Punkte (a) - (c) innerhalb dieses wörtlichen Zitates führt Heide (2002) noch genauer aus, wobei eine Ausformulierung für dieser Arbeit nicht nötig bzw. ggf. in Heide (2002) nachzuschlagen ist. Infolgedessen sind Gläser als Teilmenge der nichtkristallinen Festkörper zu sehen (Heide 2002:37). Aufgrund dessen erscheint die Bezeichnung von Gläsern, und damit auch von Mineralwollen, als nichtkristalline Festkörper für diese Arbeit als die Richtige. Dieser Definition zur Folge ist Glas auch als Festkörper zu sehen, nicht als Flüssigkeit, wie zu Beginn dieses Kapitels zitiert.

Um den Unterschied zwischen Kristall und Glas noch zu veranschaulichen, ist das Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) in Abbildung 4 einmal als kristalline Modifikation, nämlich als Quarz und einmal in nichtkristalliner Form, als Glas, dargestellt. Die großen Kreise beschreiben Sauerstoffatome (O) und die schwarzen Punkte die Siliziumatome (Si). In der Kristallstruktur (a, links) kann man die sich wiederholenden  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder als Sechsecke erkennen. Es ist daher neben der Nahordnung, auch eine Fernordnung vorhanden. Bei Quarzglas (b, rechts) kann man diese regelmäßige Struktur nicht erkennen, es besteht lediglich die bereits erwähnte Nahordnung innerhalb der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Ein Si-Atom ist in Abbildung 4 durch die schematische Darstellung im zweidimensionalen Raum immer von drei Sauerstoffatomen umgeben (Schaeffer und Langfeld 2014:18&19).

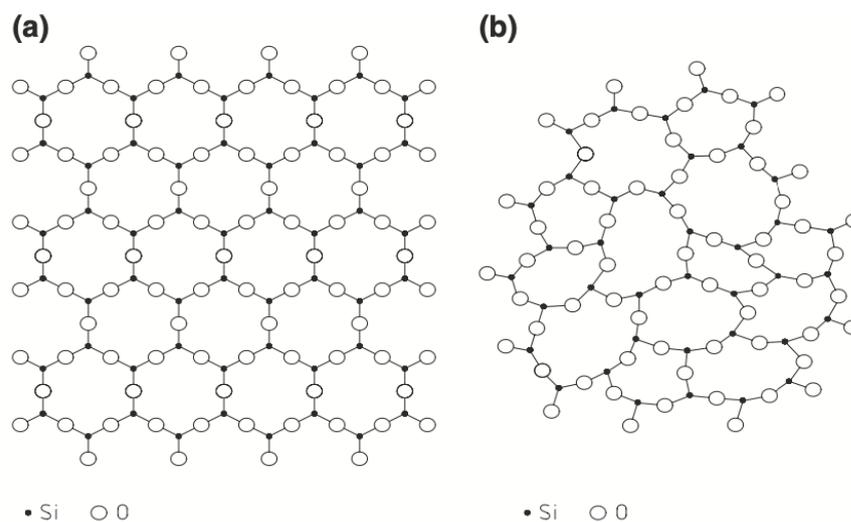


Abbildung 4: Schematische Darstellung des strukturellen Unterschieds zwischen Kristallen (a) und Gläsern (b) (Teschner 2019:4).

Um die Struktur von Gläsern erklären zu können, haben sich in der Vergangenheit einige Theorien entwickelt. Die wohl bekannteste ist die Zachariasen-Warren-Netzwerktheorie oder Netzwerkhypothese, benannt nach den Publikationen von Zachariasen (1932) und Warren (1941). Mit Hilfe dieser Theorie kann u.a. der bereits erwähnte starke Anstieg der Viskosität erklärt werden. Dieser Theorie zu Folge „gelten für die Bildung räumlicher Netzwerke von Oxidgläser folgende Bedingungen:

- Die Koordinationszahl des Kations muss klein sein.
- Ein Anion ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) darf an nicht mehr als zwei Zentralatomen (Kationen) eines Polyeders gebunden sein.
- Die Anion-Polyeder (Sauerstoff-Polyeder) dürfen gemeinsame Ecken, nicht gemeinsame Kanten oder Flächen haben.
- Mindestens drei Ecken eines Polyeders müssen über Brückenanionen mit anderen Polyedern verknüpft sein“ (Teschner 2019:3).

Sauerstoffatome können diese Brückenanionen darstellen, in diesem Fall nennt man sie dann Brückensauerstoffe. Zusätzlich wurde die Zachariasen-Warren-Theorie in den 40er-Jahren durch die Feldstärketheorie nach Dietzel erweitert, in welcher Dietzel das Gesetz von Coulomb dazu verwendete, die Anziehung und Abstoßung der Kationen und Anionen in Gläsern zu beschreiben. Laut Kombination dieser Theorien werden die Oxide der Glasbildung in drei Gruppen eingeteilt:

- Netzwerkbildner,
- Netzwerk wandler und
- Zwischenoxide (Teschner 2019:4&5).

Netzwerkbildner bilden die Hauptbestandteile von Gläsern. Zu ihnen zählen Oxide, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Der Name kommt von ihrer Eigenschaft, schon bei geringen Abkühlgeschwindigkeiten (wenige °C pro Minute) glasige, nichtkristalline Strukturen auszubilden. Als Netzwerk wandler werden Metalloxide, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  bezeichnet, die in die Glasstruktur der Netzwerkbildner eingebaut werden. Das hat zur Folge, dass im Netzwerk größere Hohlräume entstehen können. Diese freien Räume werden durch Netzwerk wandler-Kationen aufgefüllt. Jene Sauerstoff-Ionen, welche damit zwingenderweise eingebracht werden, bezeichnet man als Trennstellensauerstoffe. Sie nehmen die freien Ecken der getrennten Polyeder ein. Aus dem Einbau der Netzwerk wandler in das Glasnetzwerk resultiert ein geringerer Vernetzungsgrad, welcher eine herabgesetzte Schmelztemperatur sowie verringerte Viskosität zur Folge hat. Diese, für die Herstellung von Gläsern praktische Anwendung hat den Alkalioxide auch den Zweitnamen „Flussmittel“ beschert. Um Quarzsand verarbeiten zu können, bräuchte man ohne die Zugabe von Flussmitteln Temperaturen höher als 2000 °C, mit ihnen sind zur Herstellung von Silikatgläsern heute zwischen 1300 bis 1400 °C nötig. Die dritte Gruppe bilden die Zwischenoxide, die in gewisser Weise eine Mittelposition zwischen Netzwerkbildnern und -wandlern darstellen. Oxide, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  zählen zu dieser Gruppe. Diese drei Beispiele führen z.B. zu einer erhöhten chemischen Beständigkeit der Gläser. Besonders das Aluminiumoxid wird in dieser Hinsicht noch wichtig. Eine weitere Theorie zur Glasstruktur und deren Bildung ist die Kristallit-Hypothese nach Lebedev. Diese Theorie besagt, dass Gläser aus einer Summe von kleinen geordneten Bereichen, sogenannte Mikrokristalliten, bestehen. Die Ordnung im Inneren soll dabei am größten sein und nach außen hin abnehmen, wodurch die Verbindung dieser Bereiche aus einer amorphen Schicht bestehen würde. Heutzutage weiß man, dass Gläser weder so unregelmäßig aufgebaut sind, wie es die Netzwerktheorie beschreibt, noch so große Ordnungen in kleinen Bereichen aufweisen, wie Lebedev mit der Kristallit-Theorie angenommen hat. Allerdings sei zu erwähnen, dass die Netzwerkhypothese auf sehr viele Annahmen zutrifft (Schaeffer und Langfeld 2014:18,20&21,30,28,132).

### 2.3.2.2 **Auflösungsmechanismen und Zerfallsverhalten der Fasern und deren Auswirkungen auf die Biolöslichkeit**

Nun lassen sich mit Hilfe der Netzwerktheorie einige Eigenschaften der Gläser erklären. Mit dieser Theorie kann somit eine größere Faserbeständigkeit durch eine niedrige Anzahl an

Alkali- und Erdalkalioxiden erklärt werden. Je größer der Anteil an Netzwerkwandlern, desto geringer der Vernetzungsgrad und desto geringer ist auch die Beständigkeit, was wiederum eine höhere Löslichkeit zur Folge hat. Betrachtet man etwa die Formel des Kanzerogenitätsindex (KI) (s. Kapitel 2.4, Formel 2), so lässt sich gut erkennen, dass ein erhöhter Anteil an Natrium-, Kalium-, Barium-, Calcium- und Magnesiumoxiden die Wahrscheinlichkeit der Einstufung als kanzerogen verringerte. Man ging also davon aus, dass erhöhte Anteile dieser Oxide die Beständigkeit verringerten. Es wurde damals aber auch angenommen, dass das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Beständigkeit der Mineralwollen erhöht, was mit einer Erniedrigung der Biolöslichkeit gleichzusetzen ist. Aluminiumoxid zählt zu den Zwischenoxiden, was bedeutet, dass es sowohl als Netzwerkwandler als auch als Netzwerkbildner agieren kann. Es wird vermutet, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ab einem gewissen Massenanteil als Netzwerkwandler agiert. Dies wird u.a. auch durch die Publikation von Guldberg et al. (2000) untermauert. Bei Untersuchungen im neutralen Milieu (pH ca. 7,4) sank die Auflösungsrate bei steigendem Al/(Al+Si)-Verhältnis, v.a. bei einem Al-Anteil kleiner 5 M-%. Ab einem Al-Gehalt von mindestens 17 M-% und einem Si-Gehalt kleiner 43 M-% stieg die Auflösungsrate im sauren Milieu (pH ca. 4,5). Die Auflösung war bei diesem pH unter einem bestimmten Al/(Al+Si)-Verhältnis sehr niedrig (Guldberg et al. 2000). Eastes et al. (2000) geben etwa einen Bereich für einige Haupt- und Nebenoxide an, in welchem ihre Berechnung der Auflösungsrate sowie die Korrelation zum errechneten KI relativ gut anwendbar war. Der Bereich für Aluminiumoxid wird hier zwischen 0 bis 7,5 M-% angegeben. Innerhalb dieses Bereichs bestätigt sich die Annahme, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Auflösungsrate stark vermindert (Eastes et al. 2000). Aluminiumoxid wird bei der Glasherstellung eigentlich hinzugefügt, da es die Wasser- Säure- und Laugenbeständigkeit erhöht (Teschner 2019:11). Seit dem Jahr 1998 gilt in Deutschland ein Herstellungs- und Inverkehrsetzungsverbot von gefährlichen, vermeintlich krebserregenden Mineralwollen. Frühere Rezepturen von Steinwollen enthielten nämlich im Allgemeinen einen geringeren Anteil an Aluminiumoxid und einen höheren Anteil an Siliziumoxid. Betrachtet man die unterschiedlichen Werte für die Oxidgehalte aus Tabelle 1, so lässt sich eine Rezepturänderung der Steinwolle erkennen. Die Mittelwerte von Sattler et al. (2020a) weichen besonders bei den Oxiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und CaO von denen des Navy Environmental Health Center (1997) ab, welches seine Werte vor dem Jahr 1998 publizierte. Später entwickelten Hochtemperatur-Steinwollen mit einem erhöhten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil weisen eine erhöhte Biolöslichkeit auf. Die Vermutung, dass Aluminiumoxid die Biolöslichkeit generell verringert wurde spätestens durch die oberhalb erwähnte Publikation von Guldberg et al. (2000) widerlegt. Guldberg et al. (2002) entwickelte Steinwollen mit erhöhtem Aluminiumgehalt und verringertem Siliziumgehalt, welche eine höhere Biolöslichkeit als herkömmliche Steinwolle zeigten. Dies gilt zumindest in einem bestimmten Bereich für diese zwei Bestandteile. In dieser Publikation untersuchten die Autoren 52 Steinwollen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Darunter befanden sich herkömmliche Steinwollen und diese neuentwickelte Hochtemperatur (HT) -Dämmwollen (engl. HTIW, high temperatur insulation wool). Guldberg et al. (2002) leiten aus ihren Untersuchungsergebnissen Soll-Bereiche für die oxidische Zusammensetzung ab, wobei die Werte der Oxide  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich zwischen 33 bis 43 M-% bzw. 18 bis 24 M-% liegen sollten. Neben den zwei

erwähnten Oxiden ist auch der Bereich für weitere Bestandteile vorgegeben. Die Zusammensetzung wurde in das Chemical-Abstract-Service-System (CAS) aufgenommen und trägt die CAS Nr. 287922-11-6. Steinwollen in diesem Bereich zielen auf eine erhöhte Biolöslichkeit ab und sollen dementsprechend eine hohe in vitro Löslichkeitsrate gewährleisten. Die in vitro Untersuchungen erfolgten ausschließlich bei einem pH von 4,5 mit einer physiologischen Lungenlösung. Die Schwierigkeit dabei besteht in den hochkomplexen Lösungsvorgängen. Es können somit sehr viele verschiedene Faktoren eine Rolle bei der Löslichkeit spielen. Bezogen auf die Glasstruktur wird angenommen, dass das Aluminium in den untersuchten Fasern in tetraedrischer Koordination vorliegt, wobei die Koordination an Siliziumtetraedern bevorzugt wird. Das bereits erwähnte Verhältnis Al/(Al+Si) spielt deshalb eine wesentliche Rolle. Je größer es ist, desto hydratisierter und daher auch schwächer ist das Silikatnetzwerk bei Entfernung des Aluminiums. Ein löslichkeitsbestimmender Mechanismus ist aus diesem Grund die starke Abhängigkeit der Auflösungsrate zum Al/(Al+Si)-Verhältnis (Guldberg et al. 2002). Am eben genannten Beispiel der Steinwollen gab es also eine markante Änderung der Rezeptur, wodurch ein großer Schritt in Richtung biolöslicherer Produkte getätigt wurde. Auf Glaswollen wird diesbezüglich im folgenden Absatz eingegangen.

Tabelle 2: Hauptbestandteile von Glaswollen aus diversen Quellen (wenn notwendig, auf eine Stelle nach dem Komma gerundet).

		Hauptbestandteile in M- %							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>1,2,3</sup>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bezeichnung Glaswolleprodukt	MMVF 11 <sup>a)</sup>	63,4	3,9	0,3 <sup>1)</sup>	15,5	1,3	7,5	2,8	4,5
	MMVF 11.2 <sup>b)</sup>	61,9	4,2	0,0 <sup>2)</sup>	15,5	0,8	8,3	0,9	5,9
	Glaswolle <sup>c)</sup>	64,9	3,1	0,4 <sup>3)</sup>	14,7	1,1	7,6	2,6	5,0
	Glaswolle C <sup>d)</sup>	61,0	0,9	-	15,1	0,6	6,7	2,7	9,4
	MMVF 11 <sup>d)</sup>	63,4	3,9	0,3 <sup>3)</sup>	15,5	1,3	7,5	2,8	4,5
	Glaswolle TL <sup>d)</sup>	64,9	3,1	0,3 <sup>3)</sup>	15,3	1,5	7,0	2,9	4,7
	Glaswolle <sup>e)</sup>	65	2	-	17	1	7	3	5
	Glaswolle <sup>f)</sup>	62-67	1-4	0-1 <sup>1)</sup>	16	1	7	3	3-6
	Glaswolle CM44 <sup>g)</sup>	61,7	1,0	0,1 <sup>1)</sup>	16,1	0,6	7,2	2,9	9,2
	Glaswolle <sup>h)</sup>	67,9	1,3	0,3 <sup>1)</sup>	13,2	0,6	7,8	2,2	5,5

a) Quelle: Bauer et al. (1994)

b) Quelle: Christensen et al. (1994)

c) Quelle: Luoto et al. (1994)

d) Quelle: Muhle et al. (1998:365)

e) Quelle: Schaeffer und Langfeld (2014:33)

f) Quelle: Campopiano et al. (2014)

g) Quelle: Dika Nguea et al. (2008)

h) Quelle: Potter und Olang (2013)

1) Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2) Fe als FeO

3) Fe als FeO<sub>x</sub> gesamt

In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen von Glaswollen aus verschiedenen Quellen angeführt. Allerdings konnte nicht festgestellt werden, ob die untersuchten Glaswollen vor oder nach dem Jahr 1998 hergestellt wurden. Das konnte nicht aus den einzelnen Publikationen entnommen werden. Es stechen lediglich zwei verschiedene Glaswollen aufgrund ihres B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes heraus. Glaswolle C und Glaswolle CM44 besitzen einen beinahe doppelt so hohen Borgehalt wie die anderen Proben. Die Gehalte liegen allerdings trotzdem noch innerhalb des angegebenen Bereichs von Bernstein (2007) aus Tabelle 1. Was man allerdings schon

eindeutig sehen kann ist, dass die Glaswollen, die aus einer neueren wissenschaftlichen Publikation entnommen wurden, einen doch erkennbaren niedrigeren Aluminiumoxidgehalt besitzen. Bei den Quellen a) - d) aus Tabelle 2 beträgt der Aluminiumoxidgehalt mit einer Ausnahme (Glaswolle C) zwischen 3,1 und 4,2 M-%. Bei den Quellen e) - h) ist der Aluminiumgehalt generell niedriger. Das unterstreicht die Annahme, dass Aluminium einerseits als Netzwerkbildner bei geringen Gehalten agiert. Andererseits fungiert das Aluminium als Netzwerkwandler, wenn höhere Gehalte des Oxids vorhanden sind. Dies äußert sich wiederum in einer höheren Löslichkeit der Glasstruktur, wie es etwa bei neuentwickelten Steinwollen der Fall ist (Guldberg et al. 2002).

Der Einfluss von Aluminium bei Steinwollen wurde oberhalb erläutert, nun soll auf die Auswirkungen von Bor bei Glaswollen eingegangen werden. Aus der Formel aus der CLP-Verordnung lässt sich schließen, dass ein höherer Borgehalt zu einer erhöhten Löslichkeit beitragen sollte (s. Kapitel 2.4, Formel 1). Dies steht im Widerspruch zur Publikation von Rabelo Monich et al. (2018), derzufolge durch die Zugabe von  $B_2O_3$  wurde die Freisetzung von Schwermetallen aus glasigen Schlacken der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen gehemmt wurde, was für eine geringere Löslichkeit durch  $B_2O_3$  spricht (Rabelo Monich et al. 2018). Da Bor zu den Netzwerkbildnern zählt, müsste der Netzwerktheorie zufolge ein höherer Boroxidgehalt eine verringerte Löslichkeit zur Folge haben. Im Gegensatz dazu heißt es im BIA-Report, dass die Zugabe von  $B_2O_3$  zu einer erhöhten Löslichkeit führt. In der Stellungnahme von U. Draeger wurden Ergebnisse mit einer experimentell entwickelten Glasfaser *EXP43*, welche einen hohen Gehalt an Natrium- und Boroxidgehalt, sowie einen geringen Aluminiumoxidgehalt aufwies, erwähnt. Die Fasern *EXP43* wiesen im Intratrachealtest allesamt eine mittlere Halbwertszeit von 14, 35 und 21 Tagen auf, weshalb die Fasern sofort als freigezeichnet galten (Muhle et al. 1998:284). Das spricht für die Erhöhung der Löslichkeit bei einem höheren  $B_2O_3$ -Gehalt. Glaswolle C ist aufgrund des Borgehalts ebenfalls interessant. Diese Glaswolle besitzt neben der speziellen Dickeverteilung einen Boroxidgehalt von 9,4 M-%. Im in vivo Versuch zeigte diese Fasern v.a. zu Beginn eine deutlich erhöhte Abnahme an Faserdicke und -länge, was auf eine rasche Auflösung hindeutet (Muhle et al. 1998:83). Es wird angenommen, dass die dickeren Fasern weniger stark von Alveolarmakrophagen aufgegriffen werden und so vermehrt dem neutralen pH-Milieu ausgesetzt sind (Muhle et al. 1998:137). Kommerzielle in Deutschland erhältliche Glaswolle TL besaß einen etwa halb so großen Boroxidgehalt. Sie zeigte im Vergleich zu Glaswolle C eine deutlich erhöhte Halbwertszeit. Auch hier wurde die Anzahl der dickeren Fasern erhöht. Es zeigte sich, dass die erhöhte Dickenverteilung keinen Einfluss auf die Halbwertszeit der Faser clearance der Glaswollen hatte (Muhle et al. 1998:85&137). Daher kann man den Einfluss der Dicke auf die Faser clearance ausschließen, nicht aber die Auswirkungen des Boroxidgehalts. Eine Lösung dieses Widerspruchs kann darin liegen, dass  $B_2O_3$  ebenso wie  $Al_2O_3$  einen amphoteren Charakter hat. Bei geringen  $B_2O_3$ -Gehalten fungiert dieses als Netzwerkbildner und die Löslichkeit sinkt. Bei höheren  $B_2O_3$ -Gehalten wird es als Netzwerkwandler eingebaut und die Löslichkeit steigt. Das Löslichkeitsminimum liegt bei einer Basiszusammensetzung von 2 M-%  $B_2O_3$  plus einer weiteren Zugabe von ca. 4 M-%  $B_2O_3$ ,

also bei einem  $B_2O_3$ -Gesamtgehalt von etwa 6 M-%. Die Gewichtsgehalte aller anderer Oxide bleiben dabei konstant und betragen in der Basiszusammensetzung in M-%: 70  $SiO_2$ , 9  $Na_2O$ , 7  $CaO$ , 4  $Al_2O_3$ , 2  $K_2O$ , 2  $MgO$ , 3  $ZrO$  und 1  $BaO$  (Fluegel 2007).

Aufgrund der bisher genannten Überlegungen, wäre der Vorschlag,  $B_2O_3$  zukünftig als Zwischenoxid zu bezeichnen und nicht als Netzwerkbildner, wie etwa Schaeffer und Langfeld (2014) oder Teschner (2019).

Weiters hat das Zerfallsverhalten ebenfalls Auswirkungen auf die Löslichkeit bzw. auf die mechanische Clearance der Fasern. Dies gilt für Glaswollefasern als auch für Steinwollefasern. Es besteht grundsätzlich die Vermutung, dass sich Auflösungs- und Zerfallsprozesse in der Lunge überlagern (Muhle et al. 1998:24). Das Zerfallsverhalten schließt v.a. die Brucheigenschaften mit ein. Eastes et al. (2007) erwähnt jedoch, dass es in der Literatur bisher wenig Beweise dafür gibt, dass Fasern in der Lunge wirklich brechen. Es existieren einige Theorien, warum die einzelnen Fasern unter gewissen Umständen brechen können. Morgan et al. (1982) stellten etwa die Hypothese auf, dass langen Steinwollefasern teilweise von den Makrophagen umschlossen werden und sie brechen, da sich einzelne Abschnitte in unterschiedlichen Milieubedingungen befinden (Morgan et al. 1982). Eastes et al. (2007) hat ebenfalls mit seiner Forschung im Speziellen das Bruchverhalten von langen Fasern untersucht. Dafür wurden Raten die Fasern intratracheal<sup>5</sup> installiert. Es wurden zwei Faserarten untersucht, zum einen eine Borsilikat-Glasfaser und zum anderen eine neuentwickelte hochtemperaturbeständige Steinwollefaser. Da sich der schnelle Abtransport der neuentwickelten Steinwollen (HTIW) aus den Lungen der Tiere nicht allein durch das Auflösungsverhalten erklären lässt, ist eben eine Vermutung, dass die Fasern brechen. Der Bruch der längeren Fasern würde durch einen Angriff mit saurer Lösung der phagozytischen Zellen hervorgerufen werden. Diese Hypothese würde einen Teil der Erklärung liefern, warum auch lange Fasern der HTIW aus der Lunge abtransportiert werden (Eastes et al. 2007). Das würde Sinn ergeben. Da die Glasstruktur durch die Auflösungsmechanismen an einigen Stellen schneller abgebaut werden kann als an anderen. Hier ist besonders die selektive Auslaugung des Na-Ions zu nennen, das durch ein H-Ion ausgetauscht wird. Dabei kommt es zu einer starken Änderung des Volumens, was einen Druckanstieg bewirkt. Dadurch können die Fasern spontan an diesen Stellen brechen (Searl 1994). Längere Fasern werden im annähernd neutralen Milieu der physiologischen Lungenflüssigkeit aufgelöst und brechen dabei transversal. Bei den daraus entstehenden kürzeren Fasern steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sie ins Innere der Makrophagen aufgenommen werden. Einerseits können sie dann mechanisch abtransportiert zu werden und andererseits sind sie dort dem sauren Milieu ausgesetzt (Cannizzaro et al. 2019). Wie oben bereits erwähnt, beschreibt Guldberg et al. (2002) die erhöhte Löslichkeitsgeschwindigkeit von HTIW-Produkten besonders im sauren Milieu. Campopiano et al. (2014) zeigte anhand von REM-Bildern, dass v.a. Glaswollefasern ein bestimmtes Bruchverhalten zeigen, wobei die Fasern in dieser Publikation nach einer Woche in der physiologischen Lösung bei pH 7,4 transversal in einzelne

---

<sup>5</sup> In der oder in die Luftröhre (Trachea) (Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft und Reiche 2003:1842).

Stücke brachen (Campopiano et al. 2014). Dies ist als Bestätigung der oberhalb erwähnten Vermutungen von Muhle et al. (1998) zu werten, wo v.a. Glaswollefasern im neutralen Milieu vermehrtes Bruchverhalten zeigen. HTIW- bzw. Steinwollefasern brechen hingegen vermehrt im sauren Milieu, wie oberhalb erläutert (Eastes et al. 2007). Eine weitere löslichkeitsbestimmende Eigenschaft ist die Fähigkeit des Aluminiums zur Komplexbildung (Guldborg et al. 2002). Durch die Bildung solcher Komplexe werden Al-Ionen und Fe-Ionen aus dem Glas entfernt, was zu einer Auflösung der Struktur führt. Sie beschleunigt daher die Biolöslichkeit von Mineralwollen in der simulierten Lungenlösung. Dabei werden v.a. Komplexe mit den Citraten und Tartraten gebildet (Barly et al. 2019). Neben den Al-Ionen besitzen aber auch die Fe-Ionen die Möglichkeit zur Bildung von Komplexen. Daher geht man davon aus, dass die Komplexbildung mit Fe-, aber besonders durch Al-Ionen eine wesentliche Rolle bei der Löslichkeit spielen. Der Aluminiumoxidanteil ist gegenüber dem Eisenoxidanteil bei Mineralwollen grundsätzlich höher, weshalb die Komplexbildung mit Al-Ionen wichtiger erscheint. Anhand der von Barly et al. (2019) durchgeführten statischen Tests zur Löslichkeitsbestimmung konnten die Autoren über die viertägige Dauer der Untersuchungen jedoch einen starken Abfall der Löslichkeitsrate erkennen. Die Al-Ionen bilden mit bestimmten Bestandteilen der physiologischen Lösung zur Simulation der Bedingungen in der Lunge Komplexe. Dieser Vorgang läuft so lange, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Als die Konzentrationen der Liganden (v.a. Citrate und Tartrate) in der Lösung abnahmen, wurden auch weniger Zentralionen (v.a. Al-Ionen) in solche Komplexe miteingebunden. Das führte dann zu diesem starken Abfall der Löslichkeitsrate (Barly et al. 2019). Man kann daher zusammenfassen, dass die Löslichkeitsgeschwindigkeit am Beginn durch die Bildung von Komplexen erhöht wird. Mit der fortschreitenden Dauer der Auflösung nimmt die Geschwindigkeit dann aber wieder rasch ab, weil in der Lösung zunehmend weniger Liganden zur Verfügung stehen. Außerdem dürfte die Bildung von Komplexen bei Glaswollen grundsätzlich weniger ins Gewicht fallen, da diese Art von Mineralwollen weitaus weniger Aluminium- und Eisenoxidanteile als Steinwollen beinhalten.

Mineralwollen bestehen nicht ausschließlich aus Oxiden. Man muss auch den Einfluss anderer Bestandteile auf die Löslichkeit berücksichtigen. Aus diesem Grund wird nun auf den Einflussfaktor Bindemittel in Bezug auf die Biolöslichkeit der Fasern eingegangen. Generell basieren viele Studien zur Biobeständigkeit auf Fasern, die ohne Bindemittel hergestellt wurden. Einige Beispiele dafür sind Campopiano et al. (2014), Christensen et al. (1994), Guldborg et al. (2002) sowie Scholze und Conradt (1987). Das Verwenden von Fasern ohne den Zusatz von Bindemitteln geschieht aus wissenschaftlichen, regulatorischen und auch technischen Gründen (Barly et al. 2019). Die Wichtigkeit von Untersuchungen an Mineralwollen sowohl mit als auch ohne Bindemitteln wurde bereits im BIA-Report von 1998 betont (Muhle et al. 1998:139,279). Obwohl Wohlleben et al. (2017) die Notwendigkeit der Studien ohne Bindemittel anerkennt, üben die Autoren berechtigte Kritik an der Untersuchung von KMF-Produkten ohne Bindemittel. Sie sind zwar für das Verständnis der Lösungsmechanismen unerlässlich, können aber nicht für eine Gefahrenbeurteilung bei Exposition herangezogen werden. Dafür sollten die Produkte im Verkaufszustand untersucht

werden. Wohleben et al. (2017) versuchen u.a. den erheblichen Einfluss der Bindemittel auf das Löslichkeitsverhalten der Mineralwollen darzulegen. Bei den untersuchten Proben handelte es sich ausschließlich um Abfälle. Sie zeigten mit den Versuchen, dass ein Entfernen der Bindemittel, besonders bei Steinwolle, zu einer Erhöhung der Biolöslichkeit führt. Als Gründe hierfür werden direkte und indirekte Effekte vermutet. Einerseits wird die direkte Auswirkung der Bindemittelschicht genannt, andererseits könnte die Biolöslichkeit indirekt durch die Bildung einer Silikagel-Schicht an der Oberfläche verhindert werden. Die Silikagel-Schicht konnte man anhand von Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) bestätigen. Grundsätzlich haben die Bindemittel jedoch auch einen positiven Effekt, da sie die Fasern zusammenhalten und so weniger einatembare Fasern entstehen können. Das heißt im Gegenzug allerdings auch nicht, dass solche kritischen Fasergeometrien überhaupt nicht entstehen können (Wohleben et al. 2017). Eine weitere Publikation zum Einfluss der Bindemittel machte (Barly et al. 2019). Die Autoren untersuchten ob und wie die Anwesenheit von Bindemitteln das Löslichkeitsverhalten beeinflusst. Dazu führten sie statische und dynamische in vitro Versuche durch. Zur Bestimmung der oxidischen Zusammensetzung verwendete Barly et al. (2019) die RFA. Im Unterschied zu Wohleben et al. (2017), die von einem Überzug der Faseroberfläche durch die Bindemittel sprechen, zeigten Barly et al. (2019), dass sich an der Oberfläche lediglich vereinzelt Bindemitteltröpfchen bilden. Die Verteilung der Bindemittel an der Faseroberfläche ist somit ein kritischer Faktor, was die Löslichkeit betrifft. Nichtsdestotrotz beschreiben Barly et al. (2019) ausreichend viele Angriffsstellen für das Lösungsmittel, um eine Auflösung zu ermöglichen. Anhand der REM-Bilder und der weiteren Ergebnisse vermuten die Autoren daher keine signifikante Beeinflussung der Löslichkeit durch die Anwesenheit von Bindemitteln (Barly et al. 2019).

Die chemische Zusammensetzung der Fasern, bestehend aus Oxiden und Bindemittel, ist aber nicht der einzige Faktor, welcher die Löslichkeit beeinflussen kann. Im Zusammenhang mit dem Einfluss der Bindemittel wurde bereits die Bildung einer Silikagel-Schicht an der Glasoberfläche bereits erwähnt. Diese Schichtbildung an der Oberfläche ist eine Folgereaktion der zuvor aufgelösten bzw. ausgelaugten Bestandteile. Guldborg et al. (2002) vermuten etwa, dass die Löslichkeit von herkömmlichen Steinwollen durch die Bildung einer solchen oberflächlichen Schicht reduziert wird. An dieser Stelle ist ein weiterer Teil der chemischen Grundlagen für Gläser nötig, nämlich jener der Glaskorrosion. Der Werkstoff Glas kann generell die unterschiedlichsten Eigenschaften besitzen, wenn es um seine chemische Beständigkeit geht. Klar ist, dass (meist flüssige) Chemikalien mit der festen Glasoberfläche in Wechselwirkung treten. Man spricht deshalb auch von der Flüssig-Fest-Wechselwirkung. Das Ergebnis kann ein Materialabtrag der Oberflächenschicht, eine Trübung oder Verfärbung zur Folge haben. In einigen wenigen Fällen ist diese Interaktion und damit die Veränderung der Oberfläche erwünscht, wie z.B. beim Glasätzen mit Lauge oder Flusssäure zum Verzieren oder Mattieren der Oberfläche. Ansonsten versucht man jedoch die Wechselwirkung zu verhindern, da das Glas dabei beschädigt wird. Für diese Arbeit ist die Wechselwirkung jedoch von Bedeutung, da sie die Auflösungsgeschwindigkeit beeinflusst. Diese oberflächliche Schicht verhindert, dass die Glasstruktur weiter abgebaut wird. Besonders wässrige Lösungen

können mit der Glasoberfläche durch die vorliegenden  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}^+$ -Ionen in Wechselwirkung treten. Die Einwirkung von Säuren und Wasser führen durch den  $\text{H}^+$ -Überschuss zu einem Austausch der ein- und zweiwertigen Netzwerk wandler, was wiederum eine höhere Säuren- und Wasserbeständigkeit durch die Reduktion an Netzwerk wandlern zur Folge hat. Die dabei entstehende gelartige Schicht an der Oberfläche des Glases, kann je nach Schichtdicke (ab etwa  $50\ \mu\text{m}$  -  $200\ \mu\text{m}$ ) auch sichtbar sein. Diesen Vorgang nennt man Glaskorrosion (Schaeffer und Langfeld 2014:42&43). Man spricht bei der Bildung einer solchen Silikagel-Schicht auch von inkongruenter Auflösung. Während der Auflösung kann es dann zur Bildung von unlöslichen Produkten kommen. Das kann mehrere Gründe haben, wobei einer z.B. die unterschiedlich schnelle Löslichkeit der diversen Glasbestandteile ist. Netzwerk wandler sind in der Glasstruktur schlechter gebunden, deshalb löst sich z.B. Ca wesentlich schneller aus dem Glasnetzwerk als Si. Den Gegensatz dazu bildet eine kongruente Auflösung, bei der sich alle Bestandteile der festen Phase gleichmäßig auflösen, es existiert somit keine selektive Lösung einzelner Bestandteile (Bernstein 2007; Cannizzaro et al. 2019). Wie oberhalb schon erwähnt greifen starke Laugen und Flusssäure Glas besonders an (Glasätzen). Sie fördern damit erheblich das Abtragen dieser Silikagel-Schicht, weshalb eine abwechselnde Beanspruchung mit Säure bzw. Lauge das Material besonders schädigen kann. Den Effekt der Glaskorrosion kann man auch bei alltäglichen Trinkwassergläsern erkennen. Wäscht man diese mit alkalischen Reinigungsmitteln im Geschirrspüler, so zeigt sich nach einigen Waschgängen eine sichtbare Trübung der Oberfläche. Interessant ist, dass dieses Phänomen bei Außenverglasungen nicht erkennbar ist, da die Gelschicht durch den Regen bzw. bei Reinigung regelmäßig abgelöst wird (Schaeffer und Langfeld 2014:42&43). Daraus ergibt sich die Frage, ob in der Lunge ein hinreichend rascher Flüssigkeitsaustausch herrscht, um die Gelschicht abzuwaschen, oder ob sich ein stationärer Zustand einstellt, in dem die Gelschicht die Auflösung hemmt. Die realen Bedingungen im Organismus für die Auflösung von Fasern umfassen jedoch das annähernd neutrale extrazelluläre Milieu und das saure Milieu innerhalb des Phagolysosoms. Somit kann von einer abwechselnd sauren und basischen Beanspruchung keine Rede sein. Aus diesem Grund hat die Bildung einer solchen Silikagel-Schicht wohl eher ungünstige Auswirkungen auf die Löslichkeit. Hamilton und Pantano (1997) haben sich z.B. die unterschiedliche Struktur der Gläser an sich angesehen. Die Autoren zeigen an zwei unterschiedlichen Na-Al-Silikat Gläsern, dass die Anzahl an nicht-Brückenbildenden Sauerstoffatomen (engl. non-bridging oxygens, NBO) das Korrosionsverhalten und damit die Auflösungsgeschwindigkeit beeinflussen. Das Glas mit nur einem NBO pro zehn Tetraedern löste sich in saurem Milieu völlig auf, ohne Anzeichen der Bildung einer Silikagel-Schicht. Das andere Glas mit fünf NBO pro zehn Tetraedern bildete eine markante Oberflächenschicht im sauren Milieu aus und war somit resistenter gegen die Netzwerkauflösung (Hamilton und Pantano 1997). Eine Schlussfolgerung daraus wäre, dass sich die Gläser im wässrigen, sauren Milieu in Folge der Glaskorrosion zu Beginn schneller auflösen. Gleichzeitig wird aber die zurückbleibende Glasstruktur säurebeständiger, da sie an Netzwerk wandlern verarmt, was die Struktur des Glases gegen Angriffe schlussendlich besser schützt. In weiterer Folge wirkt das der vollständigen Auflösung der Faser entgegen. Eine weitere Frage in Bezug auf die mit der Löslichkeit ablaufenden Mechanismen ist, ob und

inwieweit die aufgelösten bzw. ausgelaugten Bestandteile unlösliche Fällungsprodukte bilden. Bauer et al. (1994) bemerkte die Bildung von oberflächlichen Fällungsprodukten, allerdings wurden diese nicht genauer untersucht. Die Autoren erkannten die Präzipitate lediglich bei Untersuchungen mittels REM (Bauer et al. 1994). Der Unterschied zwischen der kongruenten und inkongruenten Auflösung wurde bereits erläutert. In der Publikation von Cannizzaro et al. (2019) ist die inkongruente Auflösung Thema. Die Autoren untersuchten das Auflösungsverhalten von verschiedenen KMF. An der Oberfläche der AES-Faser (engl. alkaline earth silicate) bildete sich als Fällungsprodukt Calciumphosphat, welches praktisch unlöslich in Wasser ist. Die Konzentration der Ca-Ionen muss daher in der Lösung sehr hoch gewesen sein, was durch die beinahe vollständige Auflösung der Faser bestätigt wird. Die Autoren merken jedoch an, dass, obwohl sich die Faser fast vollständig löste, der errechnete Wert des Löslichkeitsproduktes ( $K_{dis}$ ) noch immer viel zu niedrig sei, im Vergleich zu anderen Werten aus der Literatur. Der Grund hierfür ist, dass das Fällungsprodukt Ca bindet, sich an der Faseroberfläche ablagert und damit eine erfolgreiche Auflösung verhindert (Cannizzaro et al. 2019). Campopiano et al. (2014) führte ebenfalls statische Löslichkeitsuntersuchungen an Glaswolle, Steinwolle, herkömmlicher Steinwolle und einem speziellen Produkt mit dem Namen „Superwool“ durch. Dabei ist den Autoren besonders bei diesem Produkt die Ablagerung von Fällungsprodukte aufgefallen. Dieses Produkt gehört zu den AES-Wolle und besteht prinzipiell aus Si- und Ca-Oxiden in einem Mengenverhältnis von etwa 60 zu 40 M-% und einigen anderen, aber sehr gering anteiligen Oxiden (Campopiano et al. 2014). Obwohl AES-Fasern nicht zu den Mineralwollen zählen, zeigen diese Beispiele, dass sich bei der Auflösung der Fasern auch Fällungsprodukte bilden können. Die von Campopiano et al. (2014) untersuchte biolösliche Steinwolle weist zusätzlich einen erhöhten Mg-Anteil von etwa 30 M-% auf. Trotzdem erkannten die Autoren keine Mg-Fällungsprodukt. Die untersuchte Glaswolle, mit einem Ca-Oxidanteil von etwa 7 M-% und einem Mg-Oxidanteil von ca. 3 M-%, zeigte ebenfalls keine Bildung von Fällungsprodukten an der Oberfläche (Campopiano et al. 2014). Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass die Bildung von Fällungsprodukten an der Oberfläche v.a. mit dem Ca-Anteil zusammenhängen dürfte. Bei AES-Wollen können sich daher solche unlöslichen Präzipitate an der Oberfläche bilden, da diese zu einem großen Teil aus Ca aufgebaut sind. Je größer der Ca-Anteil der KMF-Produkte, desto größer auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung unlöslicher Fällungsprodukte, wie z.B. Calciumphosphat. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass dieses Thema im Falle von Glaswollen eher in den Hintergrund rückt, da sie zu einem geringen Anteil aus Ca aufgebaut sind. Bei Steinwollen könnte der höhere Anteil an Ca im Vergleich zu den Glaswollen wichtiger sein, wenn es um die Bildung von Sekundärphasen geht. Die Publikation von Frankel et al. (2018) thematisiert ebenfalls die Beeinflussung der Löslichkeit durch solche Sekundärphasen. Es wird vermutet, dass sich solche neu gebildeten Präzipitate an der Oberfläche der Fasern bilden. Die Bildung dieser Phasen ist abhängig von der Zusammensetzung der Gläser und vom pH-Wertes, die Zusammensetzung der Lösung an sich spielt aber ebenfalls eine Rolle (Frankel et al. 2018).

### 2.3.3 Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit von Mineralwollen

Im vorigen Kapitel wurden einige Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit von Mineralwollen bereits erwähnt. Das folgende Kapitel dient dazu, diese Verfahren im Speziellen zu erläutern. Außerdem werden diesbezüglich einige unbekannte Begrifflichkeiten erklärt. Da es sich um die Löslichkeit der Mineralwollfasern in einem lebendigen Organismus handelt, spricht man auch von der Biolöslichkeit. Um nun die Biolöslichkeit von Mineralwollen bestimmen zu können, werden verschiedene Testmethoden angewandt. Man unterscheidet dabei prinzipiell zwischen in vivo und in vitro Untersuchungen. Bei in vivo Versuchen werden die Auswirkung an lebenden Tieren untersucht. Aus diesem Grund eignen sie sich nicht nur zum Bestimmen der Biolöslichkeit der Fasern, sondern es können auch Aussagen über den Zerfall und den Abtransport der Fasern im Organismus getroffen werden. Bei in vitro Versuchen hingegen konzentriert man sich nur auf die Löslichkeitseigenschaften der Fasern. Es werden die Bedingungen des lebenden Organismus so gut als möglich simuliert. Danach versucht man die gewonnen Daten auf den menschlichen Körper zu übertragen, um so eine Risikobewertung der Fasern zu ermöglichen.

Neben Inhalationsuntersuchungen bei diversen Versuchstieren, wie z.B. Ratten und Hamstern, zählen zu in vivo Methoden auch intratracheale, intrapleurale<sup>6)</sup> und interperitoneale Installationen, wobei die Fasern in die betreffenden Organbereiche der Tiere installiert werden (IARC 1988). Von diesen in vivo Tests werden der Inhalations- und der Intratrachealtest mittlerweile als Standardbewertungsverfahren angewandt. Sie sind bei der Freizeichnung einer neuen Faser vorgeschrieben. In vivo Experimente wurden im Laufe der gesamten Entstehungsgeschichte der KMF durchgeführt und kommen auch heute noch zum Einsatz (Bellmann et al. 1994; Geiser et al. 2003; Miller et al. 1999). Ergebnisse aus in vivo Untersuchungen ermöglichen Aussagen bezüglich der Biopersistenz, also über das Zerfalls- und das Auflösungsverhalten, sowie über den mechanischen Abtransport. In vivo Tests sind an strenge gesetzliche Rahmenbedingungen gebunden. Außerdem nehmen diese Testreihen mit Versuchstieren sehr viel Zeit in Anspruch und sind kostenintensiv (Eastes et al. 2000; Innes et al. 2021). Das Thema Tierversuche gilt zusätzlich aus ethischer Sicht als umstritten. Um die gesundheitliche Bewertung von neuen Fasern zu ermöglichen, sind Tierversuche aber bisher unumgänglich. Tierversuche sind somit gesetzlich vorgeschrieben, was eine hitzige Debatte auslöste (Kaiserseder 2017). Es besteht eine Kontroverse ob Tierversuche für die Freizeichnung von Fasern zur Anwendung kommen sollten, da es bereits Probleme bei der Übertragung der Ergebnisse vom Tier auf den Menschen gibt. Hinzu kommt, dass Tierversuche zur Einstufung von Abfällen erst recht nicht vertretbar sind. Zur Minimierung von Tierexperimenten werden daher seit längerem Alternativen erforscht, welche Rückschlüsse auf die Auswirkungen im menschlichen Körper ermöglichen. Eine Möglichkeit besteht durch die Berechnung der Löslichkeit aus der oxidischen Zusammensetzung. Näheres dazu wird

---

<sup>6</sup> In das Brustfell (Pleura) (Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft und Reiche 2003:1478).

noch in Kapitel 2.4 behandelt. Eine weitere Möglichkeit, Tierversuche zu vermeiden, besteht durch die Anwendung von *in vitro* Methoden, welche hier als nächstes beschrieben werden.

Im Allgemeinen wird bei den in vitro Methoden das im Organismus existierende Flüssigkeitsmilieu im Glas simuliert und diesbezüglich sind speziell zwei pH-Werte von Bedeutung (Muhle et al. 1998:113). Schon Oberdörster (1991) zeigte, dass in der Lunge zumindest zwei verschiedenen pH- Milieubedingungen vorherrschen. Zum einen der etwa neutrale, extrazelluläre Bereich (pH ca. 7,4) - das Lungenfluid - und zum anderen, das saure Milieu des intrazellulären Bereichs (pH ca. 4,5) - innerhalb des Phagolysosoms der Makrophagen (Oberdörster 1991). Mit diesen Methoden lässt sich nur eine Aussage über die Biolöslichkeit treffen, Informationen über den Abtransport durch Makrophagen oder den Zerfall der Fasern können bei *in vitro* Untersuchungen nicht ermittelt werden (Muhle et al. 1998:113). Hesterberg und Hart (2000) sowie Muhle et al. (1998) schlugen schon die Verwendung von *in vitro* Methoden vor, um eine Gefahrenbeurteilung von KMF durchzuführen. Die bis heute noch notwendigen *in vivo* Tests würde man damit umgehen können. *In vitro* Modelle werden bisher nicht zur Risikobewertung verwendet, sondern kommen v.a. bei der Entwicklung neuer Rezepturen durch die Faserindustrie zur Anwendung (Cannizzaro et al. 2019). Die Temperatur wird während der Experimente auf Körperriveau (ca. 37 °C), meistens mit einem Wasserbad, gehalten. Zusätzlich laufen die Experimente ohne Lichteinfluss ab. Die Bestimmung der Löslichkeit durch *in vitro* Verfahren erfolgte zu Beginn nur mit statischen Tests. Dabei wird versucht eine bestimmte Menge an Fasern in einem definierten Volumen einer simulierten Lungenflüssigkeit aufzulösen. Das Gefäß wird zur Durchmischung regelmäßig geschüttelt. Im Laufe der Jahre erkannte man aber einige Probleme. Zu ihnen zählten die Übersättigung und der pH-Wert der Lösung, sowie die Änderung ihrer Zusammensetzung. Der pH-Wert sollte daher regelmäßig überprüft und eingestellt werden. Trotz der bekannten Schwierigkeiten mit statischen Tests werden sie auch heute noch angewandt. Vorteile der statischen Methoden sind deren einfacher Versuchsaufbau und einfache Durchführung, sowie schnelle Ergebnisse und die geringen Kosten (Cannizzaro et al. 2019). Den statischen Versuchsaufbau nutzten z.B. Campopiano et al. (2014) und Cannizzaro et al. (2019). Nicht nur die Zusammensetzung des simulierten Fluids und der pH-Wert sind bei *in vitro* Testungen von Bedeutung, sondern der Abtransport der Auflösungsprodukte spielt ebenfalls eine Rolle (Eastes et al. 2000). Daher entwickelte man die dynamischen *in vitro* Versuche. Bei diesen Tests wird das simulierte Lungenfluid innerhalb einer Fluidzelle mit einer konstanten Durchflussrate über bzw. vorbei an den Fasern geführt. Diese Lösungen sind der menschlichen Lungenflüssigkeit nachempfunden. Eine solche Durchflusszelle ist in Abbildung 5 dargestellt. Mit dicken Pfeilen sind linkerhand ein Zulauf (engl. inlet) und ein Ablauf (engl. outlet) eingezeichnet. Die dünneren Pfeile auf der rechten Seite beschreiben die Fluidzelle, welche an Zu- und Abfluss jeweils mit einem Filter begrenzt ist. Zusätzlich befindet sich in der Mitte der Zelle ein Magnetrührer (engl. magnetic stirrer) zur ausreichenden Durchmischung des Inhalts. Zwischen den beiden Filtereinheiten befindet sich die simulierte Lungenflüssigkeit mit den fein verteilten Fasern.

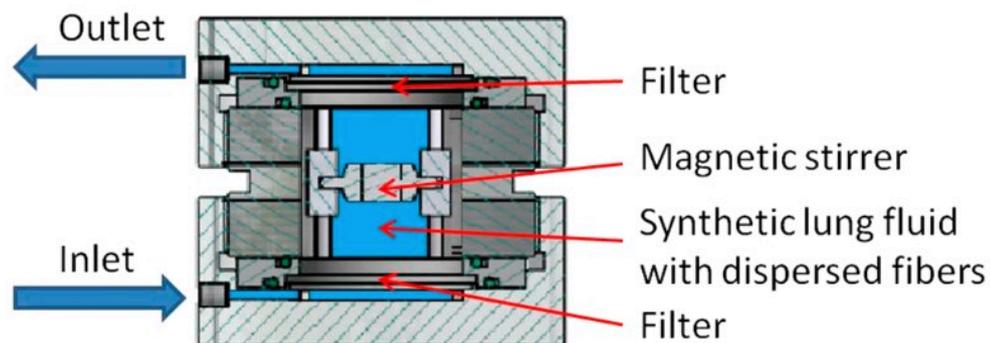


Abbildung 5: Darstellung einer Plexiglas-Durchflusszelle (Barly et al. 2019).

In einer solchen Zelle werden gleichbleibende Bedingungen in Bezug auf den pH-Wert, den osmotischen Druck und andere Parameter geschaffen. Gleichzeitig bleibt die Konzentration der aufgelösten Glasbestandteile in der Lösung gering. Ein weiterer Vorteil bei kontinuierlichen Durchflusstests ist, dass eine einzige Faser von einem großen Volumen an Flüssigkeit (extra- oder intrazellulär) angegriffen werden kann. Solche Testmodelle simulieren in vivo Bedingungen aus diesen Gründen besser und werden heutzutage auch häufiger angewandt (de Meringo et al. 1994; Law et al. 1990). Dynamischen Methoden wurden u.a. von Bauer et al. (1994), Christensen et al. (1994) und Guldborg (1998) angewandt. Nachteile der dynamischen Methoden sind jedoch der komplexere Versuchsaufbau und die damit verbundenen höheren Kosten im Vergleich zu den statischen Methoden.

Sowohl bei statischen als auch bei dynamischen Löslichkeitstest kommt als simuliertes, extrazelluläres Lungenfluid meistens eine veränderte Gamble-Lösung zum Einsatz. Diese Lösung wird quer durch die Forschung in unterschiedlichen Modifikationen als physiologisches Lungenfluid angewandt und ist nach James Lawder Gamble benannt. Dabei wird der pH-Wert dementsprechend eingestellt (pH ca. 7,4). Eine mögliche Zusammensetzung ist beispielhaft in Tabelle 3 angeführt (Gamble 1967 zitiert nach Muhle et al. 1998). Hauptbestandteile der extrazellulären Lungenlösung sind körpereigene Salze, wie z.B. NaCl und NaHCO<sub>3</sub>. Die enthaltenen Bestandteile Citrate und Tartrate, die in Zusammenhang mit der Bildung von Komplexen bereits erwähnt wurden, sollen etwa als Proteinersatz dienen (Barly et al. 2019). Weiters müssen diese Gamble-Lösungen gepuffert sein (Muhle et al. 1998:116). Zusätzlich wird der Lösung oft eine geringe Menge Formaldehyd beigemischt, um ein Wachstum von Bakterien, Algen oder Pilzen zu verhindern (Scholze und Conradt 1987). Gleichzeitig ist auch der Ca-Gehalt solcher Lösung von Bedeutung, da sich bei hohen pH-Werten Fällungsprodukte bilden, die wiederum die Auflösung bremsen können. Eine Fällungsreaktion wurde bereits anhand der Publikation von Cannizzaro et al. (2019) in Kapitel 2.3.2.2 im Zuge der Glaskorrosion erwähnt, wobei diese Fällungsprodukte nur bei neutralen Bedingungen beobachtet wurde.

Tabelle 3: Mögliche Zusammensetzung des modifizierten Lungenfluids für die dynamische Durchflussanalyse (Muhle et al. 1998:210).

Komponenten	pH 7,5-7,6 Konzentration in mg/l	pH 4,5-5,0 Konzentration in mg/l
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	212	106
NaCl	6415	3208
CaCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	318	159
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	179	90
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	148	74
NaHCO <sub>3</sub>	2703	-
(Na <sub>2</sub> Tartrat) · 2H <sub>2</sub> O	180	90
(Na <sub>3</sub> Citrat) · 5,5H <sub>2</sub> O	186	5313
Na Lactat	175	88
Glycin	118	59
Na Pyruvat	172	86

Für das intrazelluläre Milieu des Phagolysosoms wurden auch bereits simulierte Lösungen publiziert, welche ebenfalls auf der Gamble-Lösung basieren. Um eine saure Lösung zu erhalten, werden meistens Zitronensäure oder HCl beigemischt. Es existiert dabei jedoch keine einheitliche Vorgehensweise (Christensen et al. 1994; Thelohan und de Meringo 1994). Eine mögliche Zusammensetzung für das intrazelluläre Milieu ist ebenfalls in Tabelle 3 angegeben. Innes et al. (2021) verfassten eine ausführliche Übersicht zu den simulierten Körperflüssigkeiten (SBFs, engl. simulated biological fluids), in welcher die hier erwähnten Lösungen ebenfalls diskutiert werden. In Hinblick auf den gewünschten Ersatz, der in vivo durch in vitro Methoden, ist die weitere Forschung auf dem Gebiet der SBFs unerlässlich.

Einen weiteren variablen Parameter bei den dynamischen Methoden bildet die Durchflussrate (F). Sie wird im Verhältnis zur Faseroberfläche (A) bei der Versuchsdurchführung eingestellt (F/A-Verhältnis). Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Löslichkeit sind daher neben der simulierten Lösung und dem pH-Wert, die Durchflussrate und die möglichst exakte Messung der Faseroberfläche. De Meringo et al. (1994) schlagen hierfür eine BET-Messung<sup>7)</sup> vor (de Meringo et al. 1994; Law et al. 1990). Muhle et al. (1998) führte neben den in vivo Versuchen auch in vitro Untersuchungen durch, mit dem Ziel ein in vitro Standardverfahren zu entwickeln. Im in vitro Versuch wurden mit drei verschiedenen F/A-Verhältnissen (0,003; 0,01 und 0,1 µm/s) gearbeitet, dabei betragen die Durchflussraten 24, 80 und 240 ml/Tag. Die Einwaagen der Proben variierten bei den unterschiedlichen F/A-Verhältnissen stark. Es zeigte sich beim niedrigsten F/A-Verhältnissen (0,003 µm/s) im in vitro

<sup>7)</sup> Ein nach Brunauer-Emmett-Teller benanntes Verfahren zur Messung der spezifischen Oberfläche einer Probe mittels Physisorption (mercer-instruments.com 2021).

Versuch die stärkste Korrelation mit den in vivo Versuchen. Zusätzlich sollten die Ergebnisse bei beiden pH-Werten miteinbezogen werden (Muhle et al. 1998:127,133,135). Sebastian et al. (2002) versuchten mit der Publikation der „EURIMA test guideline“ ebenfalls ein einheitliches Vorgehen für in vitro Testmethoden zu erstellen. An dieser Publikation arbeiteten neben zahlreichen Vertretern der Mineralwollehersteller Europas auch ein Wissenschaftler des Fraunhofer-Institutes für Silikatforschung (ISC) und eine wissenschaftliche Expertin auf dem Gebiet der Arbeitsmedizin mit. Die Autoren schlagen ein F/A-Verhältnis von  $0,030 \pm 0,005 \mu\text{m/s}$  vor. Die Durchflussrate sollte hierbei zwischen 120 und 150 ml/Tag liegen (Sebastian et al. 2002). Um nun eine Aussage über die Auflösungsrate treffen zu können, bestimmt man den Masseverlust der einzelnen Spezies. Die Bestimmung aller Glasbestandteile würde jedoch zu einem großen Arbeitsaufwand führen. Aus diesem Grund entschieden sich Muhle et al. (1998) für  $\text{SiO}_2$  als Maß für die Auflösung. Im Allgemeinen steigt der Masseverlust mit steigendem F/A-Verhältnis. Anhand des bestimmten Masseverlustes wurde dann numerisch die Auflösungsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit berechnet (Muhle et al. 1998:120ff.). Sebastian et al. (2002) schlägt die Bestimmung der Auflösungskoeffizienten  $K_{\text{dis}}$ , angegeben in  $\text{ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , vor. Diese Konstante kann sowohl aus den Ergebnissen eines statischen als auch eines dynamischen Versuchs errechnet werden. Stellvertretend für die Netzwerkauflösung steht dabei das Löslichkeitsprodukt des Siliziums  $K_{\text{dis}}(\text{Si})$  und zusätzlich sollen die Auflösungskoeffizienten  $K_{\text{dis}}$  für andere wichtige Bestandteile, wie Al, Ca und B berechnet werden. Trotz der Bemühungen der EURIMA durch den Richtlinien für in vitro Testungen und durch den BIA-Report von Muhle et al. (1998) wurden solche in vitro Methoden bis heute nicht als offizielle, gesetzlich verankerte Testmethoden zur Freizeichnung anerkannt. Die Faserhersteller verwenden diese Methoden hauptsächlich bei der Entwicklung neuer Fasern, dabei spielt die Berechnung des Löslichkeitsproduktes  $K_{\text{dis}}$  eine wesentliche Rolle. Anhand der Publikationen von Muhle et al. (1998) und Sebastian et al. (2002) kann man erkennen, dass bereits seit längerem an brauchbaren in vitro Untersuchungsmethoden geforscht wird. Bis heute gibt es jedoch keine einheitliche Vorgehensweise, da die Meinungen diesbezüglich auseinander gehen. Durch die Möglichkeit des EUCEB-Zertifikats (s Kapitel 2.4) ist es mittlerweile möglich, dass Fasern, die eine vergleichbare oxidische Zusammensetzung besitzen, wie eine freigezeichnete Faser, ebenfalls freigezeichnet werden können. Dies macht zumindest das Einsparen von Tierversuchen teilweise möglich.

Jedoch stellt die Übertragbarkeit der in vitro gewonnenen Ergebnisse auf die sehr komplexen in vivo Bedingungen die Wissenschaft noch immer vor große Probleme. Aus diesem Grund ist hier ein Beispiel eines neueren in vitro Ansatzes von Dika Ngueta et al. (2008) erwähnt. Diese Forschung untersucht die Biopersistenz von Fasern in vitro an menschlichen Monozyten, wobei das beobachtete Schema des Abbaus der Fasern durchaus mit in vivo Untersuchungen an Tieren vergleichbar war (Dika Ngueta et al. 2008). Es gibt in dieser Hinsicht noch einige offene Fragen. Nichtsdestotrotz könnte diese Technologie einen Teil der Lösung für die noch bestehenden Probleme bei der Übertragung solcher in vitro Ergebnisse auf den Menschen darstellen. Dasselbe gilt für die Übertragung der aus Tierversuchen gewonnenen in vivo Resultate auf den Menschen. Prinzipiell ging Muhle et al. (1998) etwa davon aus, dass die

Auflösungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten von Fasern in der Lunge von Ratten und Menschen gleich sind. Anders verhält es sich mit der Lungenreinigungsgeschwindigkeit. Es ist bekannt, dass sich die mechanische Clearance bei Ratten und Menschen stark unterscheiden kann. Dies kann dazu führen, dass bei der Einstufung des Risikos für den Menschen große Fehler entstehen (Pepelko 1987). Das sind nur einige Beispiele für noch ungelöste Probleme. Da sich diese Arbeit jedoch v.a. mit den Zusammenhängen zwischen der Löslichkeit und der chemischen Zusammensetzung beschäftigt, ist auch die zeitliche Entwicklung der Faserrezeptur von Bedeutung. Mit diesem Thema wird im folgenden Kapitel fortgefahren.

## 2.4 Produktrecht und Freizeichnungsprozedur

Man muss generell zwischen dem Produktrecht und dem Abfallrecht unterscheiden. Das Abfallrecht wird in der EU durch die Abfallrahmenrichtlinie geregelt, die in Österreich durch das Abfallwirtschaftsgesetz umgesetzt ist. Abfälle sind dabei bewegliche Sachen, deren sich jemand entledigt oder entledigen muss (subjektiver oder objektiver Abfallbegriff). Mineralwolle wird also dann zu Abfall, wenn sie z.B. bei einem Gebäudeabriss anfällt und der Abbruchunternehmer sich ihrer entledigen muss, da er oder sie keine weitere Verwendung für die Mineralwolleabfälle hat. Nicht-Abfälle werden hingegen durch das Produktrecht geregelt. Dieses umfasst das Chemikalienrecht, das sich mit Stoffen und Gemischen beschäftigt, aber auch anderen Teilbereiche wie die Bauprodukteverordnung. Das Produktrecht und das Abfallrecht sind in Abbildung 7 einander grafisch gegenübergestellt. Aufgrund der Formatierung der grafischen Darstellung ist die Gegenüberstellung erst am Ende dieses Unterkapitels angeführt. Das Abfallrecht wird in Kapitel 2.5 noch genauer behandelt. Begonnen wird hier mit dem Produktrecht in Form des Chemikalienrechts, welches in der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (kurz CLP-Verordnung) geregelt ist. Sobald Fasern die kritische Geometrie aufweisen und damit als lungengängig angesehen werden, tritt die chemische Zusammensetzung der Mineralwollfasern in den Vordergrund. Die chemische Zusammensetzung spielt gemäß CLP-Verordnung eine wichtige Rolle bezüglich der Kanzerogenität (s. auch Abbildung 7). Laut dieser Verordnung ist Mineralwolle in *krebserzeugend Kategorie 1b „wahrscheinlich kanzerogen“* einzustufen, wenn Formel 1 für die oxidische Zusammensetzung  $A < 18 \text{ M-\%}$  ergibt (Europ. Parlament und Rat der EU 2008a). Die einzelnen Bestandteile sind in M-% einzusetzen:

$$A = Na_2O + K_2O + CaO + MgO + BaO \quad (1)$$

Ergibt die Summe der in Formel 1 angeführten Oxide einen Wert A gleich 18 M-% oder größer, so ist diese Mineralwollfaser der *Kategorie 2 „Verdacht auf kanzerogene Wirkung“* zuzuordnen. In weitere Folge besteht für die Mineralwolle die Möglichkeit der Freizeichnung. Dies ist auch in Abbildung 7, unter „in vivo Tests“ ersichtlich. Mit dieser mathematischen Beziehung ist somit auch auf gesetzlicher Ebene ein Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Löslichkeit bei Mineralwollen bzw. deren Kanzerogenität geschaffen. Na und K zählen zu den Alkalimetallen, Ca, Mg und Ba zählen zu den Erdalkalimetallen. Man

kann daraus schließen, dass je höher der Anteil an Alkali- und Erdalkalimetalle ist, desto höher muss auch die Biolöslichkeit des Glases sein. Diese Annahme wird im Kontext der bereits behandelten Netzwerktheorie bestätigt.

Betrachtet man die Entwicklung dieses Zusammenhanges, so spielt der Kanzerogenitätsindex (KI) ebenfalls eine wichtige Rolle. Mit dem Vorschlag des KI durch den deutschen Ausschuss für Gefahrenstoffe im Jahre 1994 wurde zum ersten Mal auf rechtlicher Ebene versucht eine Verbindung zwischen der oxidischen Zusammensetzung und der Biobeständigkeit herzustellen. Der KI wird wie folgt berechnet, wobei die Oxide in M- % zu berücksichtigen sind:

$$KI = Na_2O + K_2O + B_2O_3 + CaO + MgO + BaO - 2 Al_2O_3 \quad (2)$$

Man versuchte damit die Biolöslichkeit aus der Glaszusammensetzung zu errechnen. Ein  $KI > 40$  bedeutete, dass für diese Fasern kein Krebsverdacht bestand. Ein  $KI \leq 30$  hatte eine Einstufung zu *krebserzeugend Kategorie 2* zur Folge, ein KI zwischen 30 und 40 *krebserzeugend Kategorie 3* (Ausschuss für Gefahrenstoffe 2016). Die hier beschriebenen Kategorien *krebserzeugend Kategorie 1* bis 3 wurden durch die Kategorien *krebserzeugend Cat. 1A, 1B* und 2 der CLP-Verordnung ersetzt. *Cat. 1A & 1B* bedeutet wiederum, dass der Stoff Krebs erzeugen kann. Stoffe der *Cat. 2* können laut Definition vermutlich Krebs erzeugen (Europ. Parlament und Rat der EU 2008a). Es stellte sich allerdings kurz nach Einführung des KI heraus, dass damit fälschlicherweise die Kanzerogenität von Mineralwollen überschätzt und nicht gefährliche Fasern als gefährlich bewertet wurden (Draeger 2016; Muhle et al. 1998:354). Muhle et al. (1998) spricht dem KI sowieso nur in einem Bereich von etwa 20 bis 40 sinnvolle Ergebnisse zu. Begründet wird das mit der schwierigen Vorhersage der chemischen Glaseigenschaften (Muhle et al. 1998:134&135). Einer Stellungnahme von U. Draeger im BIA-Report eignet sich der KI deshalb nicht als alleiniges Entscheidungskriterium (Muhle et al. 1998:282). Aus diesen Gründen erlaubt der KI heutzutage keine Zuteilung mehr zu einer der oberhalb beschriebenen Kategorien. Entspricht der nach Formel 2 errechnete KI jedoch einem Wert größer oder gleich 40, so gilt dies heute als ein mögliches Freizeichnungskriterium laut RAL-Gütezeichen, basierend auf deutschem Recht, worauf im Weiteren noch eingegangen wird. An dieser Stelle stellt sich jedoch die Frage, ob der KI als Freizeichnungskriterium überhaupt seine Gültigkeit besitzen sollte, wo doch laut Muhle et al. (1998) der KI nur bei Werten zwischen 20 und 40 sinnvolle Ergebnisse liefert (Muhle et al. 1998:135). Vergleicht man nun Formel 1 mit Formel 2 so kann man erkennen, dass die heute gültige Beziehung aus der CLP-Verordnung einige Überschneidungen mit dem veralteten KI aufweist. Einerseits werden, wie bei der Formel in der CLP-Verordnung, die Alkali- und Erdalkalioxide als löslichkeitssteigernd betrachtet, andererseits wird Aluminium als löslichkeitshemmend angesehen, wenn man sich die Formel des KI ansieht. Dies basiert auf der Annahme, dass das  $Al_2O_3$  als Netzwerkbilder reagiert. Aluminiumoxid wird bei der Glasherstellung auch hinzugefügt, da man dadurch eine bessere Wasser-, Säuren und Basenbeständigkeit erreicht (Teschner 2019:11). Die Tatsache, dass  $Al_2O_3$  zu den Zwischenoxide gehört, macht dies auch theoretisch möglich. Allerdings konnten Guldberg et al. (2000) und Guldberg et al. (2002) diese Annahme zumindest teilweise widerlegen. Wie bereits in Kapitel 2.3.2.2 beschrieben, trifft

diese Annahme nämlich nur für einen bestimmten Bereich (bis ca. 7,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil) zu. Steinwollen mit einem erhöhten Aluminiumgehalt und verringerten Siliziumgehalt besitzen eine erhöhte Biolöslichkeit (Guldberg et al. 2002). Das Oxid des Netzwerkbildners B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scheint in der Formel der CLP-Verordnung nicht mehr auf. Die Gründe, warum vermutet wird, dass Bor aber trotzdem einen positiven Beitrag zur Löslichkeit erbringt, wurden in Kapitel 2.3.2.2 bereits beschrieben.

Es gibt auch weitere Beispiele über den Versuch der Herstellung einer Verbindung zwischen der oxidischen Zusammensetzung und der Löslichkeit. Eastes et al. (2000) versuchten eine Gleichung zur Berechnung der Auflösungsgeschwindigkeit aus der oxidischen Zusammensetzung zu entwickeln. Die Autoren verwendeten die Arrhenius-Gleichung in ihrer logarithmischen Form und kombinierten sie mit der Gibb'schen Energie zu:

$$\log k_{dis} = \sum_{i=1}^n P_i W_i \quad (3)$$

$W$  steht in Formel 3 für die Gewichtsprozent des Oxides  $i$  und  $P$  ist eine elementspezifische Konstante. Im Zuge der Publikation vergleichen die Autoren den KI mit den Ergebnissen dieser entwickelten Formel. Laut Eastes et al. (2000) liefert der KI innerhalb bestimmter Bereiche für Oxide einen guten Indikator für die Auflösungsgeschwindigkeit  $K_{dis}$ . Diese Bereiche sind in Tabelle 4 für sechs wichtige oxidische Bestandteile angegeben. Dies gilt allerdings nur für borsilikatische Glasfasern, für Steinwollfasern müsste diese Formel geändert werden. Die von Eastes et al. (2000) entwickelte Formel korreliert allerdings wiederum besser mit den in vivo gemessenen Werten, als der Vergleich des KI mit denselben (Eastes et al. 2000).

Tabelle 4: Bereiche für sechs Hauptoxide, in denen der KI gut mit der Auflösungsgeschwindigkeit  $K_{dis}$  von Borsilikat-Glasfasern korreliert (Eastes et al. 2000).

Oxid	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Bereich in M -%	50 - 70	0 - 7,5	0 - 20	2,5 - 15	0 - 15	0 - 15

Nun wird auf die bereits öfters erwähnte Freizeichnung von Mineralwollfasern eingegangen. Aufgrund von Überschneidungen der Anwendungsgebiete und vermuteten Ähnlichkeiten wurden KMF früher oft mit Asbestfasern verglichen und auch gleichgesetzt. Asbest besitzt aber im Grunde einen komplett anderen chemischen und strukturellen Aufbau. In Bezug auf die Wirkung im Körper und im Speziellen in der Lunge gab es eine lange Diskussion, ob die Kanzerogenität von Asbest auch für KMF gilt. Im Falle beider Mineralfasern war es schwierig, die schädlichen Auswirkungen auf den menschlichen Organismus zu erkennen, treten diese doch teilweise erst mit einer starken zeitlichen Verzögerung auf, besonders was die Tumorbildung betrifft (Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft und Reiche 2003:140,1478). In den 1970er Jahren wurden aufgrund der schon bekannten Asbestproblematik erste Arbeiten zu den gesundheitlichen Auswirkungen von KMF veröffentlicht (IARC 1988; Pott und Friedrichs 1972; Stanton et al. 1977). Was folgte, wird als Faserdiskussion bezeichnet (Draeger 2016). Nachdem die Asbestfrage noch nicht restlos geklärt war und die Behörden als auch die Gewerkschaften bestrebt waren, diesmal keine Fehler zu machen, stufte die

deutsche Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe (kurz MAK-Kommission) 1980 Mineralwollfasern als erstes Expertengremium als krebverdächtig ein (Draeger 2016). Die Mineralwollehersteller gründeten bereits im Jahre 1975 das „Joint European Medical Research Board“ (JEMRB), welches in den Jahren 1982 und 1986 zu einer Konferenz nach Kopenhagen einlud. Dort diskutierten Vertreter der World Health Organization (WHO), des europäischen Dachverbandes der Mineralwollehersteller (EURIMA) und deren amerikanischen Pendant, der North American Insulation Manufacturers Association (NAIMA) über den Krebsverdacht der anorganischen Faserstoffe. Probleme stellten v.a. die Unstimmigkeiten bezüglich der Übertragung der Ergebnisse vom Tier auf den Menschen dar, als auch die noch unausgereiften Testmethoden. Man erkannte aber schon damals, dass die Biolöslichkeit der Fasern ein wichtiges Merkmal darstellt (Draeger 2016). Die Einschätzung der kanzerogenen Eigenschaften erfolgte bei Mensch und Tier separat. Zusätzlich weist Draeger (2016) darauf hin, dass die Inhalationstests an Versuchstieren damals noch nicht sehr ausgereift waren. Obwohl die Mineralwollehersteller im Vorfeld aktiv wurden, stufte das „International Agency for Research on Cancer“ (IARC) 1988 mit der Veröffentlichung seiner Monographie, Band 43, sowohl Glas- als auch Steinwolle als „möglicherweise krebserregend“ für den Menschen ein (IARC 1988). Das umfassende Dokument behandelte u.a. die krebserzeugende Wirkung von KMF. Verschiedene Proben diverser Mineralfasern, darunter Glas- und Steinwollen, wurden in verschiedensten Experimenten untersucht. In den nachfolgenden Jahren folgte ein Hin und Her, was denn die richtigen Testsysteme für die Bewertung von Mineralwollen seien. Die MAK-Kommission verschärfte 1993 als einzige Organisation weltweit ihre Einstufung der Mineralwollen zu „als ob krebserzeugend“. Diese Einstufung war nach deutschen Gefahrenstoffrecht aber nicht möglich. Infolgedessen entwickelte ein Fachgremium des Ausschusses für Gefahrenstoffe den bereits erwähnten Kanzerogenitätsindex. Einerseits war damit zum ersten Mal eine Möglichkeit der Freizeichnung geschaffen, andererseits kam es schon kurz nach In-Kraft-Treten zu Problemen, weil nicht gefährliche und damit biolösliche Steinwollen mittels KI nicht als solche eingestuft werden konnten. Die Folge war, dass sich der KI nicht in der europäischen Gesetzgebung durchsetzen konnte (Draeger 2016). Die Formel des heute gültigen Produktrechtes aus der CLP-Verordnung ist aus dem KI entstanden. Die Abänderung dieser Formel hatte mehrere Gründe, welche bereits zu Beginn dieses Kapitels erläutert wurden. Der Hauptgrund war, dass das Aluminiumoxid nicht generell die Löslichkeit der Steinwollen erniedrigte. Mit dem KI wurden nicht gefährliche Mineralwollen hauptsächlich aufgrund des Aluminiumgehaltes zu Unrecht als gefährlich eingestuft. Nichtsdestotrotz ist eine Bedingung des KI bis heute als Freizeichnungskriterium für das RAL Gütezeichen gültig (s. unten, Gefahrenstoffverordnung, 3. Punkt). Obwohl das IARC KMF schon 1987 als „möglicherweise krebserzeugend“ einstufte, zog die Europäische Union erst zehn Jahre später nach. Es wurde ermöglicht, Mineralwollen unter bestimmten Voraussetzungen von dieser Einstufung auszunehmen (Draeger 2016). Diese Ausnahme von der Einstufung als „wahrscheinlich kanzerogen“ ist in Abbildung 7 unter „Biopersistenztests nach Gefahrenstoffverordnung (D)“ grafisch dargestellt. Erfüllt die Faser eines dieser Kriterien, so gilt sie als freigezeichnet und damit als nicht gefährlich. Diese Freizeichnungskriterien wurden mit den auch heute noch

gültigen Anmerkungen Q und R der Richtlinie 97/69/EG über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, wie folgt festgelegt:

„Anmerkung Q:

*Die Einstufung als krebserzeugend ist nicht zwingend, wenn nachgewiesen wird, daß der Stoff eine der nachstehenden Voraussetzungen erfüllt:*

- *Mit einem kurzfristigen Inhalationsbiopersistenztest wurde nachgewiesen, daß die gewichtete Halbwertszeit der Fasern mit einer Länge von über 20µm weniger als 10 Tage beträgt.*
- *Mit einem kurzfristigen Intratrachealbiopersistenztest wurde nachgewiesen, daß die gewichtete Halbwertszeit der Fasern mit einer Länge von über 20µm weniger als 40 Tage beträgt.*
- *Ein geeigneter Intraperitonealtest hat keine Anzeichen von übermäßiger Karzinogenität zum Ausdruck gebracht.*
- *Abwesenheit von relevanter Pathogenität oder von neoplastischen Veränderungen bei einem geeigneten Langzeitinhalationstest“*

Anmerkung R:

- *Die Einstufung als krebserzeugend ist nicht zwingend für Fasern, bei denen der längengewichtete mittlere geometrische Durchmesser abzüglich der zweifachen Standardabweichung größer ist als 6µm.“ (Kommission der europäischen Gemeinschaften 1997)*

In Deutschland wurden 1998 die gültigen Technische Regeln für Gefahrenstoffe (TRGS) 905 aktualisiert. Die TRGS 905 umfassen somit zusätzlich zum KI-Kriterium auch quantitative Biolöslichkeitskriterien. Die Aufnahme in das Chemikalienverbotsgesetz hatte ein Herstellungsverbot, sowie ein Verbot der Inverkehrsetzung für Fasern zur Folge, welche nicht nach TRGS 905 Kriterien freigezeichnet werden konnten (Draeger 2016). In Österreich besteht diesbezüglich kein Verbot. Laut einer Stellungnahme des Bundesministeriums für Arbeit, Familie und Jugend gibt es ein Substitutionsgebot, was den Einbau von gefährlicher, nicht freigezeichneter Mineralwollen unzulässig macht (Neuhold 2020). Allerdings entspricht diese Einschätzung wohl nicht der Praxis. Das Herstellungsverbot besitzt lediglich in Deutschland seine Gültigkeit. Im Handel ist in Österreich, soweit bekannt, nur freigezeichnete Mineralwolle erhältlich. Allerdings kann nicht vollständig davon ausgegangen werden, dass die in Österreich verbauten Dämmmaterialien auch hierzulande erworben werden. Es wird daher angenommen, dass in Österreich auch heute noch gefährliche Mineralwolle verbaut wird, wenn auch nur vereinzelt. In Deutschland gründeten die Mitglieder der Fachvereinigung Mineralfaserindustrie e.V. jedenfalls in Folge des Chemikalienverbotsgesetz noch 1998 die Gütegemeinschaft Mineralwolle e.V. (GGM) unter dem Dach des RAL-Gütezeichen<sup>8)</sup> (Draeger 2016). Die

---

<sup>8)</sup> „Reichsausschuss für Lieferbedingungen“ als Namensgeber für die RAL Gütezeichen (RAL 2021a).

Anforderungen des RAL Gütezeichens 388 „Erzeugnisse aus Mineralwolle“ umfassen neben einem Freizeichnungsnachweis laut Gefahrstoffverordnung oder Chemikalienverbotsgesetz, noch eine Erstprüfung und eine Herstellererklärung, sowie die Eigenüberwachung eines durch das GGM-anerkannten Instituts und die Fremdüberwachung durch ein unabhängiges Institut (RAL 2021b). Das RAL-Gütezeichen für Mineralwolle ist in Abbildung 6 links, zu sehen. Nachfolgend ist der Wortlaut der deutschen Freizeichnungskriterien der Gefahrstoffverordnung angeführt:

*„Absatz 1 (Anm.: Verbot der Herstellung und Verwendung von KMF) gilt nicht, wenn die künstlichen Mineralfasern eines der folgenden Kriterien erfüllen:*

- 1. ein geeigneter Intraperitonealtest hat keine Anzeichen von übermäßiger Kanzerogenität ergeben,*
- 2. die Halbwertszeit nach intratrachealer Instillation von 2 Milligramm einer Fasersuspension für Fasern mit einer Länge von mehr als 5 Mikrometer, einem Durchmesser von weniger als 3 Mikrometer und einem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von größer als 3 zu 1 (WHO-Fasern) beträgt höchstens 40 Tage,*
- 3. der Kanzerogenitätsindex KI, der sich aus der Differenz zwischen der Summe der Massengehalte (in Prozent) der Oxide von Natrium, Kalium, Bor, Calcium, Magnesium, Barium und dem doppelten Massengehalt (in Prozent) von Aluminiumoxid ergibt, ist bei künstlichen Mineralfasern mindestens 40,“ (BMJV 2010).*

Im Jahre 2002 wurden die Daten der Monographie des IARC aus dem Jahre 1988 überarbeitet. Es wurde für Glas- und Steinwolle eine „unzureichende Beweislage“ für den Menschen bzw. eine „begrenzte Beweislage“ für die Versuchstiere bezüglich ihrer Krebs erzeugung evaluiert. Glas- und Steinwolle wurden der *Gruppe 3: nicht einstuftbar* (engl. not classifiable as to its carcinogenicity to humans) zugeteilt. Die damals schon vorhandenen nicht gefährlichen und somit freigezeichneten KMF mit definierten Löslichkeitskriterien wurden vom IARC nicht berücksichtigt. Als Gründe dafür nennt das IARC die nicht verfügbaren Daten bezogen auf den Menschen und die anscheinend geringe Kanzerogenität bei Versuchstieren (IARC 2002). Die damals getroffene Einstufung wurde im Jahre 2020 erneut evaluiert. Suder Egnot et al. (2020) untersuchten den Zusammenhang zwischen der Exposition der KMF am Arbeitsplatz und dem Auftreten von Krebs in den Atemwegen (engl. respiratory tract cancer, RTC). Anhand von zehn epidemiologischen Studien kamen die Autoren zum Schluss, dass auch heute noch keine konsistenten und zuverlässigen Beweise für eine Verbindung der Exposition und der Krebsbildung bestehen. Aus diesem Grund sollte die Einstufung in Gruppe 3 ihre Gültigkeit behalten (Suder Egnot et al. 2020). Es soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Forschungstätigkeit von Suder Egnot et al. (2020) durch die bereits erwähnte NAIMA finanziell unterstützt wurde.

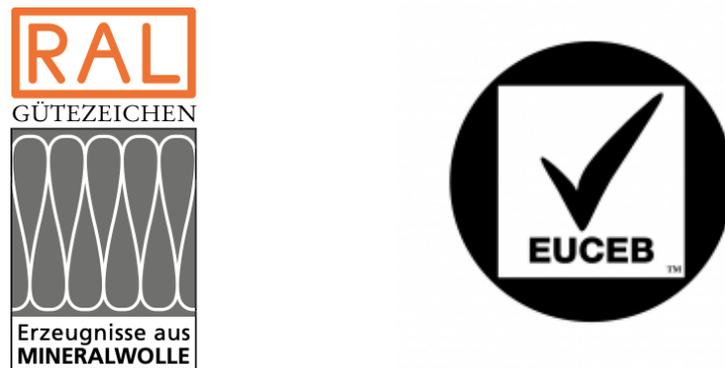


Abbildung 6: Das RAL-Gütezeichen (links) und das EUCEB-Zertifikat (rechts) (Draeger 2016; isover.at 2021).

Neben dem RAL-Gütezeichen gibt es in der EU seit dem Jahre 2000 ein weiteres freiwilliges Zertifikat für die Hersteller von Mineralwollprodukten. Das „European Certification Board for Mineral Wool Products“ (EUCEB) ist eine Non-Profit Organisation und garantiert eine Übereinstimmung mit Anmerkung Q der Richtlinie 97/69/EG (EUCEB 2021). Fällt die ermittelte chemische Zusammensetzung einer Faser in den vorgegebenen Bereich des EUCEB-Zertifikats, so kann die Faser mit einer freigezeichneten, in vivo getesteten Faser gleichgesetzt werden (EUCEB 2020). Das gemessene Oxid muss im Vergleich zur getesteten Faser innerhalb eines bestimmten Bereichs liegen. Die Zusammensetzung der Fasern für das Oxid (z.B.  $B_2O_3$ ) oder die Oxidsumme (z.B.  $CaO + MgO$ ) wird in drei Bereiche eingeteilt. Diese prozentuellen Bereiche sind wie folgt definiert (EUCEB 2020):

- Bei einer Konzentration größer 15 % einer Komponente, muss diese Komponente der getesteten Faser innerhalb eines Bereichs von max. 10 % dieser Konzentration liegen. Zusätzlich gilt aber auch eine max. Abweichung von 2,5 %, z.B. ist bei einer Konzentration von 17 % eine max. Abweichung von 1,7 % zulässig, jedoch bei einer Konzentration von 43 % darf die max. Abweichung nur 2,5 % betragen;
- liegt die Konzentration in einem Bereich größer 2 % und  $\leq 15$  %, dann muss die Faser in einem Bereich von  $\pm 1,5$  % liegen und
- wenn die Konzentration kleiner 2 % ist, dann darf das gemessene Oxid der Faser um max. 1 % abweichen.

Für folgende Spezies bzw. Summen von Spezies gelten

- die minimalen Werte:
  - $CaO + MgO$ ,
  - $Na_2O + K_2O$ ,
  - $B_2O_3$ ,
  - $P_2O_5$  und
  - $Al_2O_3$  (wenn  $Al_2O_3 \geq 19$  %);
- bzw. die maximalen Werte:
  - $TiO_2$  und
  - $Al_2O_3$  (bei  $Al_2O_3 < 2$  %) (EUCEB 2020).

EUCEB ernannte die „Belgian Construction Certification Association npo“ (BCCA) als unabhängige Zertifizierungsstelle mit Sitz in Brüssel (BCCA 2021). In Abbildung 6 ist rechts neben dem RAL-Gütezeichen das EUCEB-Zertifikat dargestellt.

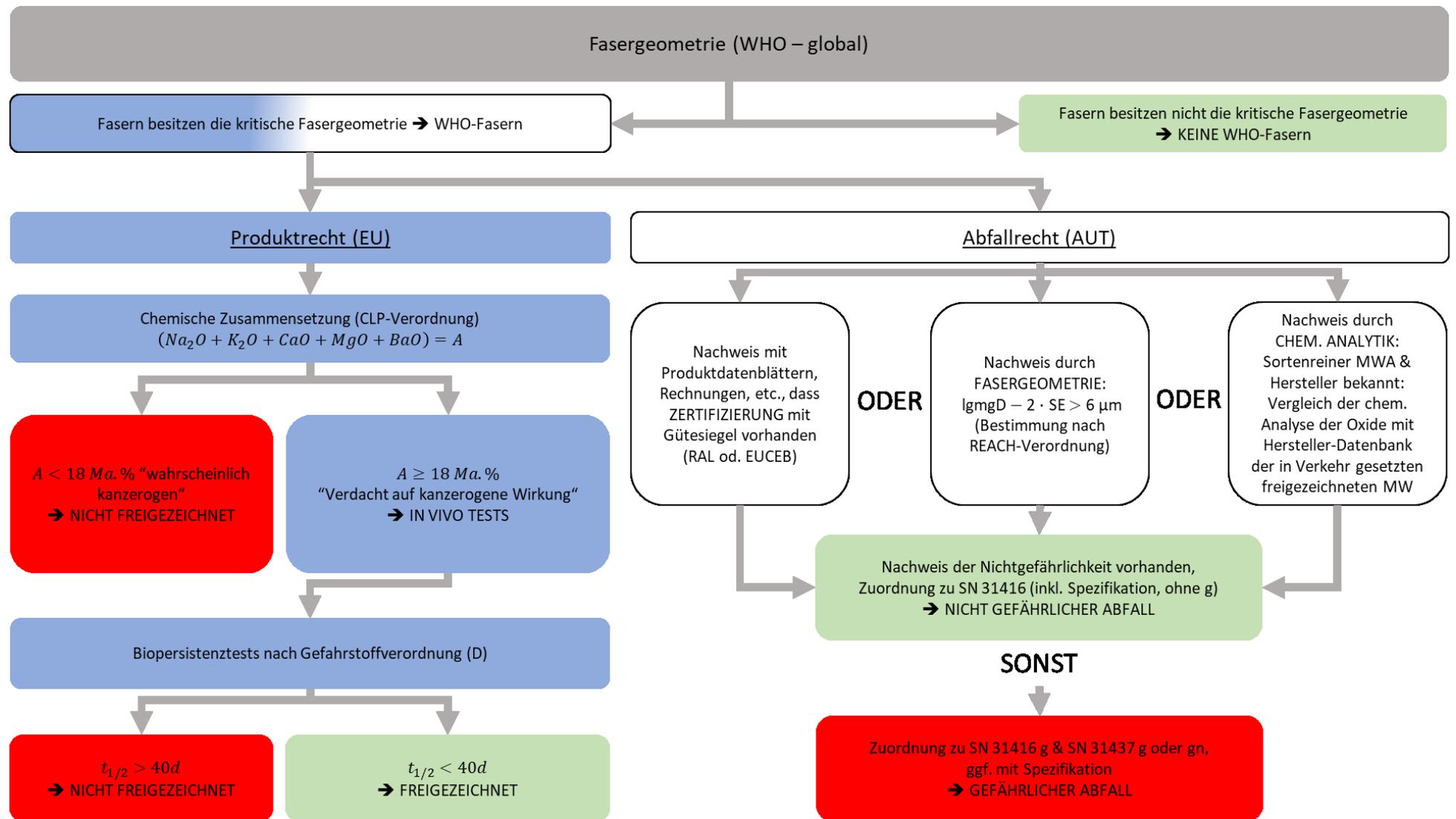


Abbildung 7: Übersicht der Unterschiede bei Produkt- und Abfallrecht (erstellt in MS PowerPoint nach Vollprecht 2019:7).

## 2.5 Abfallrecht und Abfallwirtschaft

Neben dem auf europäischer Ebene geregelten Produktrecht bildet das Abfallrecht den zweiten wichtigen rechtlichen Rahmen. Da dieser Rahmen auf europäischer Ebene als Richtlinie (Abfallrahmenrichtlinie) umgesetzt wurde, ist hier das nationale Recht anzuwenden. Im Fall von Österreich sind das im Speziellen das Abfallwirtschaftsgesetz (AWG) und die Abfallverzeichnisverordnung (AVV) in deren aktuell gültigen Fassungen. Die Abfallrahmenrichtlinie kennt zwei Arten von Abfällen: gefährliche Abfälle und nicht gefährliche Abfälle. Abfälle sind dann gefährlich, wenn auf sie ein sogenanntes HP-Kriterium (engl. hazardous property) zutrifft. An die Behandlung gefährlicher Abfälle werden besonders strenge Anforderungen gestellt, so dass die Einstufung eines Abfalls als gefährlich mit erhöhten Entsorgungs- und Verwertungskosten verbunden ist. Hierbei ist zu beachten, dass auch gefährliche Abfälle sowohl energetisch als auch stofflich verwertet werden dürfen und es auch Deponien für gefährliche Abfälle gibt, allerdings nicht in Österreich. Abfälle von Mineralwollen werden in Österreich grundsätzlich in zwei Gruppen eingeteilt. Die eine Gruppe bilden nicht gefährliche Mineralwolleabfälle, welche mind. eines der drei bestimmten Kriterien als Nachweis zur Nichtgefährlichkeit aufweisen (vgl. Abbildung 7) und hauptsächlich ab dem Jahr 1998 produziert wurden. Die Geschäftsstelle Bau der WKÖ (2018) bezeichnet diese Mineralfasern als „neue“ KMF. Die zweite Gruppe sind sogenannte „alte“ KMF. Sie sind aufgrund der gefahrenrelevanten Eigenschaft „karzinogen“ (H7<sup>9</sup>) als gefährlicher Abfall einzustufen und wurden vermehrt vor dem Jahr 1998 produziert (Geschäftsstelle Bau der WKÖ 2018). Allerdings gilt es immer zu beachten, dass auch nach dem Jahr 1998 noch gefährliche Mineralwollen produziert werden, sowie es „alte“ Mineralwollen gibt, die nicht gefährlich sind. Die umgangssprachlichen Bezeichnungen von „alter“ bzw. „neuer“ Mineralwolle ist für den wissenschaftlichen Gebrauch deshalb nicht dienlich. Aus diesem Grund wurde und wird im weiteren Verlauf von gefährlicher und nicht gefährlicher Mineralwolle gesprochen.

Im europäischen Abfallverzeichnis werden die Abfälle mittels sechsstelligem Abfallcode den unterschiedlichen Abfallarten zugeordnet. Im Gegensatz zur hier zu Lande gültigen AVV, wo nach Art der einzelnen Abfälle charakterisiert wird, werden die Abfälle auf europäischer Ebene nach Industriezweigen eingeteilt, in denen sie anfallen. In Bezug auf KMF ist im europäischen Abfallverzeichnis keine gesonderter Abfallcode angeführt. Dämmstoffe, wie Stein- und Glaswolle, fallen in das Unterkapitel 17 06 „Dämmmaterial und asbesthaltige Baustoffe“. Gefährliche KMF werden dem Abfallcode 17 06 03\* zugeordnet und neue KMF fallen unter den Code 17 06 04. Im Falle des europäischen Abfallkatalogs gibt es diesbezüglich zumindest eine Unterscheidung der KMF von Asbestabfällen, welche man in der österreichischen Verordnung bis zum Jahr 2020 vermissen ließ (Europäische Kommission 2015). Österreich geht mit seiner AVV einen Sonderweg. Laut AWG 2002 § 4 müssen nicht gefährliche sowie

---

<sup>9</sup> gefahrenrelevante Eigenschaft laut Abfallrahmenrichtlinie 2008 (Europ. Parlament und Rat der EU 2008b).

gefährliche Abfälle einer Abfallart zugeordnet werden. Hierzu dient die eben erwähnte AVV. Gefährliche Mineralwolleabfälle werden der Schlüsselnummer (SN) 31437 „Asbestabfälle und -stäube“ zugeordnet. Mineralwolleabfälle deren Produktäquivalent freigezeichnet wurde, werden SN 31416 „Mineralfasern“ zugeordnet (BMLFUW 2003; Österreichisches Parlament 2002). Einerseits besteht die bereits erläuterte Problematik der Einteilung der Mineralwolleabfälle, andererseits kommt es durch diese Zuordnung scheinbar zu einer Verletzung des Verbot der Vermischung laut § 15 Abs. (2) AWG 2002. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn damit keine Untersuchungen oder Behandlungen erschwert werden, nicht versucht wird durch das Mischen bestimmte Grenzwerte einzuhalten oder der Abfall durch den Mischvorgang nicht im öffentlichen Interesse behandelt oder verwendet wird (Österreichisches Parlament 2002). Eine weitere Problematik ergibt sich, wenn man die Behandlung der gefährlichen KMF-Abfälle betrachtet. Asbestabfälle dürfen laut Deponieverordnung 2008 auf Deponien für nicht gefährliche Abfälle abgelagert werden und bilden damit eine Ausnahme, obwohl sie als gefährliche Abfälle einzustufen sind (BMLFUW 2008). Dabei gilt allerdings:

*„Asbestabfälle dürfen keine sonstigen gefährlichen Stoffe außer gebundenen Asbest und Asbestfasern, die durch Bindemittel gebunden oder in Kunststoff eingepackt sind, enthalten; für Asbestabfälle, die verpackt worden sind, hat das die Verpackung vornehmende Unternehmen zu bestätigen, dass ausschließlich Asbestabfälle enthalten sind“ (BMLFUW 2008).*

Laut AVV 2002 müssen gefährliche KMF der SN 31437 zugeordnet werden, nach DVO 2008 dürfen jedoch Asbestabfälle nicht mit anderen Abfällen gemeinsam deponiert werden (BMLFUW 2008). Dieser gesetzliche Widerspruch wurde allerdings durch die Neufassung der AVV weitestgehend entschärft. Das erneuerte Abfallverzeichnis 2020 tritt mit 1. Jänner 2022 in Kraft und lässt eine sehr viel detailliertere Zuordnung der Mineralfaserabfälle zu. So sind unter der SN 31416 „Mineralfaserabfälle ohne fahrgerelevante Fasereigenschaft“ angeführt. Darunter befinden sich wiederum einige Spezifikationen, wie z.B. 42 für Steinwolle und 43 für Glaswolle (BMK 2020). Mit der neuen AVV 2020 ergeben sich zusätzliche Möglichkeiten bei der Einstufung von Mineralwollen als nicht gefährlicher oder gefährlicher Abfall. Die Mineralwolleabfälle können als nicht gefährlicher Abfall eingestuft werden, wenn sich einer der folgenden Nachweise erbringen lässt:

- Es ist mit Produktdatenblättern, Rechnungen oder dergleichen nachweisbar, dass für den Mineralwolleabfall eine Zertifizierung mit Gütesiegel (wie z.B. RAL oder EUCEB) vorhanden war,
- es lässt sich anhand einer Analyse der Fasergeometrie nachweisen, dass der längengewichtete, mittlere geometrische Durchmesser (lgmgD) abzüglich der zweifachen Standardabweichung größer als 6 µm ist (s. Anmerkung R) oder
- es handelt sich um einen sortenreinen Abfall, dessen Hersteller bekannt ist, sodass über den Abgleich der oxidischen Zusammensetzung durch eine chemische Analyse mit einer Datenbank der in Verkehr gesetzten, biolöslichen und damit freigezeichneten Mineralwolle der Nachweis erbracht werden kann, dass es sich um einen nicht gefährlichen Abfall handelt.

Die Einstufungsmöglichkeiten von Mineralwolleabfällen sind rechter Hand in Abbildung 7 unter „Abfallrecht (AUT)“ dem Produktrecht grafisch gegenübergestellt. Kann einer der angeführten Nachweise geliefert werden, so gilt der Mineralwolleabfall als nicht gefährlicher Abfall. Ansonsten muss der Mineralwolleabfall als gefährlicher Abfall eingestuft werden. Als grundsätzliche Hilfestellung bei der Bewertung von Mineralwolleabfällen führt das Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie ebenfalls eine Übersicht in den Erläuterungen zur Abfallverzeichnisverordnung 2020 an. Diese Übersicht gibt einen groben Überblick, wie Mineralwolleabfälle einzustufen sind, und ist in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5: Übersicht der Bewertung sortenreinen Mineralwolleabfällen, bei der der Hersteller bekannt ist (BMK 2020:31).

Bewertung von Mineralwolleabfällen		
Kritische Fasergeometrie	Biolöslichkeit (bekannter Hersteller, sortenreiner Mineralwolleabfall, chem. Untersuchung durchgeführt und Vergleich mit Datenbank des Herstellers)	Abfalleinstufung
nicht lungengängig	-	nicht gefährlicher Abfall
lungengängig	biolöslich	nicht gefährlicher Abfall
lungengängig	nicht biolöslich	gefährlicher Abfall

Obwohl Österreich mit der neuen AVV seinen Sonderweg fortsetzt, bringt die Neuerung im Vergleich zum europäischen Abfallkatalog eine erhebliche Besserung. Diese Unterteilung der Abfallarten lässt eine genauere Einteilung der Abfälle zu und ermöglicht in weiterer Folge eine Rückführung in den Kreislauf, was besonders für zukünftige Recyclingprozesse interessant ist (Sattler et al. 2020b). Eine Unterscheidung von Glas- und Steinwolleabfällen ist daher unbedingt notwendig, weil sie aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung nicht gemeinsam zu neuen Mineralwollen verarbeitet werden können. Nichtsdestotrotz ist es, wie eingangs schon beschrieben nicht einfach, die mineralischen Faserstoffe einer Abfallart zuzuordnen. Beim Rückbau von Gebäuden ist es oft sehr schwierig, gefährliche von nicht gefährlichen Mineralwolleabfällen zu unterscheiden. Manchmal lässt sich anhand des Errichtungs- bzw. Renovierungsdatums der Einbau von gefährlicher und nicht gefährlicher Mineralwolle vermuten. Im Zweifelsfall ist bei der Zuordnung jedoch nach dem Vorsorgeprinzip zu handeln und der vorliegende Abfall muss der gefährlichen Abfallfraktion zugeordnet werden (BMK 2020). Diesbezüglich bietet auch die Neufassung der AVV keine Lösung.



Abbildung 8: Gemischter Mineralwolleabfall (Sattler 2019).

Anhand der Abbildung 9 soll die Zuordnungsproblematik von Abfällen noch einmal verdeutlicht werden. Bei Abbildung 8 handelt sich um gemischte Mineralwolleabfälle. Es kann hier optisch keine Unterscheidung zwischen Stein- bzw. Glaswolle erfolgen, geschweige denn eine Zuordnung zu gefährlicher oder nicht gefährlicher Mineralwolle. Wie auch schon zu Beginn erwähnt, können Steinwollen von unterschiedlichen Herstellern unterschiedliche Färbungen aufweisen. Oftmals besitzen Mineralwolleabfälle auch Verunreinigungen, die eine Zuordnung zusätzlich erschweren. In Abbildung 9 ist ein Steinwolleabfall mit weißer Verunreinigung abgebildet. Vermutlich handelt es sich hierbei um Farben- oder Putzreste. Solche Verunreinigungen können bei einer chemischen Analyse zusätzlich eine erhebliche Fehlerquelle darstellen.



Abbildung 9: Steinwolleabfall mit anhaftender Verunreinigung (Sattler 2019).

## 2.6 Forschungsfragen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden mit Hilfe der Literurrecherche in das Thema der Mineralwollen eingeführt. Es die u.a. geltende rechtliche Lage beschrieben. Damit konnte ein Überblick zum Thema Mineralwollen gegeben werden, wobei der Fokus auf der Löslichkeit dieser Materialien lag. Die übergeordnete Forschungsfrage lautet daher:

Wie hängt die Löslichkeit von Mineralwollen (Glas- und Steinwolle) mit der chemischen Zusammensetzung zusammen?

Diese Forschungsfrage gliedert sich allerdings wiederum in spezifische Unterfragen:

- a) Wie verhält sich die Löslichkeit bei unterschiedlichen Alkali- und Erdalkalimetallgehalten, berechnet nach der Formel aus der CLP-Verordnung? Kann zwischen unterschiedlichen Alkali- und Erdalkalimetallgehalten und den Löslichkeiten der einzelnen Proben eine Korrelation festgestellt werden?
- b) Welche Auswirkungen hat der Aluminiumgehalt in Bezug auf die Löslichkeit, speziell bei Steinwollen? Da Aluminium zu den Zwischenoxiden zählt, wird vermutet, dass diese Spezies ab einem bestimmten Oxidgehalt in der Glasstruktur als Netzwerkandler fungiert. Unter einem bestimmten Anteil ist das Aluminium als Netzwerkbildner zu werten, was zu einer Verringerung der Löslichkeit beiträgt. Für den Bereich zwischen diesen Werten ist nicht klar, wie sich der Aluminiumgehalt auf die Löslichkeit auswirkt.
- c) Wie beeinflusst der Borgehalt die Löslichkeit? Kann man bei Proben, die einen im Vergleich höheren Borgehalt aufweisen, eine signifikant gesteigerte Löslichkeit feststellen? Hat Bor bei Glaswollen eine ähnliche Wirkung auf die Löslichkeitseigenschaften, wie Aluminium bei Steinwollen?
- d) Lässt sich anhand der Löslichkeit eine Einteilung in gefährliche und nicht gefährliche Mineralwolleabfälle durchführen?
- e) Gibt es Möglichkeiten, Mineralwolleabfälle anhand von vor Ort bestimmbar chemischen Parametern in Stein- und Glaswolle zu unterteilen, damit die Abfälle einem Recyclingprozess zugeführt werden können?

### 3 Material und Methoden

Begonnen wurde mit einer Literaturrecherche, wobei hier hauptsächlich die Bibliothekssuchmaschine „BUGL“ der Montanuniversität Leoben zum Einsatz kam. Weiters wurde auch „Google Scholar“ verwendet. Bei der Literatursuche wurden verschiedenste Suchwörter in deutscher, aber hauptsächlich in englischer Sprache und unterschiedlichen Kombinationen benutzt. Einige Beispiele hierfür sind: *Mineralwollen, Löslichkeit, künstliche mineralische Fasern, man-made, synthetic, vitreous, fiber, fibre, mineral wool, solubility, stone, glass, wool, dissolution* und *corrosion* um nur einige zu nennen. Die Ergebnisse der Literaturrecherche wurden bereits in Kapitel 2 ausführlich besprochen. Im anschließenden experimentellen Teil wurden 7 Mineralwolleproben untersucht. Unter diesen Proben befanden sich Abfallproben, als auch Produktproben beider Mineralwollegruppen. Es wurde ebenfalls eine Probe mit einem Phenol-Formaldehyd-freien Bindemittel analysiert. In Tabelle 6 ist ein Überblick über die ausgewählten Mineralwolleproben tabellarisch dargestellt. Die Produktproben wurden im österreichischen Baustoffhandel erworben. Sie besitzen alle eine Zertifizierung und sind damit freigezeichnet. Die Auswahl der Proben erfolgte aufgrund der unterschiedlichen oxidischen Zusammensetzungen. Diese wurde durch eine RFA im Zuge der in Arbeit befindlichen Dissertation von Theresa Sattler (Betreuerin) durchgeführt. In den nachfolgenden Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die Massengehalte der wichtigsten Oxide der Stein- bzw. Glaswolleproben angeführt.

Tabelle 6: Überblick der untersuchten Mineralwolleproben.

		Proben		
		Bezeichnung	Beschreibung und Zusatzinformationen	Hersteller
Glaswollen	A <sup>1)</sup>	RecyMin 4		
		RecyMin 9		
		RecyMin 26		
	P <sup>2)</sup>	RecyMin 46	freigezeichnet	Climowool
Steinwollen	A <sup>1)</sup>	RecyMin 12	hochdichte SW, weiße Anhaftungen (Putz)	
	P <sup>2)</sup>	RecyMin 36	freigezeichnet, ohne herkömmliches Bindemittel (BM auf Basis Zuckerlösung)	
		RecyMin 41	freigezeichnet, hochdichte SW	Isover

1) A steht für Abfallproben

2) P steht für Produktproben

Zusätzlich wurde im Zuge der erwähnten Dissertation bei allen Proben der Glühverlust (GV, engl. loss-on-ignition, LOI) bestimmt. RM 36 zeigte als einzige Probe einen negativen Glühverlust. Der LOI wurde bei 1025 °C bestimmt, wobei es ab einer Temperatur von 575 °C durch Oxidationsprozesse ( $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ ) zu einer Gewichtszunahme kommen kann, was einen negativen GV zur Folge hat (Smedskjaer et al. 2010). RM 36 hat keinen außergewöhnlichen Eisengehalt, im Vergleich zu den anderen Steinwolleproben. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass die Gewichtsänderung durch solche Oxidationsprozesse größer

ist als durch die in dieser Probe enthaltenen organischen Bestandteile. Daraus kann geschlossen werden, dass RM 36 einen Bindemittelgehalt kleiner 7,3 M-% hat und tatsächlich mit einem anderen Bindemittel hergestellt wurde. Dies ist aus dem Vergleich mit den anderen Steinwolleproben ersichtlich. Yliniemi et al. (2021) zeigte dies auch durch die Bestimmung des GV bei unterschiedlichen Temperaturen. Es kann auch ein deutlicher Unterschied im GV zu den hier angegebenen Werten erkannt werden. Dieser ist vermutlich auf die Gewichtszunahme durch die Oxidationsprozesse zurückzuführen und kann mit der fast doppelten Temperatur bei der Bestimmung des GV begründet werden. Anhand des GV kann man außerdem den höheren Anteil an organischen Bestandteilen bei Glaswollen erkennen (Yliniemi et al. 2021). Wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt, werden Glaswollen im allgemeinen größere Mengen an Bindemittel beigemischt als Steinwollen.

Tabelle 7: Wichtigste Oxidgehalte und andere Parameter der Steinwolleproben in M-%.

	Steinwollen			
		RecyMin 12	RecyMin 36	RecyMin 41
Oxidbezeichnung	SiO <sub>2</sub>	39,68	41,96	54,74
	Na <sub>2</sub> O	2,85	2,24	3,75
	CaO	20,71	18,86	18,52
	MgO	9,24	12,80	6,52
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,83	15,11	1,59
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,19	7,30	9,05
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bdtl <sup>4)</sup>	bdtl <sup>4)</sup>	0,03
	K <sub>2</sub> O	1,83	0,14	0,31
	TiO <sub>2</sub>	1,42	1,70	0,31
Σ	LOI <sup>1)</sup>	4,45	-0,61	4,63
	A&E <sup>2)</sup>	34,75	34,06	29,13
	KI <sup>3)</sup>	11,11	3,85	25,99

1) engl. loss-on-ignition, auf Deutsch Glühverlust (GV) bestimmt bei 1025 °C

2) kumulative Alkali- und Erdalkalimetalloxidgehalte nach CLP VO, s. Formel 1)

3) KI (Kanzergenitätsindex), berechnet nach Formel 2)

4) bdtl - below detection limit (< 0,025)

Zusätzlich sind der kumulative Alkali- und Erdalkalioxidgehalt, sowie der KI berechnet und in den Tabellen angegeben. Anhand der einzelnen Werte ist klar ersichtlich, dass die Möglichkeit der Einstufung, ob kanzerogen oder nicht, mit dem KI nicht zielführend ist. Alle Mineralwolleproben würden ausnahmslos als „wahrscheinlich kanzerogen“ gelten und der Kategorie 1B zugeordnet (früher Kategorie 2), da sie unter einem Wert von 30 liegen - teilweise sogar deutlich. Sprich, die Proben können beim Einatmen kanzerogen wirken. Es ist allerdings bekannt, dass die Produktproben (RecyMin 46, sowie RecyMin 36 und 41) alle ein Freizeichnungskriterium erfüllen. Betrachtet man nun die aufsummierten Alkali- und Erdalkalimetalloxidgehalte (A&E), welche nach der Formel aus der CLP VO (s. Formel 2), berechnet wurden, so kann man wiederum erkennen, dass alle Proben deutlich über den in der CLP VO geforderten 18 M-% liegen. Zusätzlich fällt auf, dass Glaswollen diesbezüglich

generell einen geringeren Wert aufweisen als Steinwollen. Dies lässt sich über die höheren Oxidgehalte von v.a. Ca und Mg erklären.

Tabelle 8: Wichtigste Oxidgehalte der Glaswolleproben und Summengenhalte in M-%.

	Glaswollen				
		RecyMin 4	RecyMin 9	RecyMin 26	RecyMin 46
Oxidbezeichnung	SiO <sub>2</sub>	60,53	57,20	60,58	63,81
	Na <sub>2</sub> O	14,44	13,44	14,03	14,55
	CaO	7,45	9,79	7,71	6,70
	MgO	3,34	3,55	3,07	3,72
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,45	2,77	1,94	0,86
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64	2,71	2,21	1,02
	SO <sub>3</sub>	0,78	2,46	0,53	1,33
	K <sub>2</sub> O	0,85	1,12	1,21	0,32
Σ	LOI <sup>1)</sup>	5,26	6,62	7,37	7,37
	A&E <sup>2)</sup>	26,58	27,15	26,05	25,31
	KI <sup>3)</sup>	24,32	24,33	24,39	24,61

1) engl. loss-on-ignition, auf Deutsch Glühverlust (GV) bestimmt bei 1025 °C

2) kumulative Alkali- und Erdalkalimetalloxidgehalte nach CLP VO, s. Formel 1)

3) KI (Kanzerogenitätsindex) berechnet nach Formel 2)

Das Ternärdiagramm in Abbildung 10 zeigt alle untersuchten Mineralwolleproben anhand ihrer Gehalte an Alkali- & Erdalkalimetalloxiden, der Summe an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und an SiO<sub>2</sub>. In dieser Abbildung ist der Unterschied der Zusammensetzung zwischen Steinwollen (rot, Strichpunkt, als Rauten dargestellt) und Glaswollen (blau, strichliert, als Quadrate dargestellt) klar ersichtlich. Steinwollen besitzen eine deutlich höhere Summe an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Gehalten. Es wurde hier die Summe dieser zwei Oxide gewählt, da der Unterschied dann besonders deutlich sichtbar wird. Normalerweise besitzen Steinwollen einen höheren Gehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jedoch gibt es vereinzelt auch Steinwollen, die einen geringen Aluminiumoxidgehalt, vergleichbar mit dem von Glaswollen, besitzen. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt ist bei Glaswollen deutlich höher als bei Steinwollen, RecyMin 41 bildet hier die Ausnahme. Diese Probe liegt beim SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Bereich zwischen Stein- und Glaswollen, außerdem besitzt sie einen viel geringeren Aluminiumoxidgehalt. Betrachtet man die kumulierten Alkali- und Erdalkaligehalte, so ist der Unterschied zwischen Stein- und Glaswollen nicht mehr ganz so gut ersichtlich. Sie weisen diesbezüglich einen recht ähnlichen Gehalt an summierten Oxiden auf. Aus diesen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung bietet sich daher die Summe der Gehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, als auch der Gehalt an SiO<sub>2</sub>, an, um Materialien mit unbekannter Herkunft, z.B. auf der Baustelle, nach einer Vor-Ort-Analytik zu differenzieren. Zur Beantwortung des Unterpunktes e) der Forschungsfrage würde sich hierfür eine mobile RFA anbieten. Diese Geräte bieten mittlerweile die Möglichkeit ein breites Elementspektrum zu detektieren. Probleme hierbei könnten allerdings die fasrige Oberfläche der Mineralwolleabfälle sein.

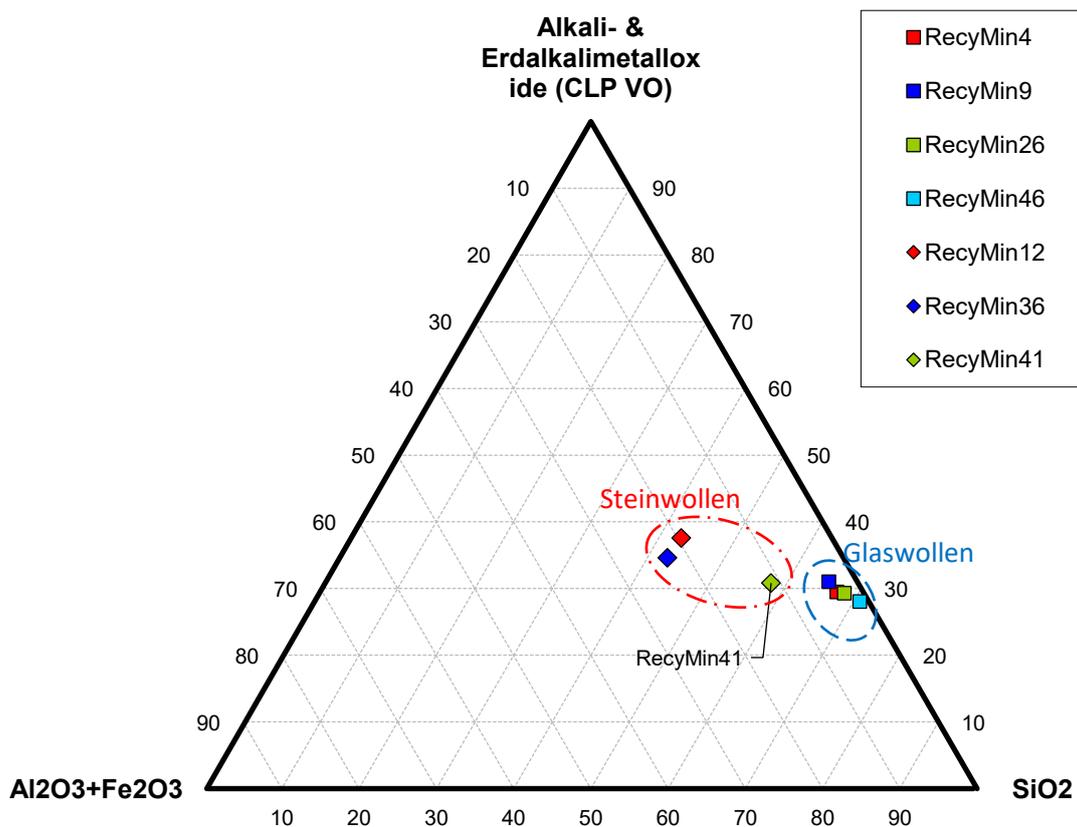


Abbildung 10: Ternärdiagramm sämtlicher Mineralwolleproben, Alkali- & Erdalkalimetalloxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  (erstellt in MS Excel).

Die nachfolgende Abbildung 11 zeigt ein weiteres Ternärdiagramm der untersuchten Mineralwolleproben, wobei hier der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt statt dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt dargestellt ist. Bei Glaswollen liegt der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt eindeutig über dem von Steinwollen, welche einen verschwindend geringen  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Anteil besitzen. Das lässt sich im zweiten Ternärdiagramm sehr gut erkennen, da die Steinwollen ausschließlich auf dem linken Schenkel des Dreiecks (0 M-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) liegen. Damit bildet der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt ebenfalls eine gute Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Stein- und Glaswollen. Man muss allerdings noch erwähnen, dass der Boroxidgehalt bei Glaswolleprodukten generell unter dem von -abfällen liegt. Die Produkte weisen einen Boroxidgehalt von knapp über 1 M-% auf, bei Abfällen hingegen liegt der Gehalt bei über 2,2 M-%. Die Gründe dafür sind vermutlich Verunreinigungen durch andere Baustoffe.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich zusammenfassen, dass der Eisengehalt bei Glaswollen und der Borgehalt bei Steinwollen vernachlässigbar ist. Daher bieten sich v.a. der Eisen- und Boroxidgehalt zur Unterscheidung von Stein- und Glaswollen an, was sich auch mit der Literatur deckt (Yliniemi et al. 2021). Zu erwähnen ist noch, dass die Oxidgehalte in Abbildung 10 & Abbildung 11 auf die jeweiligen drei dargestellten Gehalte normiert (insgesamt 100 M-%) wurden. Aus diesem Grund weichen die tatsächlichen Gehalte von denen in diesen

Abbildungen leicht ab, was allerdings zur Veranschaulichung nicht von Bedeutung ist, da die Verhältnisse übereinstimmen.

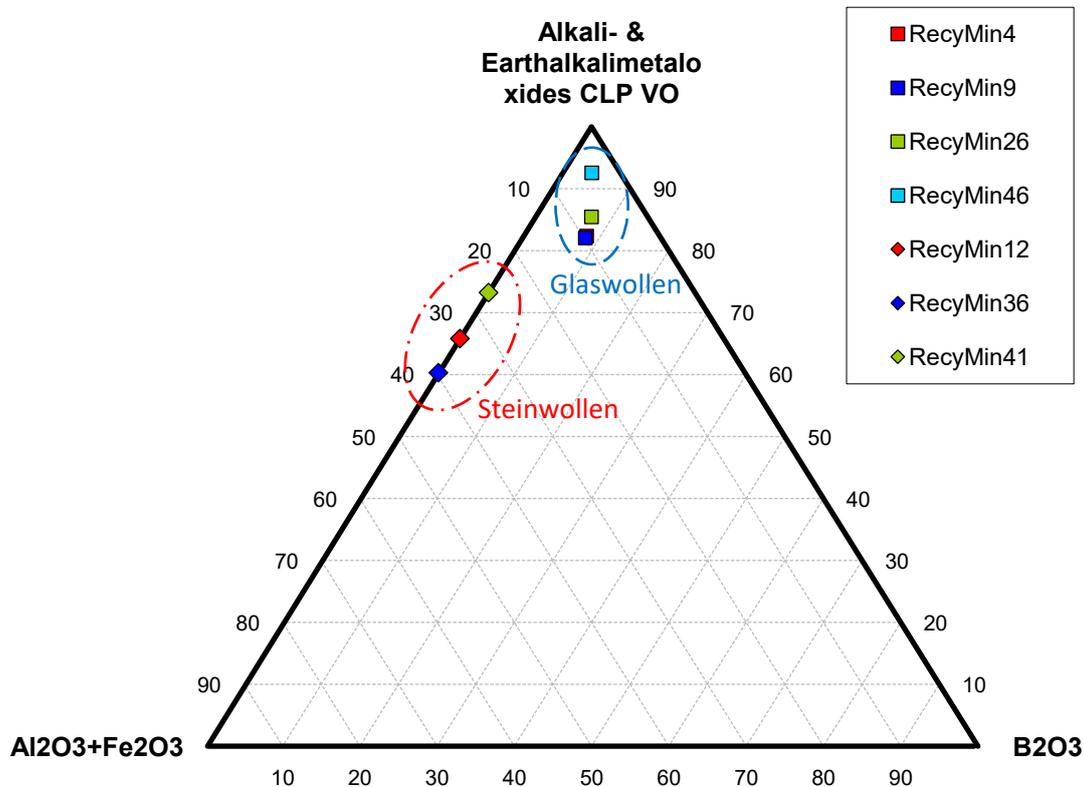


Abbildung 11: Ternärdiagramm sämtlicher Mineralwolleproben, Alkali- & Erdalkalimetalloxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  (erstellt in MS Excel).

### 3.1 Elutionsversuche in Anlehnung an ÖNORM EN 14429

Die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit, speziell der Biolöslichkeit, wurden bereits unter Kapitel 2.3.3 beschrieben. Es wird in der Literatur prinzipiell zwischen statischen und dynamischen Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit unterschieden. Das Vorgehen nach ÖNORM EN 14429 zählt zu den statischen Verfahren, da es sich um ein konstantes Flüssigkeitsvolumen handelt, in dem die Mineralwollen gelöst werden. Die Elutionsversuche wurden im akkreditierten Labor des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Allerdings liegt bei diesen Elutionsversuchen der Fokus auf der Bestimmung der pH-Wert-abhängigen Löslichkeit. Bei den im Grundlagenteil beschriebenen Verfahren geht es hauptsächlich um die Dauer der Auflösung in einem möglichst lungenähnlichen Fluid. Bei diesen Verfahren wird eine Übersättigung der Lösung als Problem erwähnt. Im Falle der Elutionsversuche im Zuge dieser Arbeit versuchte man jedoch Sekundärphasen zu finden, die durch die Übersättigung aus der Lösung ausfallen können. Ein Ziel der Modellierung (s. Kapitel 3.2) war dann die Identifikation solcher Sekundärphasen. Aufgrund einiger Schwierigkeiten bei den 48-Stunden-Eluaten, musste die Durchführung der Versuche teilweise angepasst werden. In der Norm wird eine Zugabe von Säure bzw. Base in drei Schritten vorgeschrieben. In den durchgeführten

Versuchen beschränkte man sich jedoch auf die einmalige Zugabe der Lösungsflüssigkeit. Im Schüttelglas wird zu Beginn des Versuchs eine definierte Menge an Flüssigkeit (Säure bzw. Base und demineralisiertes Wasser) mit der Probe versetzt und es erfolgte nur eine einmalige Messung des pH-Wertes am Ende des Versuchs. Diese Anpassung hat sicher auch zur langwierigen Einstellung der pH-Werte geführt. Es war teilweise sehr zeitintensiv, um die notwendigen Säuren- bzw. Basenkonzentrationen zu ermitteln, die für die Einstellung notwendig waren. Allerdings erschien diese Vorgehensweise für den Zweck der Versuche ausreichend. Wie schon in Kapitel 2.3.3 beschrieben, herrschen in der Lunge v.a. zwei Milieubedingungen vor. Zum einen das annähernd neutrale Milieu des extrazellulären Bereichs mit einem pH-Wert von ca. 7,4 und andererseits das saure Milieu im intrazellulären Bereich des Phagolysosoms. Zur Bestimmung der pH-abhängigen Löslichkeit und zur hydrogeochemischen Modellierung (s. Kapitel 3.2) sind zwei einzelne Werte jedoch zu wenig. Wie in der Norm vorgeschrieben wurden bei jeder Probe acht verschiedene pH-Werte eingestellt. Die pH-Werte waren 2 - 3,5 - 4,5 - 6 - 7,5 - 9 - 10,5 und 12. Die Einstellung der pH-Werte erfolgte auf eine Genauigkeit von  $\pm 0,2$  des jeweiligen pH-Wertes. Der natürliche pH-Wert jeder Probe wurde ebenfalls bestimmt. Dazu wurde die Probe in Reinstwasser 48 h lang gelöst. Der dadurch erhaltene pH-Werte stellt den natürlichen pH-Wert der Probe dar. Somit wurde für jede Probe acht pH-Werte eingestellt und ein natürlicher pH-Wert bestimmt, was pro Laborprobe neun verschiedene pH-Werte ergibt. Das regelmäßige Schütteln während der 48 Stunden wurde durch eine Schüttelapparatur mit einer konstanten Umdrehungsgeschwindigkeit erreicht.



Abbildung 12: Mit den Proben und der Lösung befüllte Schüttelgläser vor dem Einspannen in den Schüttler (Aufnahme vom 19.5.2021).

Zur Probenvorbereitung wurden die Mineralwollen mit einem Eirich-Mischer zerkleinert, wodurch man gleichzeitig eine Homogenisierung erreichte. Das Probenmaterial wurde dabei auf eine ungefähre Stückgröße von 1 bis 1,5 cm gebracht. Die Stückgröße konnte allerdings

nur abgeschätzt werden, da das faserige Material verfilzt war und dadurch keine Siebung durchgeführt werden konnte. Anschließend wurden die Proben in Kunststoffsäcken luftdicht verpackt und aufbewahrt. Das Vorgehen bei den Elutionsversuchen erfolgte bei allen Proben nach den gleichen Schritten. Zu Beginn jedes Elutionsversuchs wurden  $25,0 \pm 0,1$  g der Probe in eine 1000 ml Schüttelflasche aus Glas eingewogen. Die Schüttelflaschen bestehen aus einem Borsilikatglas und sind von der Firma SIMAX. Grundsätzlich geht man in der Literatur davon aus, dass diese Behältnisse eine ausreichende Chemikalienbeständigkeit gegenüber den Lungenlösungen aufweisen (Schaeffer und Langfeld 2014:50). Auf mögliche Fehler diesbezüglich wird in Kapitel 4.3 noch eingegangen. Das Einwiegen erfolgte mit einer Analysewaage. Es wurde eine Kunststoffzange von etwa 30 cm Länge verwendet, um das faserige Probenmaterial in die Schüttelflaschen einzubringen. Durch das sehr große Volumen der trockenen Mineralwolleproben waren die 1000 ml-Flaschen mit 25 g Probe schon zu mehr als zwei Drittel mit Feststoff gefüllt (s. Abbildung 12). Danach wurde mit  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{KOH}$  verschiedener Molaritäten und demineralisiertem Wasser der pH-Wert eingestellt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der gewünschte pH-Werte durch Ausprobieren verschiedener Konzentrationen von Säure- bzw. Basenzugabe eingestellt wurde. Es gestaltete sich teilweise schwierig, die gewünschten pH-Werte nach 48 Stunden zu erreichen. Das Einstellen der acht verschiedenen pH-Werte erforderte daher einiges an Zeit und Geduld, da einige Proben oft mehrmals angesetzt werden mussten, bis man den gewünschten pH-Wert eingestellt hatte. Speziell einige Steinwolleproben pufferten den pH-Wert sehr stark.



Abbildung 13: Elutionsversuche - Mineralwolleproben nach einigen Minuten im Schüttler (Aufnahme vom 19.5.2021).

Weiters ist in der Norm ein L/S-Verhältnis von 10 vorgeschrieben. Bei diesem L/S-Verhältnis traten jedoch erhebliche Probleme auf, da sich die Proben sehr stark mit Wasser vollsaugten und zum Ende der 48 Stunden beinahe keine Flüssigkeit mehr übrig war, die man analysieren konnte. Aus diesem Grund entschied man sich für ein L/S-Verhältnis von 15. Um dieses Fest-

zu-Flüssig-Verhältnis (L/S, engl. liquid/solid) von 15/1 zu erreichen wurden 25 g Probe mit 375 ml verdünnter Säure bzw. Base versetzt.

Tabelle 9: Liste der verwendeten Laborutensilien, Messgeräte und der benötigten Chemikalien.

	Bezeichnung	Fa.	Typ, Zusatz und Fehler
Laborutensilien	Laborwaage	Kern	EMB 6000-1, d=0,1 g; max. 6000 g
	Schüttelgläser	SIMAX	V=1000 ml
	Schüttelapparat	Heidolph	Reax 20, max. 16 U/min
	Bechergläser		80 ml
	Laborzange aus Kunststoff		Länge ca. 30 cm
	Pipette	Socorex	CALIBRA 100-1000 µl
	Spritzenfilter	Rotilabo	Porengröße 0,45 µm; Durchmesser 33 mm
	Spritze	Braun	Injekt Luer Solo 5 ml
Messgeräte	pH-Meter	WTW	Kunststoffelektrode SenTix 41
	Leitfähigkeitsmessung	WTW	COND 315i
	Redox-Potenzialmessung	WTW	SenTix ORP (in Kombination mit pH-Meter)
	ICP-MS	Agilent Technologies GmbH	7500 CE
	IC	Thermo Fisher Scientific	ICS 2000
	ICP-OES	Varian	Vista MPX
Chemikalien	Demineralisiertes Wasser		
	HNO <sub>3</sub>		zum Ansäuern, v.a. c=0,5 M, aber auch teilweise 3 M nötig
	KOH		zum Einstellen der basischen pH-Werte, c=0,5 M

Nach Zugabe der Elutionslösung wurde das Schüttelglas dicht verschlossen und in den Schüttelapparat eingespannt. Die Frequenz wurde auf eine Umdrehungsanzahl von 6 U/Min. eingestellt und die angesetzten Eluate für 48 Stunden durchgehend geschüttelt. Trotz des angepassten L/S-Verhältnisses bildeten sich runde, ballförmige Mineralwolleagglomerate. Sie

entstanden durch das Vollaugen mit Wasser und die Kreisbewegung des Schüttlers (vgl. Abbildung 13). In dieser Aufnahme kann man gut erkennen, dass einige Proben schon nach wenigen Minuten im Schüttler einen Großteil der Lösung aufgesaugt hatten, trotz des angepassten L/S-Verhältnisses.

Am Ende des Elutionsversuchs wurden der Schüttelapparat abgestellt und die Gläser vorsichtig aus der Apparatur genommen. Die Gläser wurden geöffnet und jeweils ein Teil der Eluate, inkl. Feststoffreste in ein 80 ml Becherglas abgeleert. Die Bechergläser ließ man danach für mind. 15 Minuten stehen, um ein ausreichendes Absetzen der Schwebstoffe zu erreichen. Im Anschluss erfolgte die Messung des pH-Wertes. Zusätzlich wurde bei jeder Probe eine Leitfähigkeitsmessung, als auch eine Redox-Potenzialmessung durchgeführt. Außerdem erfolgte während der Elutionsversuche eine Überwachung der Temperatur, da die Löslichkeit abhängig von der Temperatur ist. Diese lag im Mittel bei etwa 23 °C. Nach der Bestimmung dieser Parameter wurde die Eluate für die Messungen im ICP-MS und im Ionenchromatographen vorbereitet. Dazu wurde mit einer Spritze inkl. passendem Filteraufsatz mit einer Porengröße von 0,45 µm ca. 20 ml in ein zylindrisches Kunststoffgefäß mit Verschluss filtriert. Die Filtration erfolgte zwei Mal, einmal für die spätere Messung der Kationen im ICP-MS und einmal für die Bestimmung der Anionen im Ionenchromatographen. Danach wurden die Schüttelgläser gereinigt, zuerst mit normalem Leitungswasser und dann mit demineralisiertem Wasser. Zur Vorbereitung auf die nächsten Proben wurden die Flaschen laut Norm mit HNO<sub>3</sub> und anschließend ein weiteres Mal mit demineralisiertem Wasser gespült. Eine Liste der verwendeten Gerätschaften und Chemikalien ist in Tabelle 9 angeführt.

### 3.2 Hydrogeochemische Modellierung in LeachXS®

Die Importdatei für die Modellierungssoftware LeachXS® verlangte eine Dateneingabe in der Einheit µg/l für die einzelnen Kationen- und Anionenkonzentrationen im Eluat. Da die Messergebnisse des Labors in der Einheit mg/kg Trockensubstanz (TS) übergeben wurden, war eine Umrechnung nötig. Diese erfolgte in Excel über die Rückrechnung mit der genauen Probeneinwaage und der Flüssigkeitszugabe von 375 ml. Es sei darauf hingewiesen, dass der Wassergehalt der jeweiligen Probe bei der Umrechnung nicht miteinbezogen wurde. Der Wassergehalt der einzelnen Mineralwolleproben betrug max. 0,9 M-%. Aus diesem Grund ist der dadurch entstehende Fehler im Vergleich zu anderen Fehlerquellen, wie z.B. Messungenauigkeiten, sehr gering und damit unerheblich. Im Anschluss an die Umrechnung wurden die Daten mittels Importdatei in die Datenbank des Programms LeachXS® übertragen.

Im Anschluss an den Datenimport konnte mit dem Modellieren der einzelnen Proben begonnen werden. Dabei wurde jede Probe prinzipiell nach dem gleichen Schema modelliert. Nach Öffnen des Programmes wurde unter „Advanced Modeling“ > „Equilibrium and Transport Modeling Scenarios...“ > „pH Dependence Leaching Test“ und „Start Modeling“ der Editor geöffnet. Danach musste neben dem Editor die gewünschte Probe aus der Datenbank ausgewählt werden. Zusätzlich musste unter „Model Input“ > „Scenario Components“ > „Lab Test“ > „Chemical“ durch einen Klick auf „LeachXS Editor“ unter „Available Content Options...“

die Option „Take the maximum release in all fractions“ angeklickt und durch einen anschließenden Klick auf „OK“ bestätigt werden. Danach musste die aktuelle Probe ein weiteres Mal hinzugefügt werden, ebenfalls im „LeachXS Editor“. Bei den Proben wurde unter der „Primary Entity“  $\text{PO}_4^{3-}$  die Komponente  $\text{PO}_4$  ausgewählt. Außerdem musste das angepasste L/S-Verhältnis unter „Extra L/S Simulation“ geändert werden. Um die richtigen Messergebnisse auch in den Resultaten mit dem passenden Modell anzuzeigen und zu vergleichen, musste unter „Model Results“ die jeweilige, richtige Probe ausgewählt werden. Nun konnte unter „Run“ > „Interactive Mode“ mit dem Modellieren begonnen werden. Unter „Interactive Mode“ > „Chemistry“ wurden zu Beginn des Modellierens alle Adsorptionsmodelle unter „Adsorptions models“ ausgenommen und damit nicht bei den Modellen berücksichtigt. Der Grund dafür war, dass im Laufe des Modellierungsprozesses bei unterschiedlichen Proben immer wieder ausprobiert wurde, die Adsorptionsmodelle mit einzubeziehen. Das zeigte allerdings keine Auswirkung auf das jeweilige Modell, weshalb man davon ausgeht das sie keinen Mehrwert für das endgültige Modell haben. Je einfacher die Messdaten mit dem Modell beschrieben werden konnten, desto besser. Am Beginn des Modellierungsvorganges wurden alle Spezies im „Interactive Mode“ unter „Reactions“ ausgewählt. Man ging somit von allen Möglichkeiten aus und verfeinerte das Modell immer mehr, bis es am besten zu den Messwerten passte (Top-Down-Prinzip). Man stelle sich eine Pyramide, die auf der Spitze steht, vor. Zu Beginn ist man an der oberen Kante der Pyramide, wo sie den größten Querschnitt besitzt. Dieser steht für das quasi komplizierteste Modell, weil alle möglichen Phasen berücksichtigt werden. Nun arbeitet man sich immer weiter nach unten. Der Querschnitt der Pyramide wird immer kleiner und man nimmt immer mehr weg, um so zum tiefsten Punkt der Pyramide zu kommen. Der tiefste Punkt, die Spitze der Pyramide, repräsentiert das Modell, welches die Messdaten am besten und wiedergibt.

Die Reihenfolge, in welcher man die einzelnen Spezies (Elemente) der Modellierung festlegte, wurde wie folgt bestimmt. Aufgrund der RFA-Analysen der Mineralwolleproben waren die Feststoffkonzentrationen der einzelnen Oxide bekannt. Es wurde mit der Spezies mit dem größten Massengehalt begonnen und mit jener mit dem nächstgeringeren Massengehalt fortgefahren. Ganz gleich ob es sich um eine Stein- oder Glaswolle handelte, der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt war immer am größten und so wurde immer mit dem Modellieren des Siliziums begonnen. War die Modellkurve für den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ausreichend an die Messwerte aus den ICP-MS-Analysen angepasst, so wurde mit der nächsten Spezies fortgefahren. Bei RecyMin 4 wurde z.B. nach dem Silizium Natrium modelliert (s. auch Tabelle 8). Bei Probe RecyMin 36 wurde Calcium als zweites modelliert.

### 3.2.1 Der Modellierungsvorgang erklärt an einem Beispiel

Anhand der Probe RecyMin 4 ist nachfolgend die Entwicklung des Si-Modells durch die Compare-to-Material-Diagramme als auch durch die All-Phases-Diagramme Schritt für Schritt dargestellt. Zu Beginn sind die Diagramme zur genaueren Erläuterung etwas größer abgebildet. Der Einfachheit halber und um Platz in den Diagrammen zu sparen, wird bei den Proben RecyMin mit RM abgekürzt. Zusätzlich werden die Diagramme selbst im Text mit ctm (compare to material) und ap (all phases) abgekürzt. Sämtliche Modelle wurden eigenständig

mit der Modellierungssoftware LeachXS<sup>®</sup> erstellt. Die ctm- und ap-Diagramme exportierte man im Anschluss in Microsoft Excel. So konnten die Diagramme in dieser Arbeit eingefügt und abschließend formatiert werden.

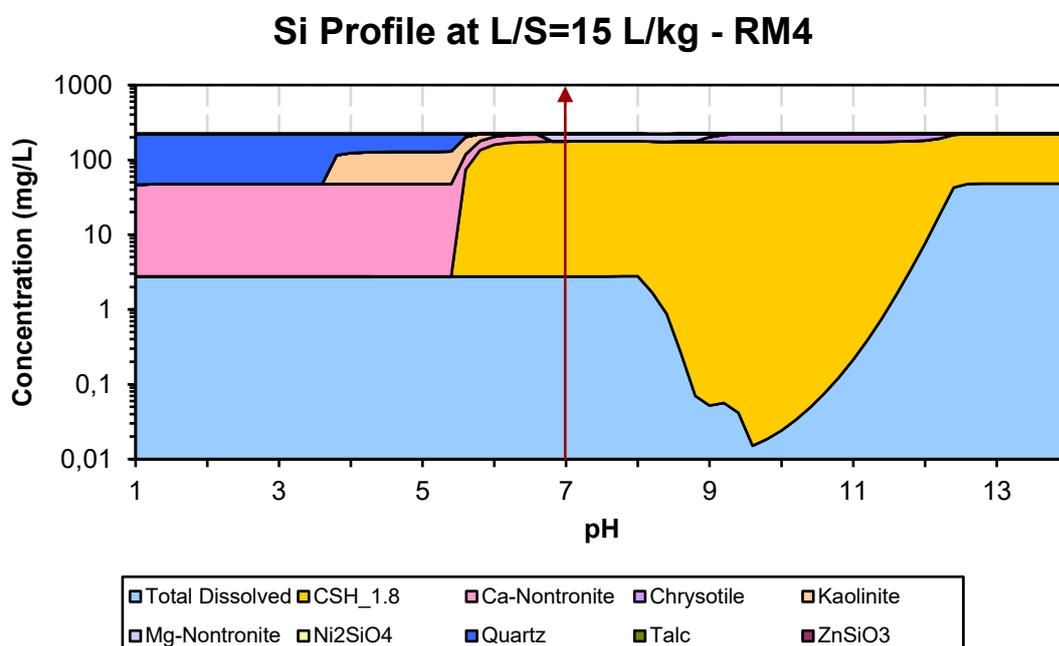
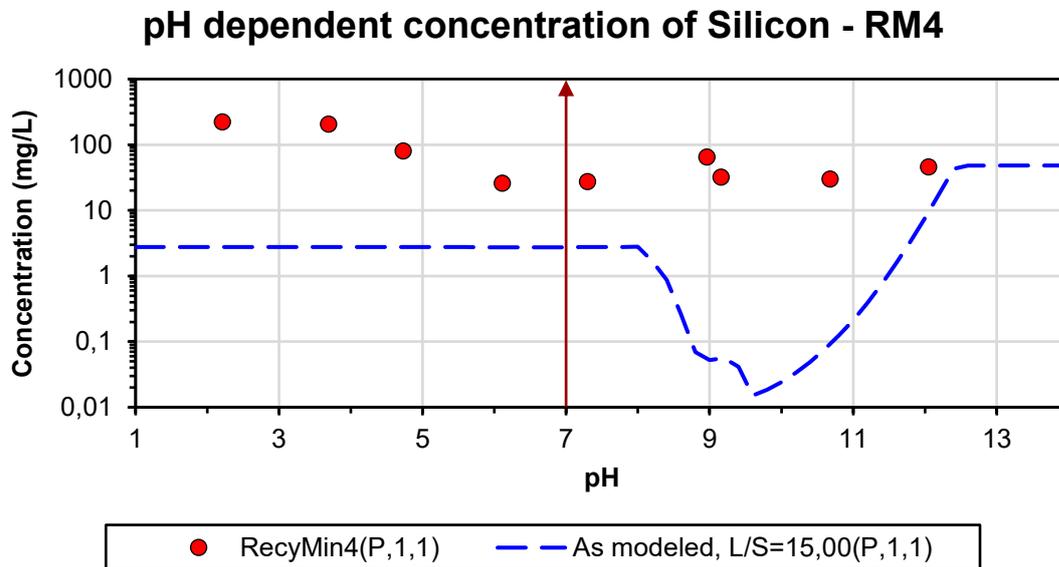


Abbildung 14: Das compared-to-material-Diagramm (oben) und das all-phases-Diagramm (unten) am Beginn des Modellierungsvorganges von Si der Probe RM 4.

Die ctm-Diagramme zeigen einen Vergleich der gemessenen, in das Programm importierten Messdaten (rote Punkte) mit dem von der Software berechneten Modell (blaue strichlierte Linie). Die ap-Diagramme zeigen ebenfalls die vom Programm errechnete

Modellkonzentration im Gleichgewicht, als auch die gebildeten Sekundärphasen. Abbildung 14 zeigt z.B. das Modell für Silizium von RM 4, wie es am Beginn eines Modellierungsvorganges aussieht. Die strichlierte blaue Modelllinie entspricht der Gleichgewichtskonzentration, die die Software errechnet hat. Sie zeigt die Löslichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht in mg/l. Über dieser Linie werden Löslichkeitsprodukte von bestimmten Phasen überschritten und es bilden sich Fällungsprodukte, sogenannte Sekundärphasen. Alles unterhalb dieser Löslichkeitslinie befindet sich vollständig in Lösung.

Im ap-Diagramm derselben Probe ist dieser Bereich hellblau eingefärbt. Die Gleichgewichtskonzentration des Modells bzw. die blau strichlierte Linie des ctm-Diagramms bildet genau den Grenzbereich zwischen dem hellblauen und dem bunten Bereich. Betrachtet man das ap-Diagramm in Abbildung 14 unten und geht bei einem pH-Wert von 7 senkrecht nach oben (dargestellt durch einen dunkelroten, senkrechten Pfeil), bewegt man sich zuerst im hellblauen Bereich, in dem sich alles in Lösung befindet. Ab einer Konzentration von ca. 2,7 mg/l wird laut Modell das Löslichkeitsprodukt der gelb dargestellten CSH-Phase überschritten und es fällt die Sekundärphase CSH\_1.8 aus. Vergleicht man nun die Löslichkeitslinie (blaue strichlierte Modelllinie) mit den Messdaten, so befinden wir uns hier noch deutlich unter den Messwerten. Das Löslichkeitsprodukt wird bei den Messwerten jedoch erst bei einer Siliziumkonzentration von etwa 20 mg/l überschritten, was bedeutet, dass das Modell die Messwerte noch nicht gut wiedergibt. Daher muss das Modell verfeinert werden. Ziel ist es, die Modelllinie möglichst gut an die Messdaten anzupassen, um eine Aussage über mögliche Sekundärphasen treffen zu können. Dies ist im Modellierungsprogramm im sogenannten „Interactive Mode“ möglich. Hierbei können einzelne Sekundärphasen ausgeklammert, sozusagen bewusst nicht berücksichtigt werden, die die jeweilige Spezies betreffen. In diesem Fall wurden im ersten Schritt die Sekundärphase CSH\_1.8 ausgenommen, als auch der im sauren Bereich gelegene Ca-Nontronit. Zusätzlich wurden im gleichen Schritt mehrere CSH-Phasen auf einmal entfernt. Es lassen sich ohne Bedenken mehrere Schritte zusammenzufassen, da diese Spezies meistens sehr ähnliche Löslichkeitsprodukte und Eigenschaften besitzen. Diese weiteren CSH-Phasen würden ansonsten nach dem Entfernen von CSH\_1.8 dahinter zum Vorschein kommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 15 dargestellt. Nach dem Ausklammern der ersten Sekundärphasen, in diesem Fall waren das die CSH-Phasen und der Ca-Nontronit, ist die Annäherung des Modells an die Messdaten bereits sichtbar. Besonders im Bereich um pH 10, wo zuvor noch ein Zacken nach unten zu sehen war, ist nun eine Rundung erkennbar. Allerdings kommen unter den CSH-Phasen einige andere Sekundärphasen zum Vorschein.

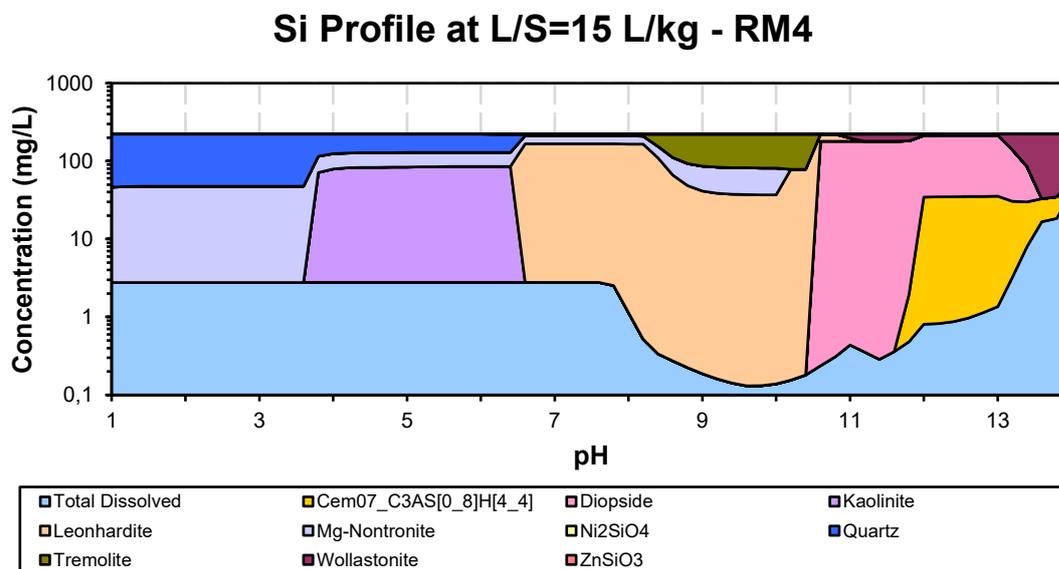
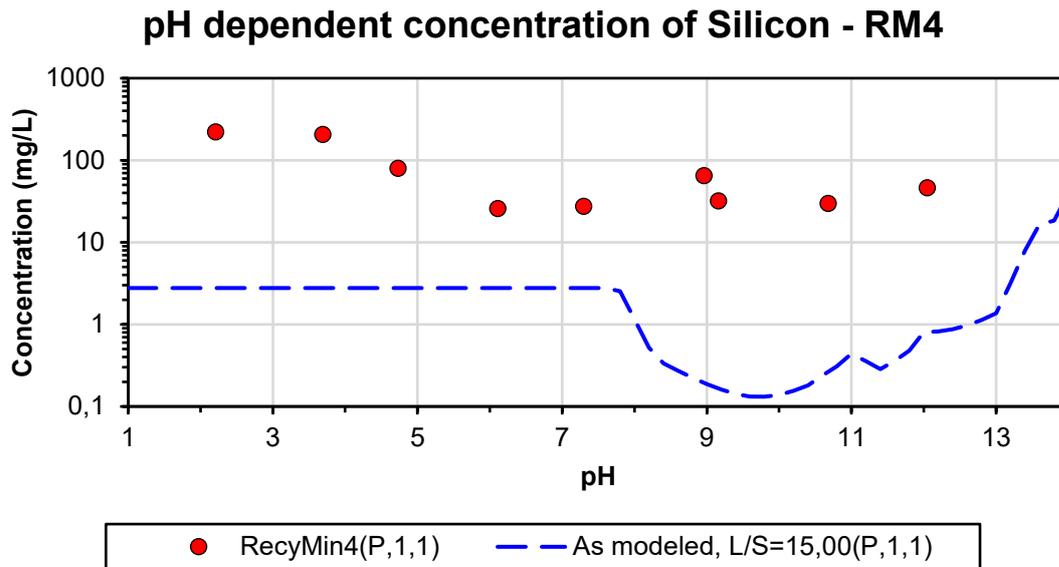


Abbildung 15: Das ctm- und ap-Diagramm in Folge der ersten Anpassungen des Modells.

In Abbildung 15 unten kann man besonders die Phasen Leonhardit, Diopsid und eine Zementphase „Cem07\_C3AS...“ ausmachen. Außerdem zeigen sich der Mg-Nontronit und der Kaolinit unter dem entfernten Ca-Nontronit. Wie auch schon im Schritt zuvor wurden diese darunter liegenden Phasen entfernt, um das Modell weiter zu verbessern. Die dabei entstehenden ctm- und ap-Diagramme sind in Abbildung 16 gezeigt.

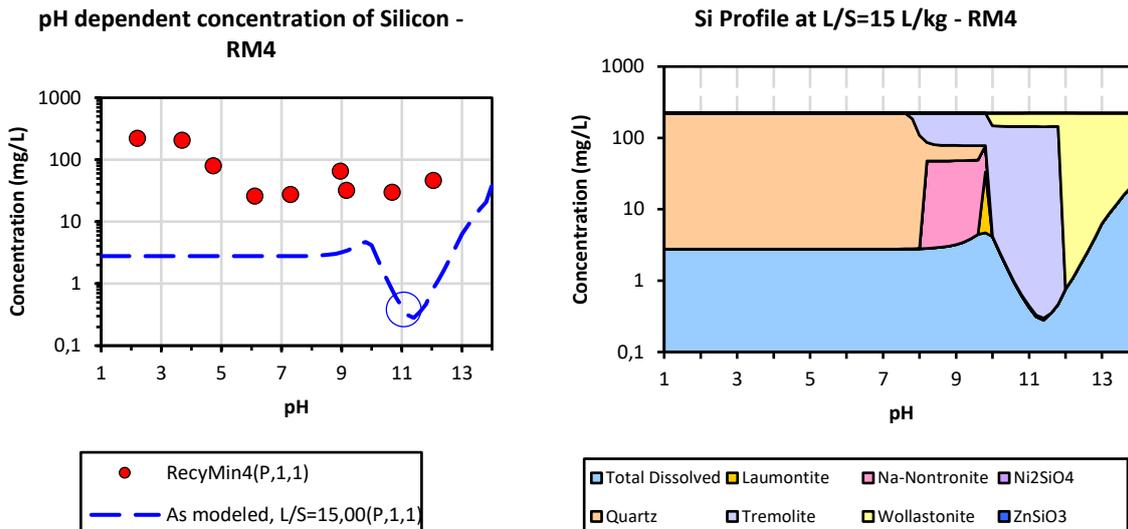
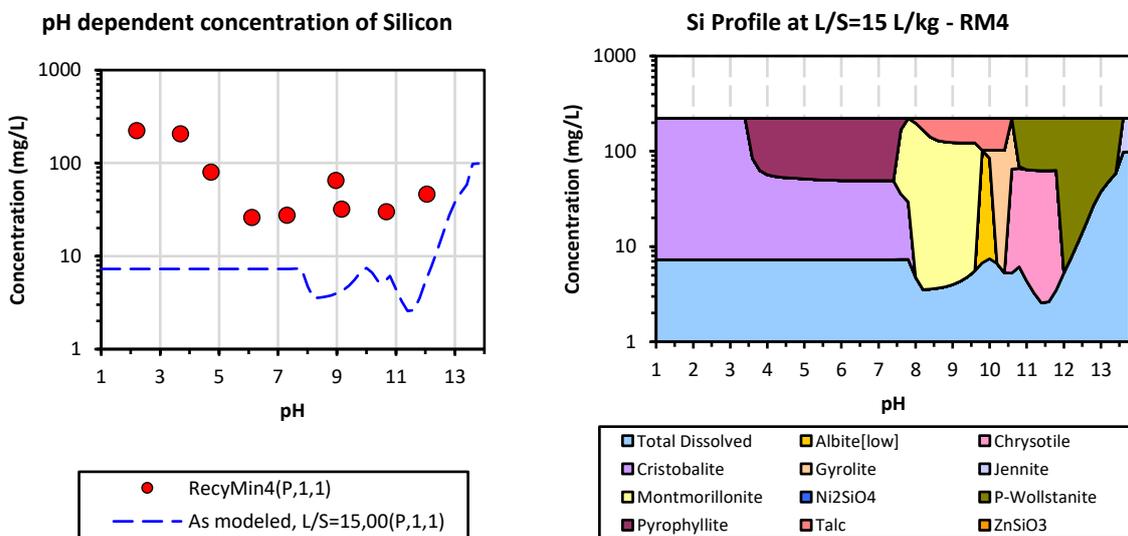


Abbildung 16: Das ctm- und ap-Diagramm nach der zweiten Modellanpassung.

Nachdem nun die anfänglichen Schritte dargestellt wurden, sind in Abbildung 17 weiteren drei Schritte des Modellierungsvorganges dargestellt.



Fortsetzung der Abbildung auf der nächsten Seite.

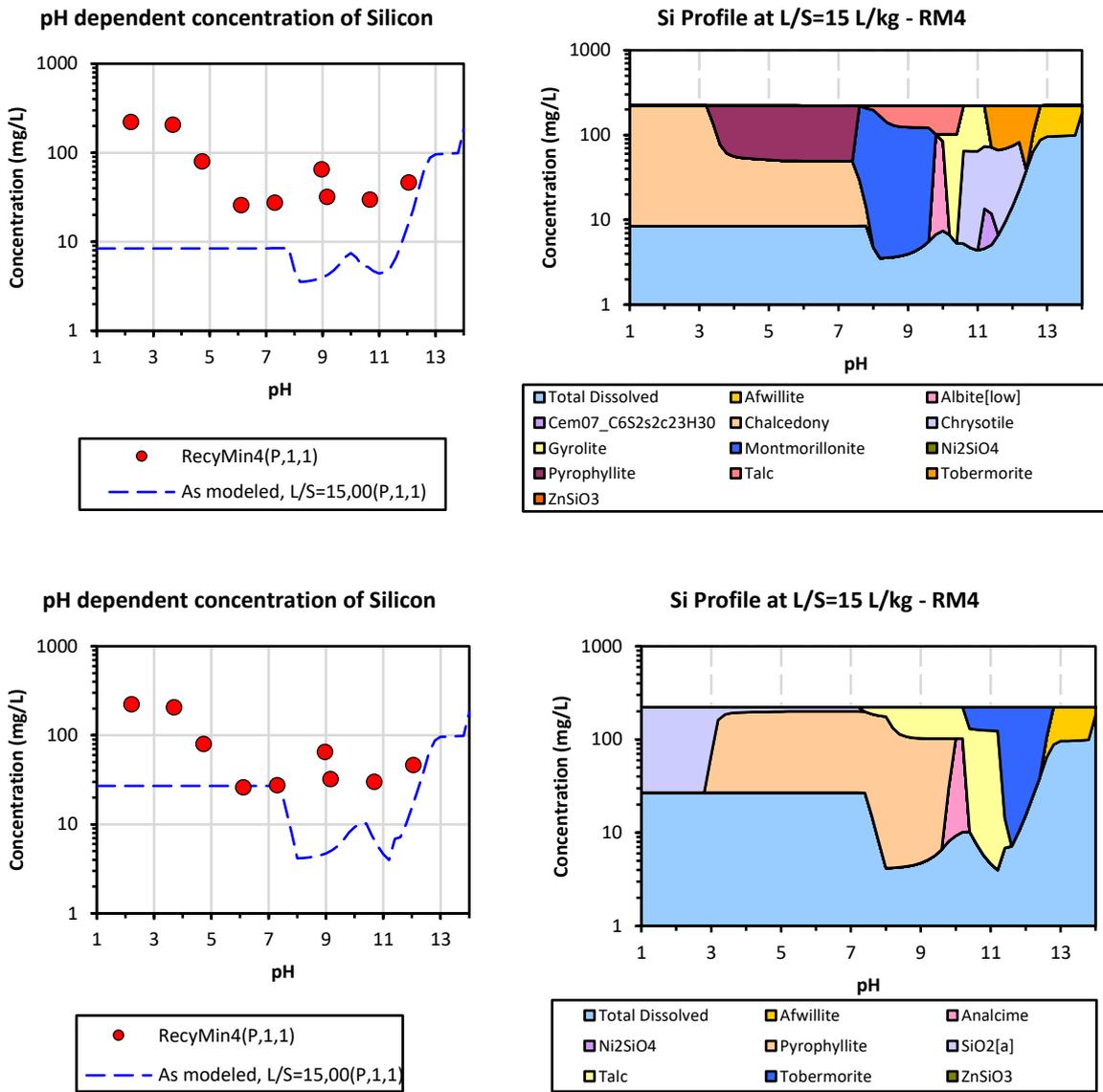


Abbildung 17: Die ctm- und ap-Diagramme nach weiteren Schritt im Modellierungsvorgangs.

Es sei darauf hingewiesen, dass die abgebildeten vertikalen Achsenabschnitte an die sich verändernden Diagramme angepasst wurden, um die Modelle möglichst groß darzustellen. Zu erwähnen ist außerdem, dass es nach dem Entfernen von Wollastonit (s. Abbildung 17 oben) zu einem Berechnungsfehler seitens des Programms kam, dessen Grund, trotz Rücksprache mit den Entwicklern nicht geklärt werden konnte. Solche Ausgabefehler traten während des Modellierens selten, aber doch immer wieder in Randbereichen (v.a. nahe pH 14) auf. Erkennbar wird dieser Fehler, wenn man sich das ap-Diagramm in Abbildung 17 rechts oben ansieht. Bei genauerem Hinsehen stellt das Diagramm nicht alle pH-Werte bis ganz zum äußeren Rand dar, sondern stoppt bei einem pH-Wert von etwa 13,7. Zur besseren Veranschaulichung sind hier auch an der horizontalen Achse zusätzlich die Teilstriche eingefügt. Der letzte Teilstrich von pH 14 ist nicht mehr zu sehen. Die Ausgabe dieses Berechnungsproblems ließ sich jedoch durch das Entfernen von p-Wollastonit und Jennit beheben. Danach konnte das Programm wieder eine fehlerfreie Berechnung der

Sekundärphasen durchführen. In sämtlichen anderen Fällen konnte dieser Fehler durch Entfernen von weiteren Phasen in diesem Bereich behoben werden, sodass die ausgegebenen Modelle vollständig berechnet werden konnten. In den folgenden Modellierungsschritten bei RM 4 konnte durch das weitere Ausschließen von Sekundärphasen das Modell immer mehr an die Messdaten angenähert werden. In Abbildung 17 unten kann man erkennen, dass das Modell im Bereich von pH 6 bis 8 mittlerweile direkt auf 2 Messpunkten liegt. Damit stimmt das Modell in diesem pH-Bereich schon sehr gut mit den Messdaten überein.

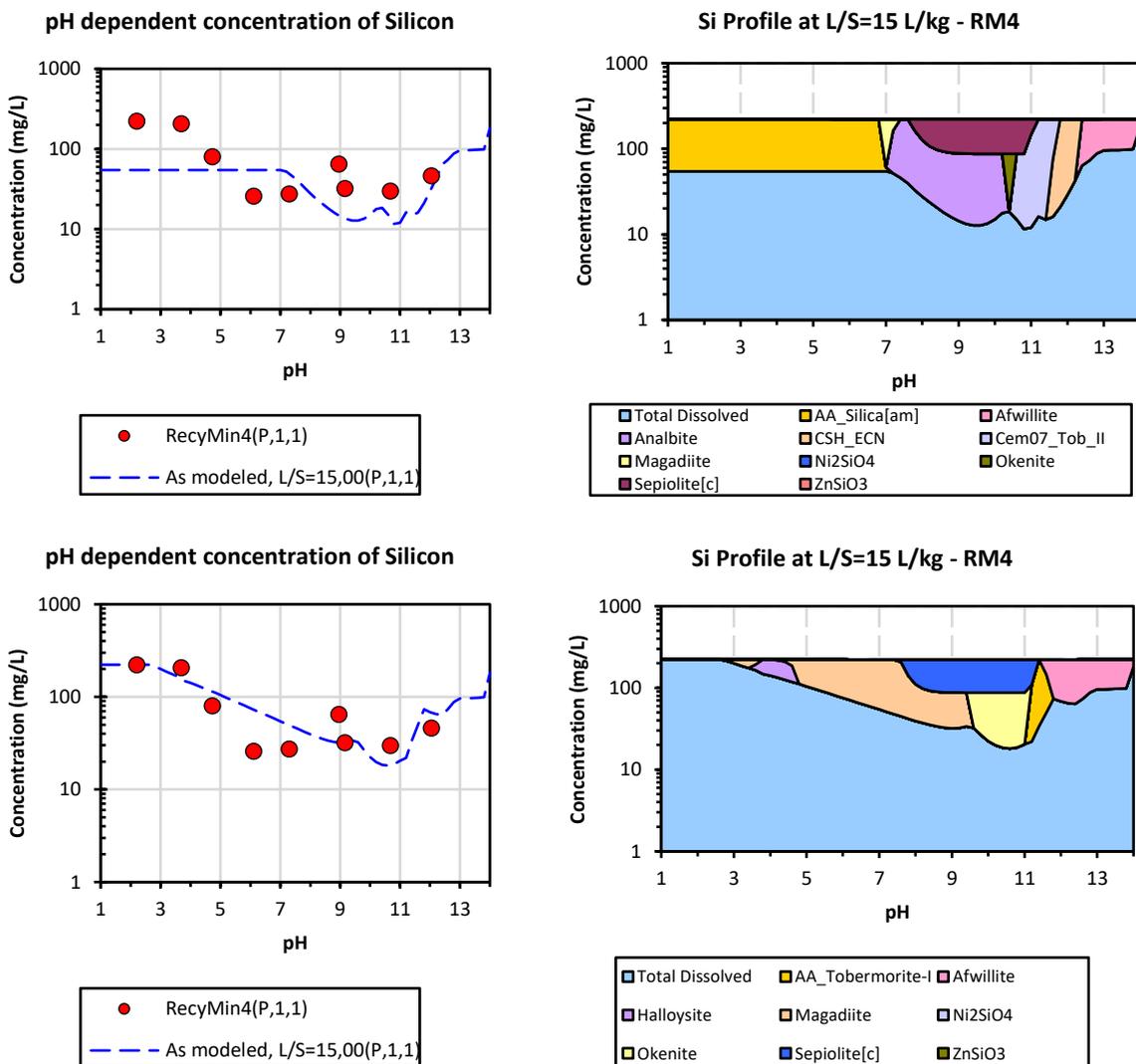


Abbildung 18: Die ctm- und ap-Diagramme am Ende der Modellierung von Si der Probe RM 4.

Abbildung 18 oben zeigt das Modell aus Abbildung 17 unten nach einem weiteren Schritt. Nach dem Ausstreichen der Phasen Pyrophyllit und SiO<sub>2</sub>[a] zeigte sich darunter noch eine weitere Phase, AA\_Silica[am]. Allerdings lag deren Löslichkeitsprodukt schon über den Messwerten. Hier sieht man, dass es oft auch nötig war einen Kompromiss einzugehen. Eine

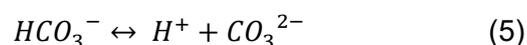
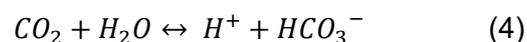
Übereinstimmung zu 100 % von Messdaten und Modell ist nicht möglich. In diesem Fall war es nötig das Modell noch im Bereich von pH 1 bis 5 und pH 9 bis 11 anzupassen.

In Abbildung 18 unten sind die ctm- und ap-Diagramm der fertig modellierten Spezies Silizium von Probe RM 4 dargestellt. Das fertige Modell besitzt eine max. Abweichung von etwas mehr als einer halben Zehnerpotenz (ca. bei Messpunkt pH 6) im Vergleich zu den Messdaten, was eine gute Übereinstimmung des Modells mit den Messwerten bedeutet. Es sei angemerkt, dass zwischen den Diagrammen oben und unten in Abbildung 18 mehrere Schritte liegen. Die Darstellung jedes einzelnen Modellierungsschrittes erscheint an dieser Stelle allerdings nicht mehr notwendig.

Anschließend an das Silizium war die Spezies Natrium an der Reihe, da Na<sub>2</sub>O das Oxid mit dem zweithöchsten Massenanteil war (vgl. Tabelle 8). Danach wurden die Spezies Calcium, Magnesium, Bor und Aluminium in dieser Reihenfolge modelliert. Damit hätte man alle Oxide mit einem Massenanteil größer 1 M-% im Modell erfasst. Am Beispiel der Probe RM 9 war die Reihenfolge, nach der modelliert wurde, die Gleiche (vgl. Tabelle 8). Allerdings lagen Sulfit und Kaliumoxid zusätzlich über 1 M-%. Da jedoch keine analytische Bestimmung des Kaliums vorgenommen wurde, konnte diese Spezies auch nicht modelliert werden. Der Grund dafür war, dass KOH verwendet wurde, um die basischen pH-Werte einzustellen. Das führt zu einer starken Verfälschung der Kaliumkonzentrationen in der Lösung und macht die Bestimmung sinnlos. Im Falle des Sulfits war es so, dass das Programm LeachXS<sup>®</sup> nur die Modellierung von Sulfat (SO<sub>4</sub>) ermöglichte. Da das Sulfit nur zu einem geringen Anteil in den Mineralwollen enthalten war, würde an seiner Stelle das Sulfat modelliert. Bei Glaswolleprodukten liegt der max. Sulfitgehalt bei etwas über 1 M-%. Abfälle weisen einen minimal höheren Schwefelgehalt auf, wobei dieser am ehesten durch Verunreinigungen, wie z.B. Putz- oder Gipsresten (s. Abbildung 9), zu Stande kommt. Bei den untersuchten Steinwollen übersteigt der Sulfitgehalt die 1 M-% Marke nicht.

### 3.2.2 Anpassen der CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration

Ein weiterer Aspekt bei der Modellierung war die verfügbare Konzentration an Kohlenstoff bzw. CO<sub>2</sub>. Nachdem alle Spezies größer 1 M-% modelliert waren, wurde die CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration angepasst. Da das gelöste CO<sub>2</sub> im Wasser zu verschiedenen Formen der Kohlensäure reagiert, welche dann u.a. mit Calcium in Wechselwirkung treten, betrifft die Änderung v.a. Calcium. Die Kohlensäurebildung findet in zwei Dissoziationsstufen statt (s. Formel 4 & 5). Bei niedrigem pH-Wert, wenn viel H<sup>+</sup> vorhanden ist, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des CO<sub>2</sub> und es wird mehr davon gebildet. Findet eine Erhöhung des pH-Wertes statt, bildet sich mehr HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und mehr CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Diese beiden Spezies treten dann mit Calcium in Wechselwirkung.



Diese Tatsache kann man auch in Abbildung 19 links an den Messwerten erkennen. Je basischer die Lösung, desto eher bilden sich Sekundärphasen des Calciums und es sinkt dadurch die Gleichgewichtskonzentration des Calciums. Bei der Modellierung des Calciums war es oft so, dass das Modell über den Messdaten lag, wie in Abbildung 19 beispielhaft dargestellt. Bei den Proben (rote Messpunkte) war somit mehr Kohlenstoff verfügbar als im Modell angenommen. Dies galt es durch Anpassen der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Inputkonzentration zu verbessern. Die Änderung erfolgte im LeachXS® unter „Modell Input“ > „Scenario Components“ > „Lab Test“ > „Chemical“ durch einen Klick auf „LeachXS Editor“. Hier konnte dann die gewünschte  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration in mg/kg eingetragen werden.

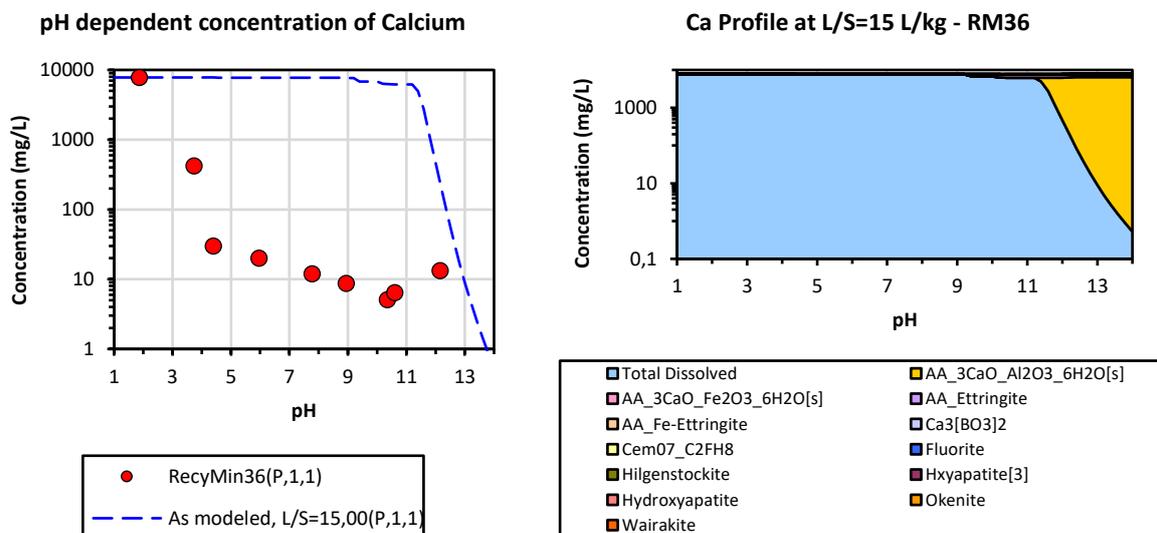


Abbildung 19: Ca-Modell der Probe RM 36 bei einer  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration von 500 mg/kg TS.

Um das Calciummodell besser an die Messdaten anzunähern, wurde die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration variiert. In Abbildung 20 sind Ca-Modelle bei unterschiedlichen Konzentrationen von 20.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS (oben), 40.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS (Mitte) und 400.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS (unten) abgebildet. Im Vergleich zu 500 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS (vgl. Abbildung 19) kann man bei einem Wert von 20.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS keine Veränderung erkennen. Bei dem doppelten Wert zeigen sich leichte Veränderungen im Modell, allerdings führen diese zu keiner wirklichen Verbesserung. Somit wurde versucht das Modell durch eine Erhöhung auf 400.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS, zumindest theoretisch, noch weiter zu verbessern. Dabei zeigte das Modell eine eindeutige Veränderung und es konnte dadurch v.a. der basische Bereich beeinflusst werden. Das Modell passt trotzdem noch immer schlecht zu den gemessenen Werten. Außerdem ist ein so hoher  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gehalt unrealistisch. Warum das so ist, wird nach der eingefügten Abbildung erläutert.

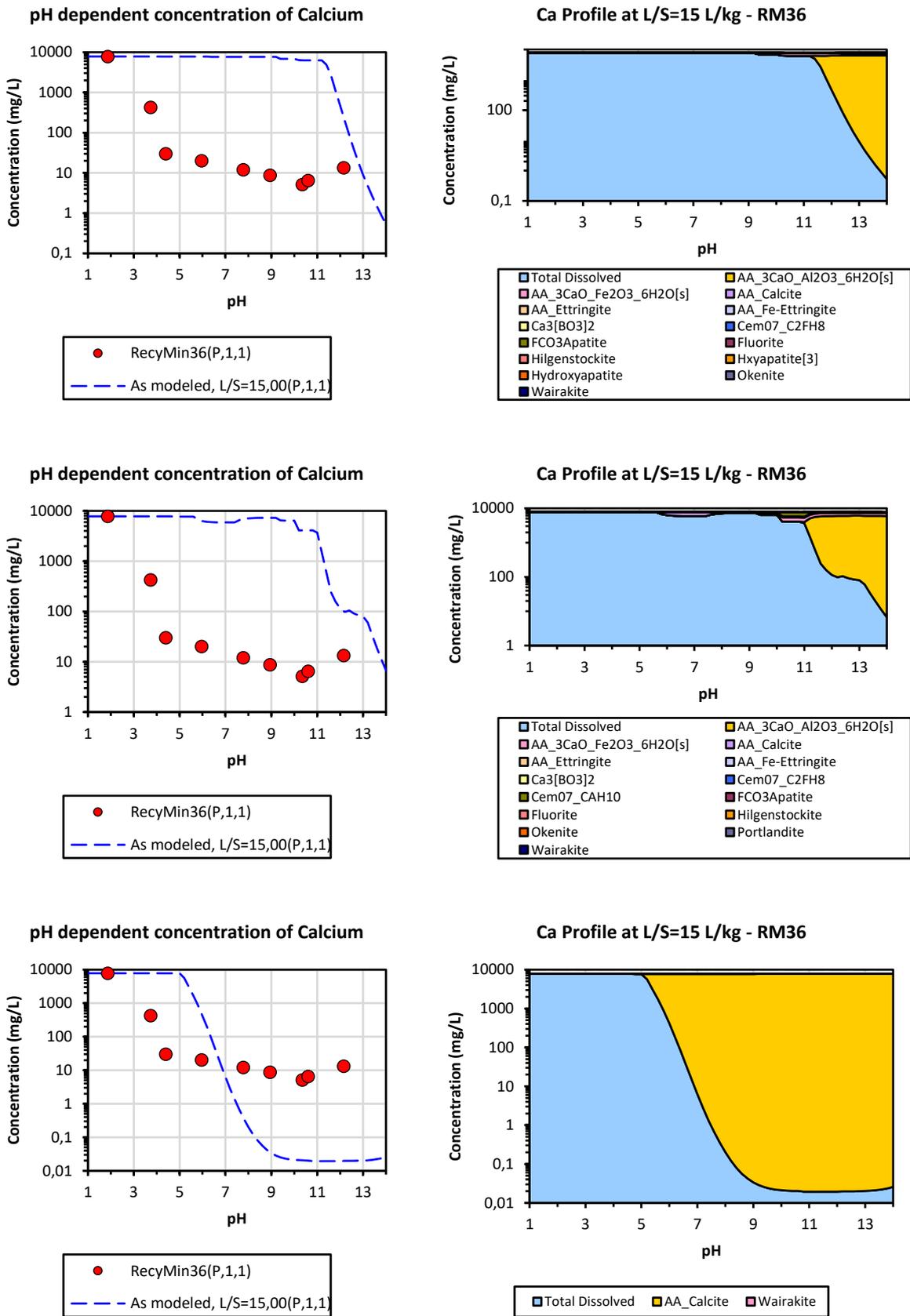


Abbildung 20: Ca-Modell der Probe RM 36 bei CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration von 20.000 mg/kg TS (oben), 40.000 mg/kg TS (Mitte) und 400.000 mg/kg TS (unten).

Grundsätzlich beinhalten Mineralwollefasern selbst keinen Kohlenstoff. Den größten Kohlenstoffanteil der Mineralwollen bildet das Bindemittel, welches den Mineralwollen bei der Produktion zu seiner handelsüblichen Form verhilft. Wie bereits unter Kapitel 2.2 beschrieben, beinhalten Mineralwollen einen Bindemittelgehalt von max. 4 M-%, nur vereinzelte Quellen sprechen von einem Bindemittelgehalt von bis zu 10 M-% (Hjelmgaard et al. 2018). Aus einer Elementaranalyse von Mineralwollen, die im Zuge einer Bachelorarbeit durchgeführt wurde, geht hervor, dass der Kohlenstoffgehalt von Steinwollen bei etwa 2,8 M-% und bei Glaswollen bei etwa 3,5 M-% liegt. Es wurden auch Abfallproben untersucht, allerdings ist hierbei davon auszugehen, dass der höhere Kohlenstoffgehalt durch diverse Verunreinigung verursacht wird (Sampl 2019:21). Man muss bedenken, dass der Kohlenstoff, der in der Lösung reagiert, nicht über dem Inhalt des ursprünglichen Feststoffs liegen kann. Es steht max. nur so viel zur Verfügung, wie in der Mineralwolle ursprünglich enthalten war und selbst dann müsste sich der Kohlenstoff vollständig aus dem Feststoff lösen. Angenommen die Probe enthält einen Kohlenstoffgehalt von 3 M-% würde das einer theoretisch möglichen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration von 30.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS entsprechen. Da es sich bei RM 36 um eine Steinwolleprobe handelt, ist davon auszugehen, dass der Kohlenstoffgehalt 3 M-% nicht übersteigt. Eine  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration von 40.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS ist aber schon höher als der ursprüngliche Kohlenstoffinhalt. Die Probe RM 36 wurde zusätzlich mit einem phenolfreien, auf einer Zuckerlösung basierendem Bindemittel hergestellt. Würde man einen theoretischen Kohlenstoffgehalt von 10 M-% annehmen, würde das einer max. Inputkonzentration von 100.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS entsprechen. Eine Konzentration von 400.000 mg  $\text{CO}_3^{2-}$ /kg TS erscheint damit noch unrealistischer. Das Modell kann somit nicht der Wirklichkeit entsprechen. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde somit nie erreicht. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen:

1. Die Löslichkeit der Glasphase, aus denen die Mineralwollefasern bestehen, ist geringer als die Löslichkeit der in der Datenbank enthaltenen kristallinen und amorphen Phasen, oder
2. der Prozess der Auflösung bzw. der Einstellung eines Gleichgewichts dauert länger als 48 Stunden und ist somit langsamer als in den Elutionsversuchen angenommen wurde.

Durch Ausprobieren wurden die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration der Modelle der einzelnen Spezies variiert und man entschied sich im Zuge dessen für jene Konzentration, bei der v.a. das Calciummodell mit den Messdaten am besten übereinstimmte. Neben dem Calciummodell wurden aber auch die anderen Spezies bei der Bewertung miteinbezogen, da die unterschiedlichen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration auch auf sie Einfluss hatte. In Tabelle 10 sind nun jene Konzentrationen der jeweiligen Probe angeführt, bei welcher das zugehörige Modell am besten mit den gemessenen Löslichkeitswerten im Gleichgewicht übereinstimmten.

Tabelle 10: Schlussendlich eingestellte  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentrationen der modellierten Mineralwolleproben.

<b>Finale <math>\text{CO}_3^{2-}</math>-Konzentration der Stein- und Glaswollen in mg/kg TS</b>			
Glaswollen			
RecyMin 4	RecyMin 9	RecyMin 26	RecyMin 46
10.000	500	1500	500
Steinwollen			
RecyMin 12	RecyMin 36		RecyMin 41
20.000	20.000		500

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Proben anhand ihrer wichtigsten Bestandteile verglichen und die Ergebnisse diskutiert. Dabei sind besonders die in der Lunge vorherrschenden pH- Milieus von Bedeutung, welche bereits mehrmals angesprochen wurden. Hierfür ist als Wiederholung der extrazelluläre Bereich mit einem pH-Wert von 7,4 und das intrazelluläre Milieu der Makrophagen von 4,5 zu nennen. Die gemessenen pH-Werte sollten laut Norm in einem Bereich von  $\text{pH} \pm 0,2$ . Da sich, wie bereits beschrieben, das Einstellen der pH-Werte teilweise schwierig gestaltete, liegen die pH-Werte manchmal in einem Bereich etwas größeren Unsicherheitsbereich von  $\text{pH} \pm 0,3$ . Damit liegt die abgelesene Löslichkeit im annähernd neutralen Milieu in einem Bereich von  $4,20 < \text{pH} < 4,80$  und im sauren Bereich zwischen  $7,10 < \text{pH} < 7,70$ . Aus diesem Grund kann es vorkommen, dass die Löslichkeit des Si einer Probe bei 4,25 abgelesen wurde und die nächste Probe bei 4,75. Das lässt folglich einen gewissen Bereich für Fehler, wenn die Proben dann miteinander verglichen werden. Es wird daher auch zusätzlich der Trend der Löslichkeit über den gesamte pH- Bereich betrachtet. Eine weitere Fehlerquelle könnte die Temperatur darstellen. Da sich die Versuche nicht alle an einem Tag durchführen ließen, variierte die Raumtemperatur des Labors. Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, lag die mittlere Temperatur bei ca. 23 °C.

Über alle Proben gesehen bleibt zu sagen, dass keine aufgrund ihres errechneten KI als ungefährliche einzustufen ist. Würde man sogar nur den KI betrachten, so müssten sämtliche Proben der alten *Kat. 3 (kann vermutlich Krebs erzeugen)* oder *Kat. 2 (kann Krebs erzeugen)* zugeordnet werden. Da jedoch der KI nicht mehr als alleiniges Kriterium zur Beurteilung des Gefahrenpotentials herangezogen wird, sind die Proben nicht automatisch als gefährlich zu klassifizieren. Ganz im Gegenteil sind sogar alle Produktproben (Steinwollen RM 36 & 41, bzw. Glaswolle RM 46) freigezeichnet, da sie jeweils das RAL-Gütezeichen und das EUCEB-Zertifikat besitzen. Bei den Abfallproben (Steinwolle RM 12 bzw. Glaswollen RM 4, 9 & 26) kann im Vorfeld keine Aussage über die Gefährlichkeit getroffen werden. Anhand der oxidischen Zusammensetzung lassen sich nur Vermutungen aufstellen. Mit den hier gewonnenen Ergebnissen wird versucht eine Klassifizierung in gefährlich oder nicht gefährlich vorzunehmen. Bei den Abfallproben ist außerdem zu erwähnen, dass eine Bewertung anhand des Oxidgehaltes schwierig sein kann, da man nicht genau weiß, inwieweit die Verunreinigungen die Gehalte verfälschen. Zwar wurde bei der Probenvorbereitung darauf geachtet, jene Teile mit sichtbaren Verunreinigungen zu meiden, allerdings kann eine Verunreinigung nie zur Gänze ausgeschlossen werden, v.a. nicht bei Abfällen. Bei einigen Proben waren z.B. sichtbare Putzanhaftungen zu erkennen. Aus diesem Grund hat der Vergleich der Oxidgehalte aus Abfällen mit jenen von Produkten mit Vorsicht zu erfolgen. Allgemein können Fehler ihren Ursprung im Grunde bei allen Durchführungsschritten der Laborversuche haben. Beispiele dafür sind die einzelnen Schritte bei der Analyse, aber auch Fehler beim Umrechnen oder beim Übertragen.

### 4.1 Vergleich der Proben anhand der Löslichkeit von Silizium

Wie bereits erwähnt besitzen die hier untersuchten Glaswollen, sowohl Produkte als auch Abfälle, einen hohen Siliziumoxidgehalt, höher als jener der Steinwollen. Aufgrund dessen lassen sich die zwei Arten der Mineralwollen gut voneinander unterscheiden. In Tabelle 11 sind die Siliziumoxidanteile ein weiteres Mal angeführt, damit ein besserer Überblick möglich ist. Nachfolgend werden die Auswirkungen der Zusammensetzung der einzelnen Proben auf deren Löslichkeit diskutiert. Da Mineralwollen generell einen hohen Siliziumoxidanteil besitzen, kann die Löslichkeit des Siliziums stellvertretend für die Auflösung der Glasstruktur gesehen werden, wie das bereits auch in der Literatur erfolgte (Sebastian et al. 2002). Eine hohe Löslichkeit von Silizium impliziert somit auch eine größere Auflösung der Glasstruktur.

Tabelle 11: Siliziumdioxidgehalt der untersuchten Mineralwolleproben.

Siliziumdioxidgehalte der Stein- und Glaswollen in M-%			
Glaswollen			
RecyMin 4	RecyMin 9	RecyMin 26	RecyMin 46
60,53	57,20	60,58	63,81
Steinwollen			
RecyMin 12	RecyMin 36	RecyMin 41	
39,68	41,96	54,74	

In Abbildung 21 sind zur Veranschaulichung die zwei pH-Werte jeweils mit dunkelroten Pfeilen in das ctm- und das ap-Diagramm eingetragen, um zu zeigen, wie die Ergebnisse bei Löslichkeit und Sekundärphasen zustande kommen und ausgelesen werden.

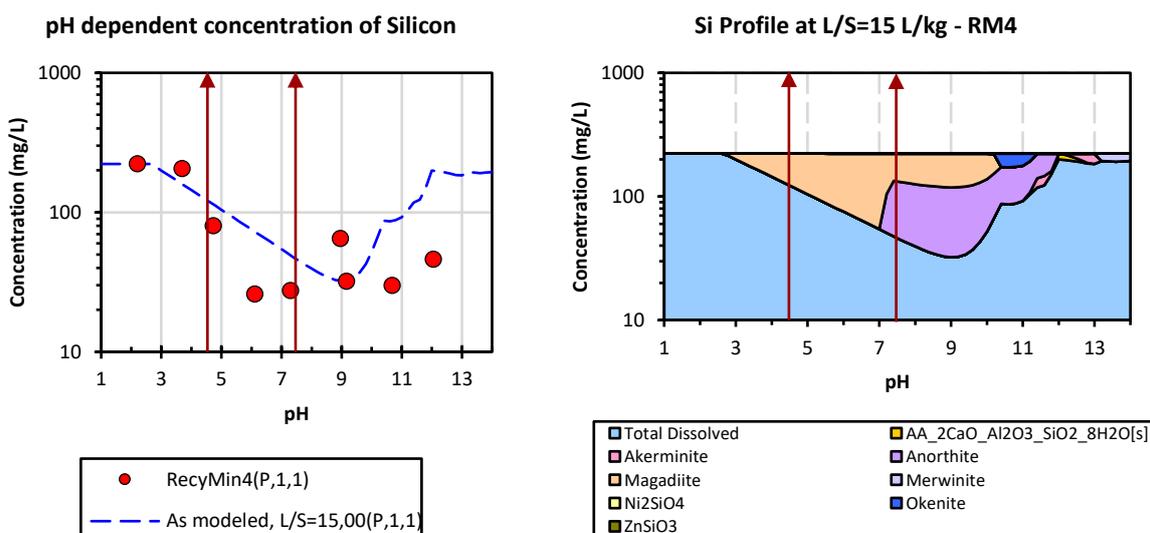


Abbildung 21: ctm- und ap-Diagramm des Siliziums für Probe RM 4.

Wie oberhalb beschrieben wurden bei Probe RM 4 die Löslichkeitswerte des ctm-Diagramms genommen, die von diesen dunkelroten Pfeilen gestreift werden. Es ist jedoch immer die Rede vom annähernd neutralen bzw. vom sauren Lungenmilieu. Die exakten pH-Werte sind an dieser Stelle nur einmal beispielhaft angegeben. Die Löslichkeit des Siliziums bei Probe RM 4 ist im Sauren höher als im Basischen. Im Inneren der Makrophagen liegt die Löslichkeit somit bei etwa 80 mg/l (exakter pH = 4,73). Der zweitniedrigste Wert liegt bei etwa 25 mg/l im neutralen Bereich des Lungenfluids (exakter pH = 7,30). In derselben Abbildung ist das Modell für Siliziums dargestellt. Im ap-Diagramm zeigt sich, dass im sauren Bereich der Lunge die Sekundärphase Magadiit, ein wasserhaltiges Natriumschichtsilikat, ausfällt. Im neutralen Lungenfluid zeigt das Modell das Ausfällen von Magadiit, als auch der Sekundärphase Anorthit, ein calciumhaltiges Silikat, an.

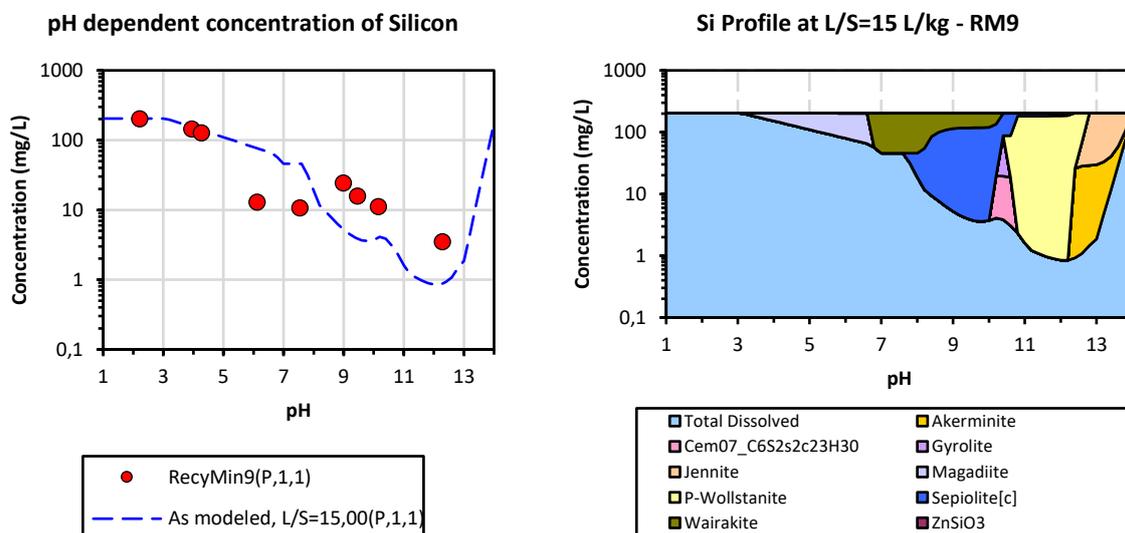


Abbildung 22: cmt- und ap-Diagramme des Siliziums der Probe RM 9.

Abbildung 22 zeigt das Siliziummodell für Probe RM 9. Die max. Löslichkeit des Siliziums aus dem Glas liegt bei etwa 200 mg/l bei einem ungefähren pH-Wert von 2,2. Es lässt sich erkennen, dass das Silizium besonders im sauren Milieu, bis etwa pH 5, eine gute Löslichkeit größer als 100 mg/l aufweist. Das Silizium löst sich im sauren Milieu besser als im Neutralen und deutlich besser als im Basischen. Vergleicht man die zwei pH-Werte des Lungenmilieus, so kann man erkennen, dass die Löslichkeit im intrazellulären, sauren Bereich bei ungefähr 120 mg/l liegt und damit höher als bei Probe RM 4 ist. Im Vergleich dazu liegt die Löslichkeit in der annähernd neutralen Lungenflüssigkeit bei etwa 10 mg/l und somit niedriger als bei Probe RM 4. Sieht man sich das ap-Diagramm der Probe RM 9 an, bildet sich im extrazellulären Milieu die Sekundärphase Wairakit. Im intrazellulären Bereich zeigt sich die Sekundärphase Magadiit.

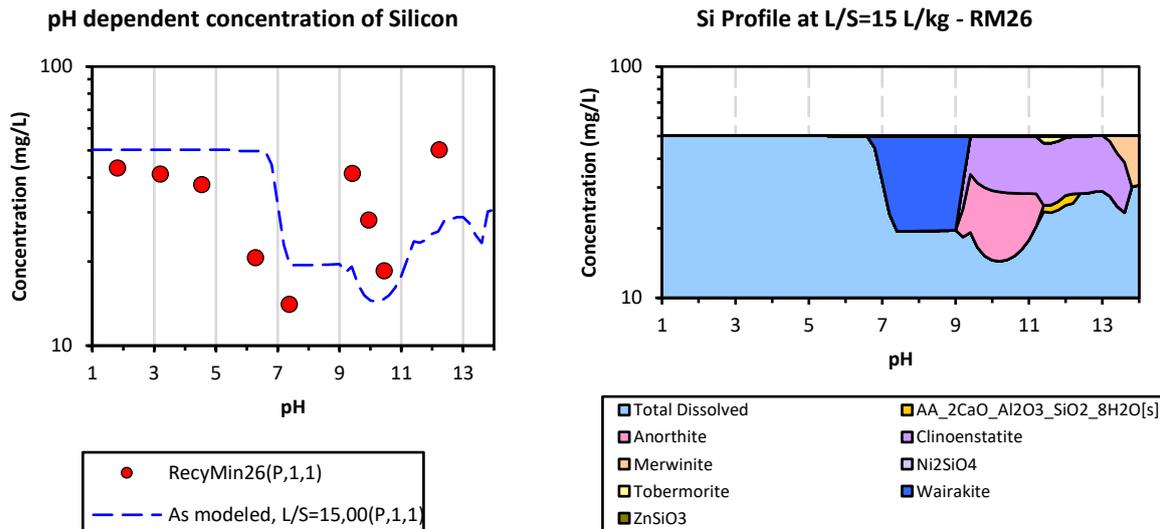


Abbildung 23: ctm- und ap Diagramme des Siliziums der Probe RM 26.

In Abbildung 23 sind die Messdaten der Probe RM 26 für Silizium angeführt. Diese Daten zeigen ein etwas anderes Bild, als die vorhergehenden Proben RM 4 & RM 9. RM 26 weist im stark sauren Bereich eine höhere Löslichkeit auf von max. 41 mg/l auf, sinkt dann im neutralen auf etwa. 14 mg/l ab und steigt dann im stark basischen wieder auf eine höhere Löslichkeit von über 40 mg/l an. Die Löslichkeit von RM 26 liegt im intrazellulären Milieu bei knapp unter 50 mg/l und im neutralen Milieu bei ca. 15 mg/l. Betrachten man die im Modell gebildeten Sekundärphasen, so befindet sich im sauren Lungenbereich alles in Lösung. Das entspricht zwar nicht ganz den gemessenen Löslichkeitswerten, aber der Unterschied zwischen Modell und Messwerten ist nicht allzu groß. Im extrazellulären Lungenfluid bildet sich laut Modell die Phase Wairakite. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Messwert aus dem stark basischen Bereich, ca. bei pH 12, leicht über den Werten des Modells liegt. Eigentlich müsste das Programm in diesem Fall jedoch den höchsten Wert des Inputs als Ausgangswert heranziehen, da in der Lösung sich nicht mehr befinden kann, als in der ursprünglichen Probe vorhanden war. Dieser geringe Fehler ist aber vermutlich auf die programminterne Umrechnung zurückzuführen. Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, mussten die Messwerte der Laboranalysen in von mg/kg in µg/l umgerechnet werden. Dabei wurde die exakte Einwaage ( $25 \pm 0,1$  g) der jeweiligen Probe in die Schüttelgläser und das gesamte Flüssigkeitsvolumen der Säure bzw. Base und des demineralisierten Wassers von insgesamt 375 ml herangezogen. Im Programm erfolgt die Umrechnung dann jedoch nur mehr mit einer pauschal eingetragenen Einwaage von 25 g.

Bei der Probe RM 46 handelt es sich um ein Glaswolleprodukt der Marke „Climowool“. Diese Glaswolle zeigt ein anderes Löslichkeitsbild. Im Falle von RM 46 ist die Löslichkeit im stark sauren Milieu am niedrigsten (Abbildung 24). Die Löslichkeit im Bereich des intrazellulären pH-Wertes liegt bei etwa 14 mg/l. Für den pH Bereich des Lungenfluids wurde eine Löslichkeit von ca. 23 mg/l gemessen. Zusätzlich wurde im Modell der Probe RM 46 bei der Berechnung das Löslichkeitsprodukt Chalcedon überschritten. Diese Sekundärphase würde somit bei einer

Gleichgewichtskonzentration von etwa 8 mg/l beginnen aus der Lösung auszufallen, sowohl innerhalb der Makrophagen als auch in der beinahe neutralen Lungenflüssigkeit.

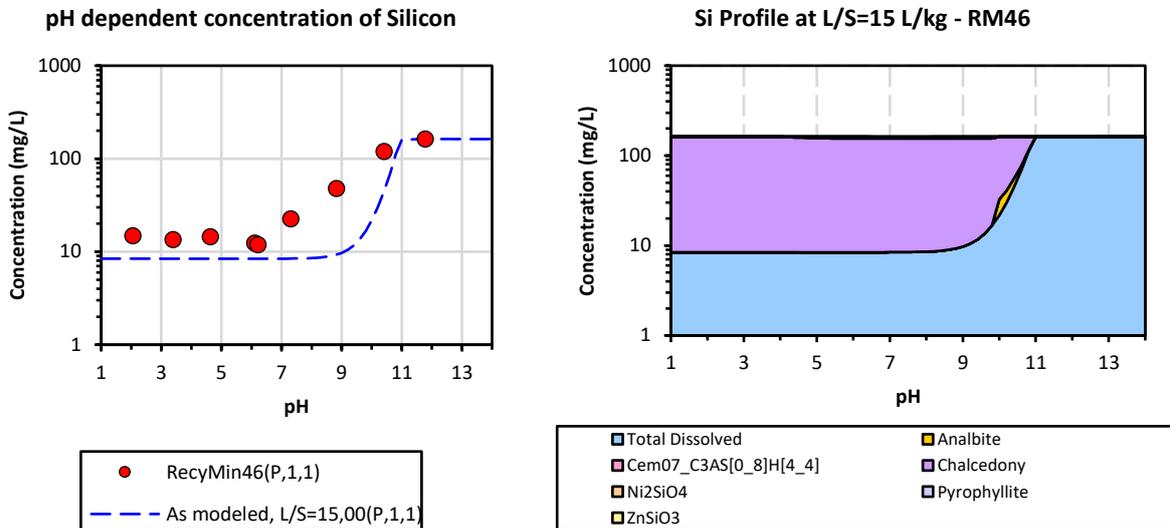


Abbildung 24: ctm- und ap-Diagramm des Siliziums für Probe RM 46.

Nun kommen wir zu Löslichkeit des Si bei den Steinwollen. Bei Probe RM 12 und RM 36 verläuft die Löslichkeit ähnlich. In Abbildung 25 sind die Modelle als auch die gemessenen Daten von RM 12 angeführt. Bei einem pH von 4,5 weist die Probe eine hohe Löslichkeit von ca. 150 mg/l auf, wobei die Löslichkeit im annähernd neutralen Milieu bei einem pH von 7,5 auf etwa 30 mg/l absinkt. Im sauren Milieu gibt das Modell die Sekundärphase Magadiit aus. Beim beinahe neutralen pH-Wert zeigt es die Bildung der Phase Wairakit an.

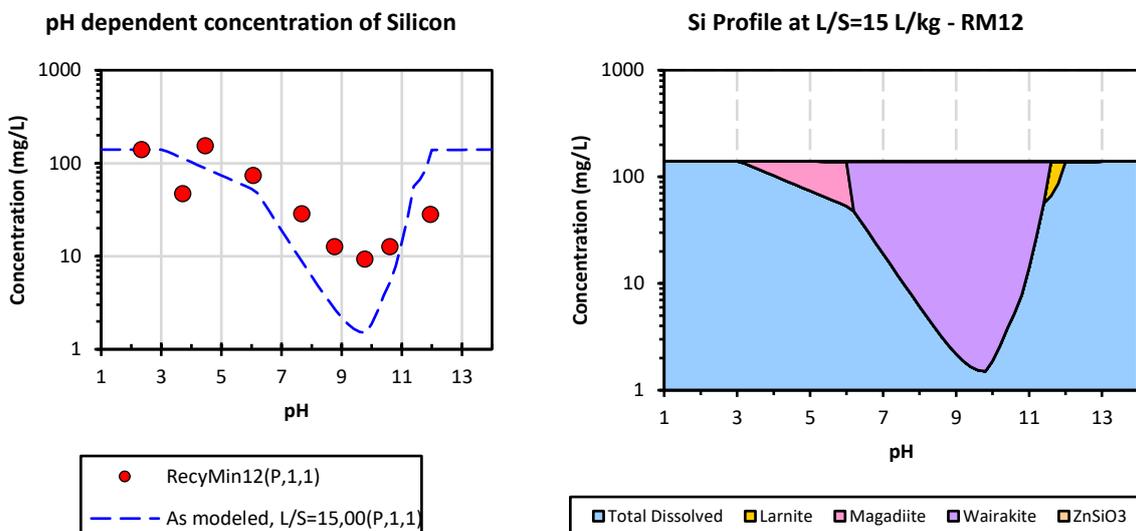


Abbildung 25: ctm- und ap-Diagramm des Siliziums von RM 12.

Betrachtet man die Probe RM 36 (Abbildung 26 oben), so beträgt die Löslichkeit im intrazellulären Bereich nur ca. 18 mg/l und im extrazellulären Milieu ca. 6 mg/l. In Fall von RM 36 zeigt das Modell in den relevanten pH-Werten ebenfalls die Sekundärphase Wairakit. Das Modell gibt bei pH 4,5 die Messdaten jedoch nicht sehr gut wieder. Aus diesem Grund könnte das Löslichkeitsprodukt einer unbekannten Sekundärphase überschritten werden. Im neutralen Bereich hingegen ist eine Ausfällung dieser Phase durchaus möglich, da die Messwerte nahe der Gleichgewichtskonzentration in diesem pH- Bereich liegen.

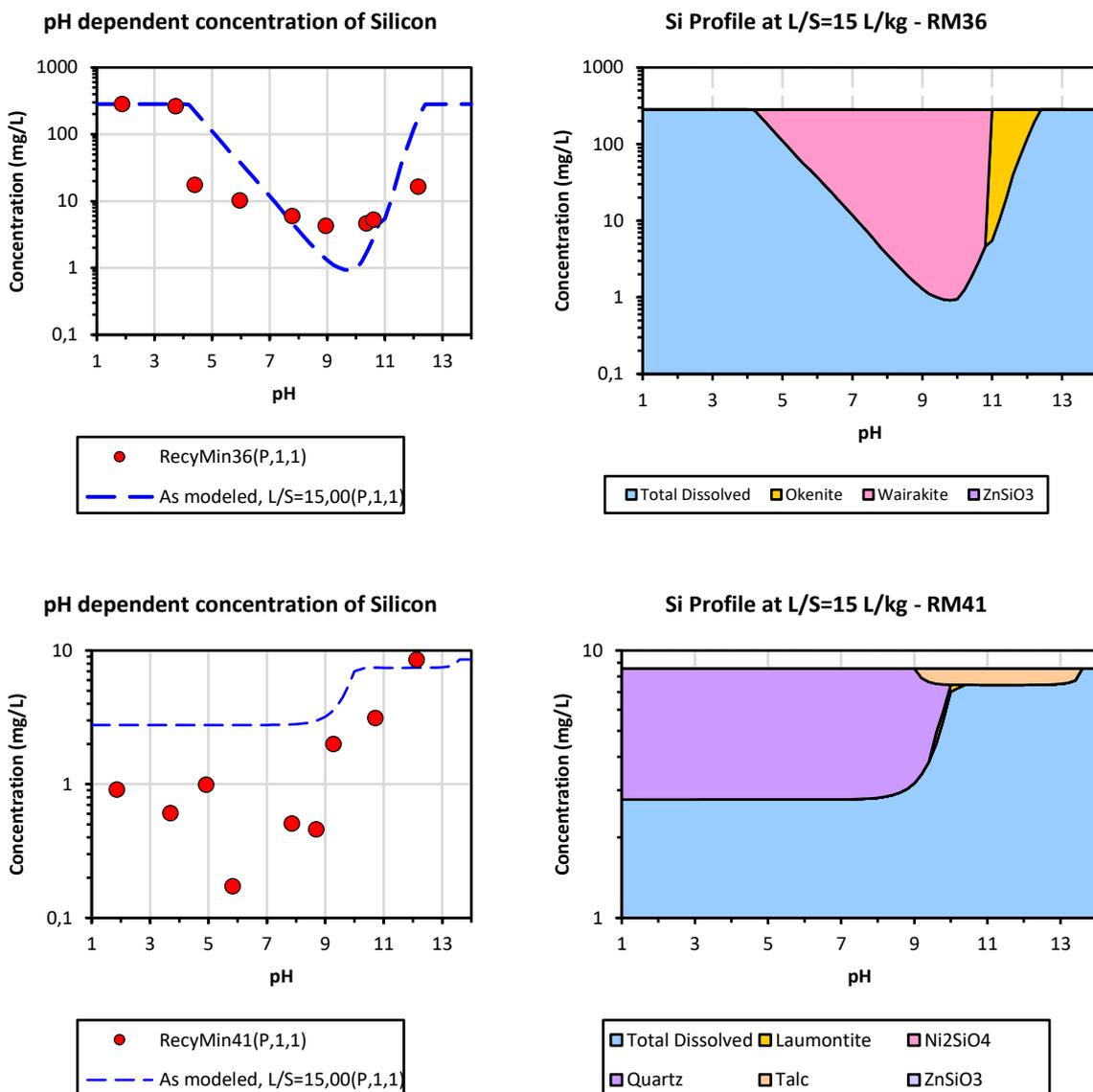


Abbildung 26: ctm- und ap Diagramme des Siliziums von RM 36 oben und RM 41 unten.

Bei Probe 41 zeigt sich eine völlig andere ph-Wert abhängige Löslichkeit. Bei dieser Probe ist die Streuung der Messwerte zusätzlich groß. Der Verlauf ist noch am ehesten mit dem der Probe RM 46 vergleichbar, da die Löslichkeit im stark sauren bzw. sauren Bereich niedriger ist als im Basischen. Obwohl Probe RM 41 den größten Si-Gehalt der Steinwollen besitzt, zeigt

sie insgesamt die niedrigste Löslichkeit. Bei pH 4,5 lösen sich im Gleichgewicht knapp 1 mg/l. Die Löslichkeit im annähernd neutralen Lungenmilieu beläuft sich auf etwas weniger und liegt nur mehr bei 0,5 mg/l. Eine Bewertung der Probe RM 41 anhand des in LeachXS<sup>®</sup> erstellten Phasenmodells gestaltet sich schwierig, da es die gemessenen Werte schlecht wiedergibt. Eine bessere Anpassung des Modells an die Messwerte war leider nicht möglich. Da die Gleichgewichtskonzentration des Modells über den Messwerten liegt, ist davon auszugehen, dass sich an der Oberfläche eine Sekundärphase gebildet hat, die die Software unter diesen Bedingungen nicht vermutet bzw. errechnet. Das Modell zeigt die Bildung der Sekundärphase Quartz bei beiden relevanten pH-Werten. Diese Phase bildet sich laut Modell ab einer Konzentration von knapp 3 mg/l. Die Messwerte deuten aber eine Gleichgewichtskonzentration von etwa 1 mg/l bzw. darunter an. Auffällig ist auch, dass der Unterschied zwischen der Löslichkeit im annähernd neutralen und dem intrazellulär sauren Milieu in der Lunge bei dieser Probe mit Abstand am geringsten ist. Diese Werte liegen bei RM 41 nur um 0,5 mg/l auseinander. Vergleicht man die Löslichkeiten der sieben Proben in den zwei pH-Werten der Lungenmilieus miteinander, so sieht man, dass diese fast ausschließlich im saueren Milieu höher sind, als im annähernd neutralen Milieu. Dieser Vergleich ist in Abbildung 27 dargestellt.

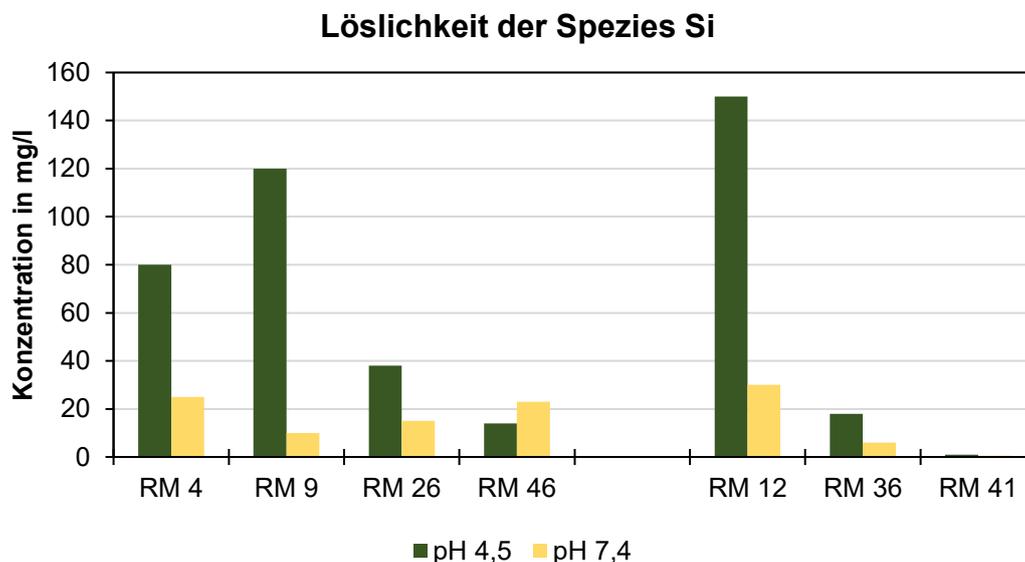


Abbildung 27: Die Löslichkeit des Siliziums bei den in der Lunge relevanten pH-Werten.

Die einzige Ausnahme bildet hier die Probe RM 46, wobei deren Löslichkeit im Vergleich zu den anderen Mineralwollen relativ niedrig ist. Silizium löst sich bei dieser Probe ein wenig besser im Lungenfluid bei pH 7,4. Die Steinwolleprobe RM 41 zeigt ebenfalls niedrige Löslichkeit im sauren als auch im annähernd neutralen Milieu. Die höchste Löslichkeit weist Probe RM 12 auf - eine Steinwolle, mit niedrigem SiO<sub>2</sub>-Gehalt, verglichen mit den anderen Proben, aber auch zu den Werten aus der Literatur (vgl. Tabelle 1). Diese Probe wird auch im folgenden Kapitel noch genauer betrachtet, wenn es um die Löslichkeit des Aluminiums geht.

Betrachtet man die Modelle der Produktproben, so zeigen diese auch völlig unterschiedliche Sekundärphasen. Bei den Steinwolleproben RM 36 ist das der Wairakit und bei RM 41 zeigt das Modell an, dass sich alles in Lösung befindet. Allerdings stimmt das Modell dieser Probe nicht gut mit den Messwerten überein, weshalb eine Beurteilung anhand der Sekundärphasen viel Raum für Fehler lässt. Die Glaswolleprobe zeigt die Sekundärphase Calcedon, somit können anhand der Fällungsprodukte keine Parallelen zwischen den schlechter löslichen Proben gefunden werden. Die sehr niedrige Löslichkeit der Probe RM 41 über das gesamte pH- Spektrum gibt auf jeden Fall Rätsel zur Freizeichnung auf.

## 4.2 Vergleich der Proben anhand der Löslichkeit des Aluminiums

Zur besseren Übersicht sind auch an dieser Stelle wieder die einzelnen Aluminiumoxidgehalte der untersuchten Probe angeführt. Sieht man sich den Aluminiumgehalt an, fällt auf, dass Glaswollen einen sehr viel niedrigeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil beinhalten. Das Glaswolleprodukt, RM 46, zeigt mit kleiner 1 M-% den niedrigsten Al-Gehalt und wurde deshalb auch nicht modelliert. Diese Probe wird daher bei der Diskussion bzgl. der Löslichkeit des Al nicht behandelt. Bei den Steinwollen ist besonders Probe RM 41 hervorzuheben, weil sie einen sehr geringen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt aufweist. Steinwollen mit einem so niedrigen Aluminiumgehalt würde man prompt zu einer „alten“ und damit gefährlichen Mineralwolle zählen. Allerdings besaß auch diese Steinwolleprobe eine Freizeichnung, da es sich um eine Produktprobe handelt.

Tabelle 12: Aluminiumoxidgehalt der untersuchten Mineralwolleproben.

Aluminiumoxidgehalte der Glas- und Steinwollen in M-%			
Glaswollen			
RecyMin 4	RecyMin 9	RecyMin 26	RecyMin 46
2,45	2,77	1,94	0,86
Steinwollen			
RecyMin 12	RecyMin 36	RecyMin 41	
11,83	15,11	1,59	

Betrachtet man Abbildung 28 so weisen die Glaswollen RM 4 und RM 9 eine ähnliche Löslichkeit bezüglich der Spezies Aluminium auf. Die Konzentration diesbezüglich in der Lösung ist im stark sauren Bereich hoch, was einer sehr guten Löslichkeit (über 80 mg/l) entspricht. Im neutralen Bereich steigt laut Modell die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Sekundärphasen und es sinkt die Gleichgewichtskonzentration. Im Basischen steigt Letztere wieder an. Die Proben besitzen beide auch einen ähnlichen Aluminiumgehalt. Ansonsten sind sie bei anderen Oxidgehalten vergleichbar, weichen aber doch voneinander ab, wie etwa bei den Oxiden des Siliziums, wo RM 9 etwas niedriger ist und bei Calcium, wobei hier RM 9 einen etwas höheren Anteil besitzt. Bei Probe RM 4 liegt die Löslichkeit des intrazellulären Bereichs bei etwa 14 mg/l und im Lungenfluid bei ca. 0,4 mg/l. Laut Modell bildet sich im sauren Lungenmilieu die Sekundärphase Aluminium-Hydroxid-Sulfat, bzw. es fällt im annähernd neutralen pH-Wert die Phase Anorthite aus, wobei es sich hierbei um ein calciumhaltiges Silikat handelt (vgl. Abbildung 28 oben).

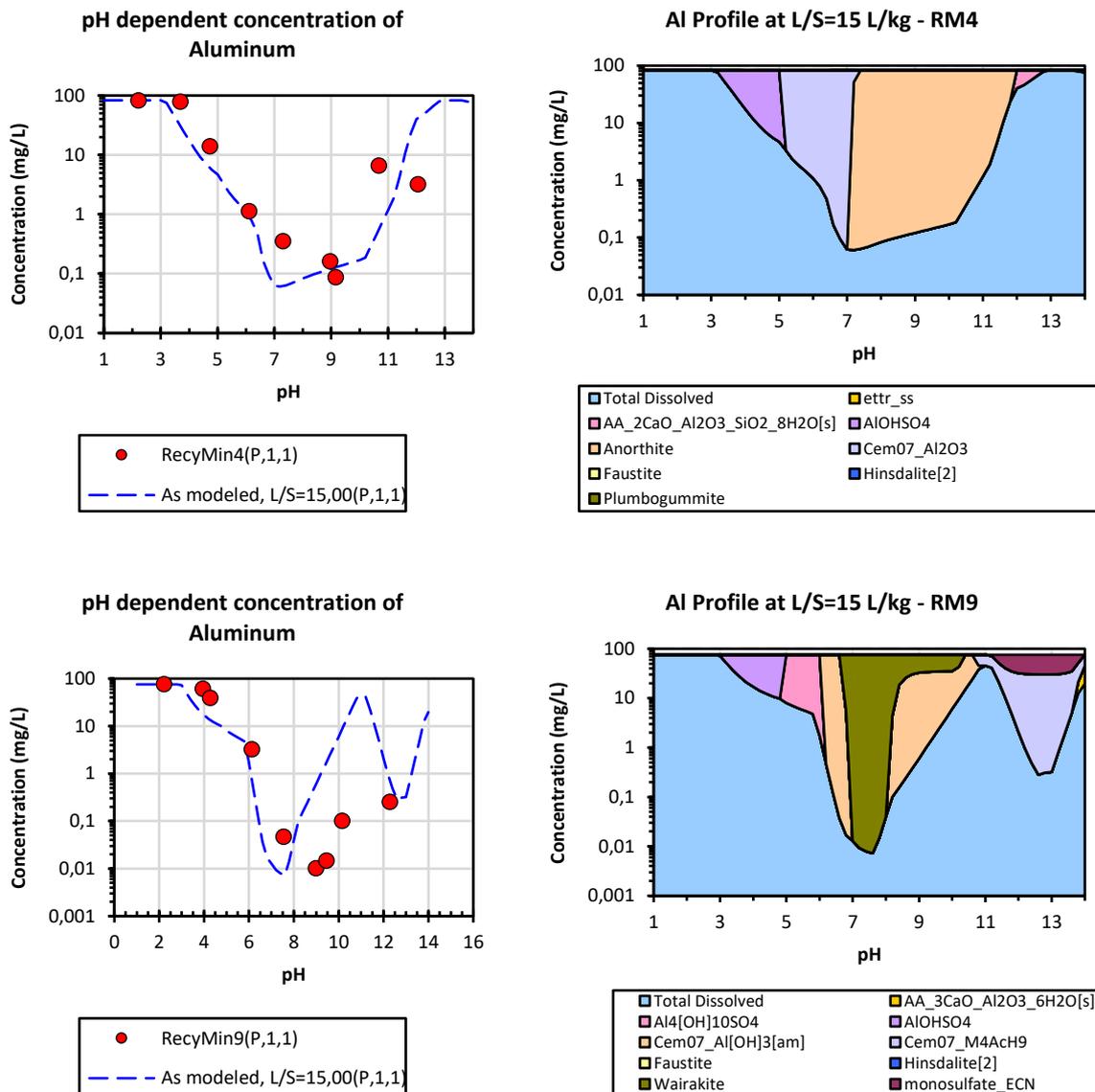


Abbildung 28: ctm- und ap-Diagramme des Aluminiums der Probe RM 4 oben und RM 9 unten.

In Abbildung 28 unten ist das Modell des Aluminiums von RM 9 gezeigt. Die Messdaten zeigen im sauren Bereich eine höhere Löslichkeit, die im Neutralen stark abfällt. Im basischen Bereich kommt die Löslichkeit über etwas mehr als 0,2 mg/l nicht mehr hinaus. Interessant ist auch hier wieder die Löslichkeit bei pH 4,5 von etwa 40 mg/l und bei pH 7,4 von nur ca. 0,04 mg/l. Bei RM 9 berechnet das Modell im sauren Milieu wiederum die Ausfällung der Aluminium-Hydroxid-Sulfat Sekundärphase. Im annähernd neutralen Bereich zeigt es die Phase Wairakit an. Es fällt auf, dass die Löslichkeit im sauren Milieu besonders bei Aluminium um ein Vielfaches über der Löslichkeit im neutralen Milieu liegt. Das bestätigt auch die Aussage der Publikation von (Guldborg et al. 2002), dass sich die Aluminiumbestandteile v.a. im sauren Milieu besser lösen, als im neutralen Milieu.

Die untersuchte Probe RM 26, ebenfalls eine Glaswolle, besitzt einen etwas geringeren Aluminiumgehalt als jene zwei zuvor besprochenen Mineralwollen. Bei der Löslichkeit sieht der Verlauf doch ähnlich jener zwei Glaswolleproben RM 4 & RM 9 aus - erhöhte Löslichkeit im Sauren, welche im Neutralen kleiner wird und im Basischen wieder etwas steigt. In diesem Fall steigt die Löslichkeit im stark sauren Bereich nicht so stark. Die Löslichkeit im sauren Lungenbereich beläuft sich auf etwa 12 mg/l und das Modell zeigt keine Auslaugungskontrollmechanismen an, d.h. in diesem Bereich ist das Aluminium vollständig in Lösung. Das entspricht den Messdaten auch relativ gut. Im annähernd neutralen Milieu sinkt die Gleichgewichtskonzentration auf ca. 0,3 mg/l ab. Im Modell der Probe RM 26 zeigt sich bei diesem pH-Wert die Bildung der Sekundärphase Wairakite.

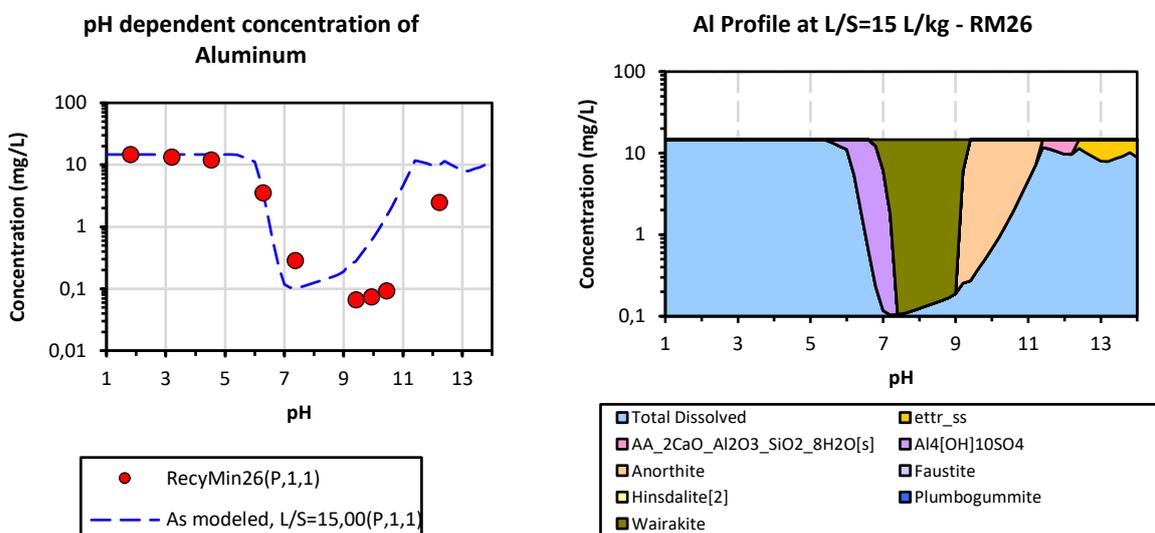


Abbildung 29: ctm- und ap-Diagramm des Aluminiums der Probe RM 26.

Mit Probe RM 12 kommt nun die erste Steinwolleprobe an die Reihe, wenn es um die Löslichkeit des Aluminiums geht. Die Messwerte und das erstellte Modell sind in Abbildung 30 oben dargestellt. In dieser Darstellung sind Probe RM 12 und RM 36 im Vergleich gezeigt, da diese Proben sich in Bezug auf ihren Löslichkeitsverlauf ähneln. Wie auch schon bei den Proben zuvor, ist die Löslichkeit im stark sauren Bereich höher und bildet im neutralen Bereich ein Tal. Im basischen Bereich steigt die Löslichkeit des Steinwolleabfalls erneut an. Man kann hier einen deutlichen Unterschied im stark sauren Bereich erkennen, die Löslichkeit liegt hier im Falle beider Steinwolleproben im höher vierstelligen Bereich. Konkret beläuft sich die Löslichkeit der Probe RM 12 bei pH 4,5 nur mehr auf ca. 6 mg/l und liegt bei pH 7,4 bei etwa 0,05 mg/l. Somit ist ein sehr rasanter Abfall der Löslichkeit im sauren Milieu erkennbar. Bei beiden Lungen-pH-Werten bildet sich laut Modell amorphes Aluminiumhydroxid, wobei die Daten aus einer Zement-Datenbank stammen (Datenbankeintrag Cem07\_Al[OH]<sub>3</sub>). Beim Steinwolleprodukt RM 36 liegt die Gleichgewichtskonzentration der Lösung im intrazellulären Milieu bei etwa 3 mg/l und im annähernd neutralen Bereich des Lungenfluids auch bei 0,05 mg/l. Bei dieser Probe bildet sich Aluminiumoxid (Datenbankeintrag Cem07\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die

Proben RM 12 und RM 36 ähneln sich durchaus auch bei den Löslichkeitswerten. Sie befinden sich außerdem in einer ähnlichen Größenordnung, wenn es um die oxidische Zusammensetzung geht. Es sei angemerkt, dass es sich bei RM 12 um einen Abfall und bei RM 36 um ein Produkt handelt.

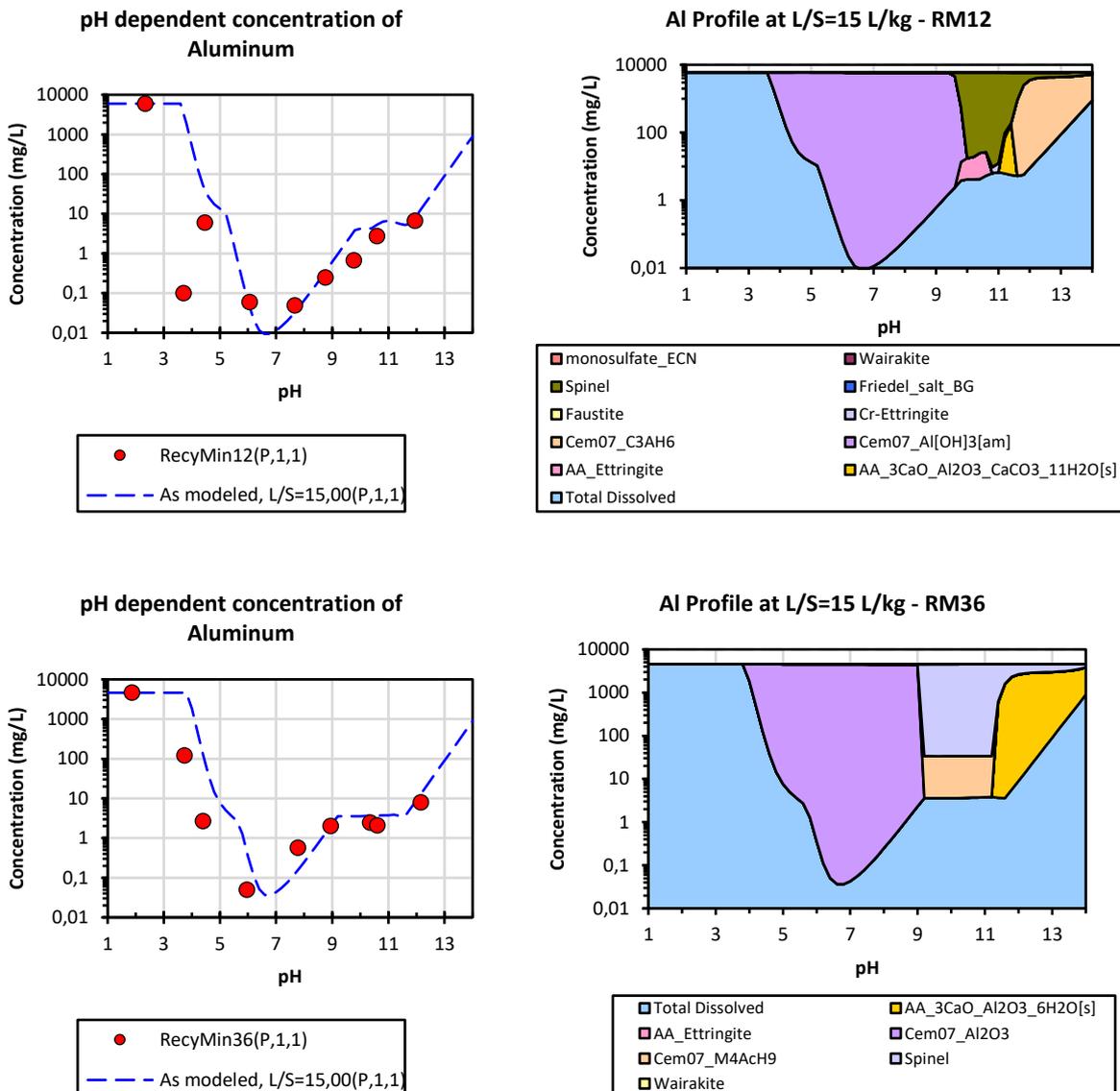


Abbildung 30: ctm- und ap Diagramme des Aluminiums der Proben RM 12 und RM 36.

Als letzte Probe in Bezug auf die Löslichkeit des Aluminiums ist in Abbildung 31 mit RM 41 dargestellt. Sie weist mit Abstand den geringsten Aluminiumgehalt unter den Steinwollen auf. RM 41 besitzt auch über alle untersuchten Mineralwollen gesehen den geringsten Aluminiumoxidanteil. Die Auswirkung dieser Tatsache ist eine deutlich erkennbare niedrige Löslichkeit der Spezies Aluminium. Es zeigt sich zwar ein ähnlicher Verlauf, wie bei den anderen Steinwollen, jedoch beginnt die Löslichkeit auf einem deutlich geringeren Niveau. Die höchste Löslichkeit im stark sauren Bereich für Probe RM 41 liegt bei nur knapp 0,3 mg/l. Die Gleichgewichtskonzentration bei einem ungefähren pH von 4,5 liegt mit 0,17 mg/l bei etwa der

Hälfte der max. Löslichkeit. Bei pH 7,4 beträgt die Löslichkeit 0,05 mg/l. Das Modell sagt im annähernd neutralen Milieu die Bildung der Sekundärphase Gibbsit, einem Aluminiumhydroxid, vorher. Im sauren Milieu befindet sich laut Modell alles in Lösung, was gut mit den Messpunkten übereinstimmt.

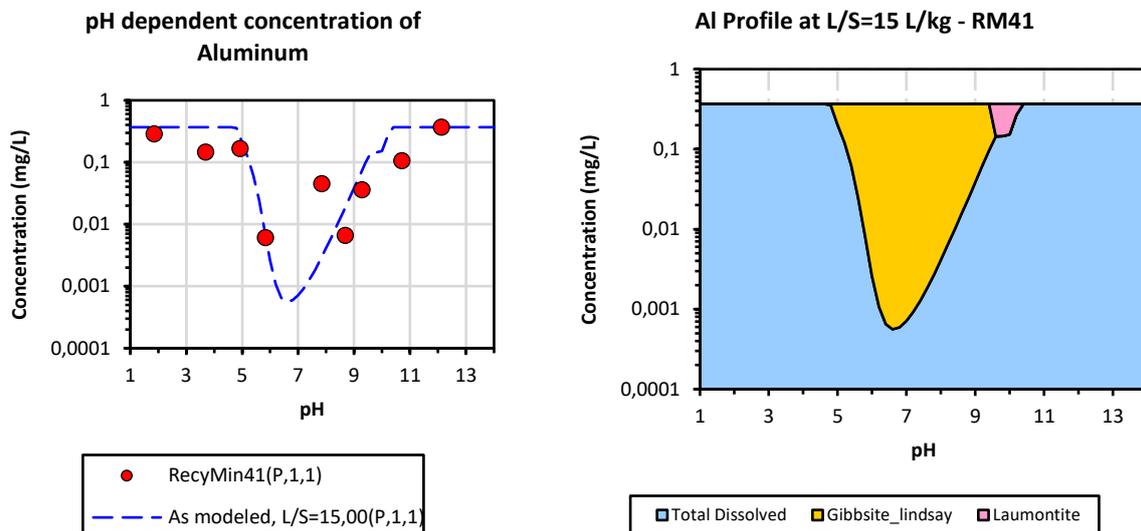


Abbildung 31: ctm- und ap-Diagramm des Aluminiums der Probe RM 41.

Abschließend ist hier die Löslichkeit des Aluminiums in Abbildung 32 für jene Proben mit einem relevanten Aluminiumoxidgehalt in einem Diagramm gegenübergestellt. Es lässt sich erkennen, dass sich Aluminium im sauren Milieu besser löst und im neutralen Milieu beinahe überhaupt nicht. Dies gilt besonders für die Glaswollen. Bei den Steinwollen ist der Unterschied zwischen saurem und annähernd neutralem Milieu nicht mehr so eindeutig, aber trotzdem sichtbar. RM 41 bildet dabei jedoch eine Ausnahme. Bei dieser Probe löst sich, zusätzlich zum Silizium, auch das Aluminium in beiden pH-Werten fast nicht. Im Vergleich zu den anderen Steinwollen besitzt RM 41 auch einen sehr hohen Siliziumoxidgehalt, der schon an den von Glaswollen herankommt. Wie bereits in Kapitel 2.3.2.2 erwähnt, spielt das  $Al/(Al+Si)$ -Verhältnis eine wichtige Rolle bei der Löslichkeit von Steinwollen (Guldberg et al. 2002). Dieses Verhältnis wird mit steigendem Al-Gehalt und sinkendem Si-Gehalt immer größer. RM 41 besitzt ein  $Al/(Al+Si)$ -Oxidverhältnis von ca. 0,03. Dieses Verhältnis liegt im Fall der Proben RM 12 bei ungefähr 0,26 und RM 36 bei ca. 0,23. Damit ist es um ein Vielfaches höher als bei RM 41. Die Probe weist zum einen eine niedrige Löslichkeit auf und zum anderen sprechen mehrere Oxidgehalte, wie der niedrige Al-Gehalt und der hohe Siliziumoxidgehalt, gegen die Freizeichnung. Zusätzlich besitzt sie den geringsten kumulierten Alkali- und Erdalkalimetalloxidgehalt aller untersuchten Steinwolleproben. Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten, was die Freizeichnung von RM 41 betrifft. Entweder, diese Probe ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben sehr schlecht löslich, erfüllt aber trotzdem noch immer die Löslichkeitsanforderungen zur Zertifizierung. Dann besitzen alle anderen Proben eine gute Löslichkeit und es kann angenommen werden, dass sie alle ein

Freizeichnungskriterium erfüllen. Oder aber die Probe wurde fälschlicherweise zertifiziert. Die Freizeichnung der Probe RM 41 erscheint aufgrund der Messwerte etwas verwunderlich. Nichtsdestotrotz muss davon ausgegangen werden, dass RM 41 die Löslichkeitskriterien erfüllt, was bedeuten würde, dass alle anderen Proben eine gute Löslichkeit aufweisen. Man muss allerdings ebenfalls erwähnen, dass bei RM 12 auch nicht gesagt werden kann, ob sie gefährlich oder ungefährlich ist, da es sich um eine Abfallprobe handelt. Anhand der hier gewonnenen Daten besitzt der Steinwolleabfall RM 12 jedoch eine gute Löslichkeit, verglichen mit den anderen Proben.

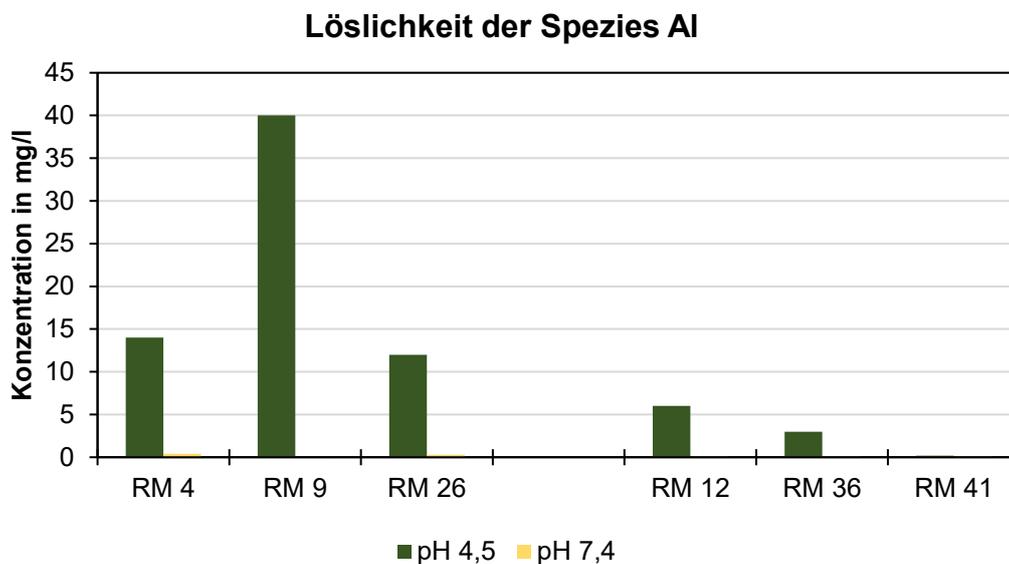


Abbildung 32: Die Löslichkeit des Aluminiums bei den in der Lunge relevanten pH-Werten.

RM 36 verfügt über eine mittlere Löslichkeit, was das Al betrifft. Sieht man sich aber die Löslichkeit der Proben RM 12 und RM 36, so kann man erkennen, dass die Probe mit dem niedrigeren Al-Gehalt eine höhere Löslichkeit aufweist. Eine Vermutung ist, dass im Falle dieser zwei Proben der Mindestgehalt an Al bereits überschritten wurde. Über diesem Mindestgehalt macht der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nicht mehr den Unterschied. Betrachtet man die Aluminiumgehalte, so muss jedoch erwähnt werden, dass keine der Steinwolleproben den für eine CAS Nr. nötigen Aluminiumgehalt von mind. 18 M-% besitzt (Guldberg et al. 2002). HTIW-Steinwollen zeigen eine erhöhte Löslichkeit, wenn sie innerhalb dieser Oxidbereiche liegen. Der max. Aluminiumgehalt liegt bei knapp über 15 M-%. Diese Ergebnisse führen zu einem Widerspruch. In Folge der Literaturrecherche wurde bei den Forschungsfragen (s. Kapitel 2.6) die Hypothese aufgestellt, dass Aluminium ab einem bestimmten Gehalt als Netzwerkwandler fungiert und damit zu einer gesteigerten Löslichkeit führt, da sich die Glasstruktur leichter auflösen lässt. Unterschreitet der Aluminiumanteil einen bestimmten Wert, so agiert das Al als Netzwerkbildner und führt somit zu einer Verschlechterung der Löslichkeit. Anhand dieser Ergebnisse können solche Schwellenwerte aber nicht erkannt werden. Die Löslichkeit des Al in den Glaswollen ist höher als in den Steinwollen, bei einem viel geringeren Aluminiumgehalt.

Daraus kann gefolgert werden, dass der Al-Gehalt so gering ist, dass Al bei Glaswollen als Netzwerkbildner fungiert und ein geringerer Al-Gehalt somit zu einer höheren Löslichkeit führt. Sieht man sich das Al/(Si+Al)-Verhältnis bei den Glaswollen an, so zeigt RM 4 einen Wert von ca. 0,04, RM 9 ca. 0,05 und RM 26 ca. 0,03. Es zeigt auch die Glaswolle mit dem größten Al/(Si+Al)-Verhältnis die größte Löslichkeit im sauren Bereich. Allerdings wird vermutet, dass der Aluminiumgehalt bzw. das Al/(Si+Al)-Verhältnis v.a. bei Steinwollen repräsentativ für die Löslichkeit der Mineralwolle ist. Dieses Verhältnis korreliert bei Glaswollen nicht so gut mit der Löslichkeit, wie bei den Steinwollen. Bei den untersuchten Glaswolleproben handelt es sich in Abbildung 32 ausschließlich um Abfälle, weshalb nicht klar ist, ob eine Freizeichnung besteht oder nicht. Allerdings sind sie verglichen mit den Steinwollen besser löslich, was für die Ungefährlichkeit der Abfälle spricht.

### 4.3 Vergleich der Proben anhand der Löslichkeit von Bor

Es beinhalten nur die untersuchten Glaswollen einen für die Modellierung relevanten Anteil an Boroxid, wie man aus Tabelle 13 entnehmen kann. Außerdem sei angemerkt, dass der Boroxidanteil bei allen Glaswolleproben im Vergleich zu Werten aus der Literatur relativ niedrig ist. Die Abfälle besitzen im Vergleich zu den Produkten einen etwas höheren  $B_2O_3$ -Anteil von über 2 M-%. Dieser Unterschied zwischen Abfällen und Produkten könnte einerseits auf anhaftende Verunreinigungen zurückzuführen sein. Andererseits kann es sein, dass es sich generell um Glaswollen handelt, die einen niedrigeren  $B_2O_3$ -Gehalt besitzen. Allerdings muss hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei den untersuchten Glaswollen keine einzige Probe einen Boroxidgehalt von ca. 5 M-% besaß, wie in der Literatur angegeben (vgl. Tabelle 2). Wie in einem vorigen Kapitel bereits erwähnt, wird vermutet, dass der Borgehalt v.a. bei Glaswollen eine Rolle bei deren Löslichkeit spielt. Die Glaswollen RM 4, RM 9 und RM 26 sind Mineralwolleabfälle, es können Verunreinigungen daher nicht ausgeschlossen werden. Der bei diesen Proben leicht erhöhte Boroxidgehalt könnte unter Umständen ebenfalls mit diesen Verunreinigungen zusammenhängen. Außerdem soll hier noch auf einen möglichen Messfehler aufmerksam gemacht werden. Da die Elutionsversuche in Borsilikat-Gläsern durchgeführt wurden kann eine Auflösung des Glasbehältnisses nicht ausgeschlossen werden. Diese Fehlerquelle wird am Ende dieses Kapitels noch genauer behandelt, um diese Vermutungen mit den Ergebnissen aus den Elutionsversuchen zu erklären.

Tabelle 13: Boroxidgehalte der untersuchten Mineralwollen.

Boroxidgehalte der Glas- und Steinwollen in M-%			
Glaswollen			
RecyMin 4	RecyMin 9	RecyMin 26	RecyMin 46
2,64	2,71	2,21	1,02
Steinwollen			
RecyMin 12	RecyMin 36	RecyMin 41	
bdtl <sup>1)</sup>	bdtl <sup>1)</sup>	0,03	

1) bdtl - below detection limit (< 0,025)

Bei Probe RM 4 zeigen die Messdaten für Bor aus Abbildung 33 im stark sauren Bereich eine Löslichkeit von max. 12 mg/l und im leicht basischen eine min. Löslichkeit von etwa 4 mg/l. Die Löslichkeit der Probe liegt für den intrazellulären pH- Bereich bei etwa 10 mg/l und für das Lungenfluid im Bereich von etwas über 7 mg/l. Das Modell kann besonders im basischen Bereich die Messdaten nicht sehr gut wiedergeben und deshalb besteht eine Abweichung von etwa einer halben Zehnerpotenz. Die Löslichkeit der Spezies Bor wird vom Modell überbewertet. Das kann den Grund haben, dass der Software bei diesen Bedingungen keine möglichen Sekundärphasen bekannt sind, deren Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

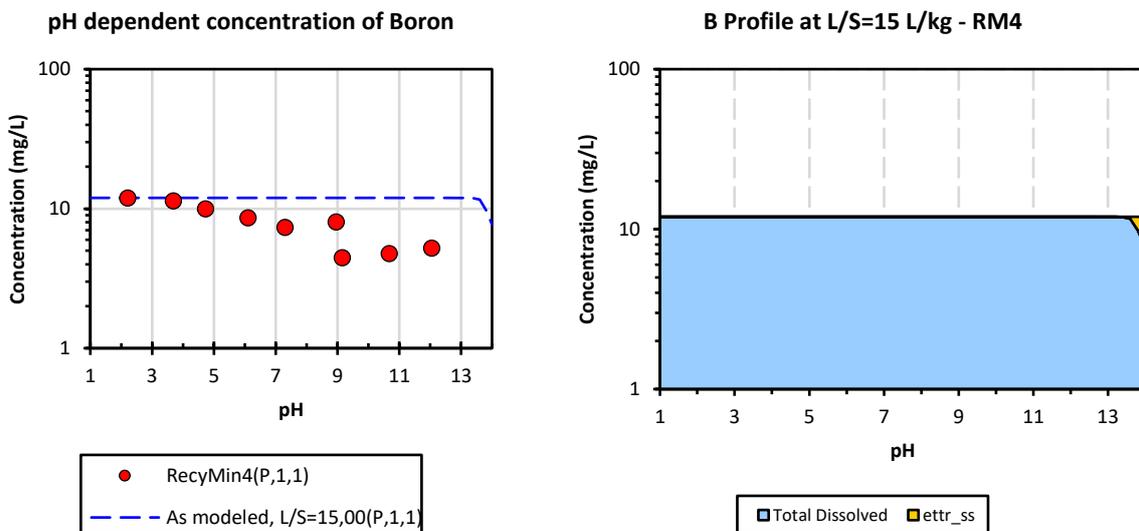


Abbildung 33: ctm- und ap-Diagramm von Bor bei Probe RM 4.

Die Löslichkeit des Bors der weiteren Glaswolleproben ist in Abbildung 34 dargestellt. Es sind hier nur die ctm-Diagramme angeführt, da sich laut Modell beinahe alles in Lösung befindet, wie auch schon im ap-Diagramm in Abbildung 33 zu sehen ist. Das Angleichen des Modells an die Messdaten war somit nicht möglich. Aus diesem Grund sind Aussagen aus den ap-Diagrammen über Sekundärphasen überflüssig. Wie auch schon bei den zuvor behandelten Spezies ist auch hier die Löslichkeit im sauren Bereich am höchsten. Bei Probe RM 9 (Abbildung 34 oben links) beträgt die Löslichkeit im intrazellulären Milieu ca. 4,7 mg/l und im extrazellulären Bereich etwa 3,2 mg/l. Die Probe RM 26 (Abbildung 34 oben rechts) weist eine Borlöslichkeit von ca. 4,9 mg/l bei pH 4,5 auf. Im annähernd neutralen Bereich liegt sie für diesen Glaswolleabfall bei 3,1 mg/l. Bei Probe RM 46 zeigt sich ein etwas andere Löslichkeitsverlauf bei unterschiedlichen pH- Werten (vgl. Abbildung 34 unten). Im sauren und neutralen Bereich ist die Gleichgewichtskonzentration relativ konstant und steigt im Basischen sogar ein wenig an. Die Löslichkeit im sauren Lungenmilieu beträgt ca. 6,6 mg/l und im annähernd neutralen, bei ca. pH 7,4, liegt die Gleichgewichtskonzentration bei ca. 6,1 mg/l. Das Modell zeigt im Falle des Bors keine Sekundärphasen an, bzw. kennt es keine Phasen, die sich unter den Bedingungen bilden können.

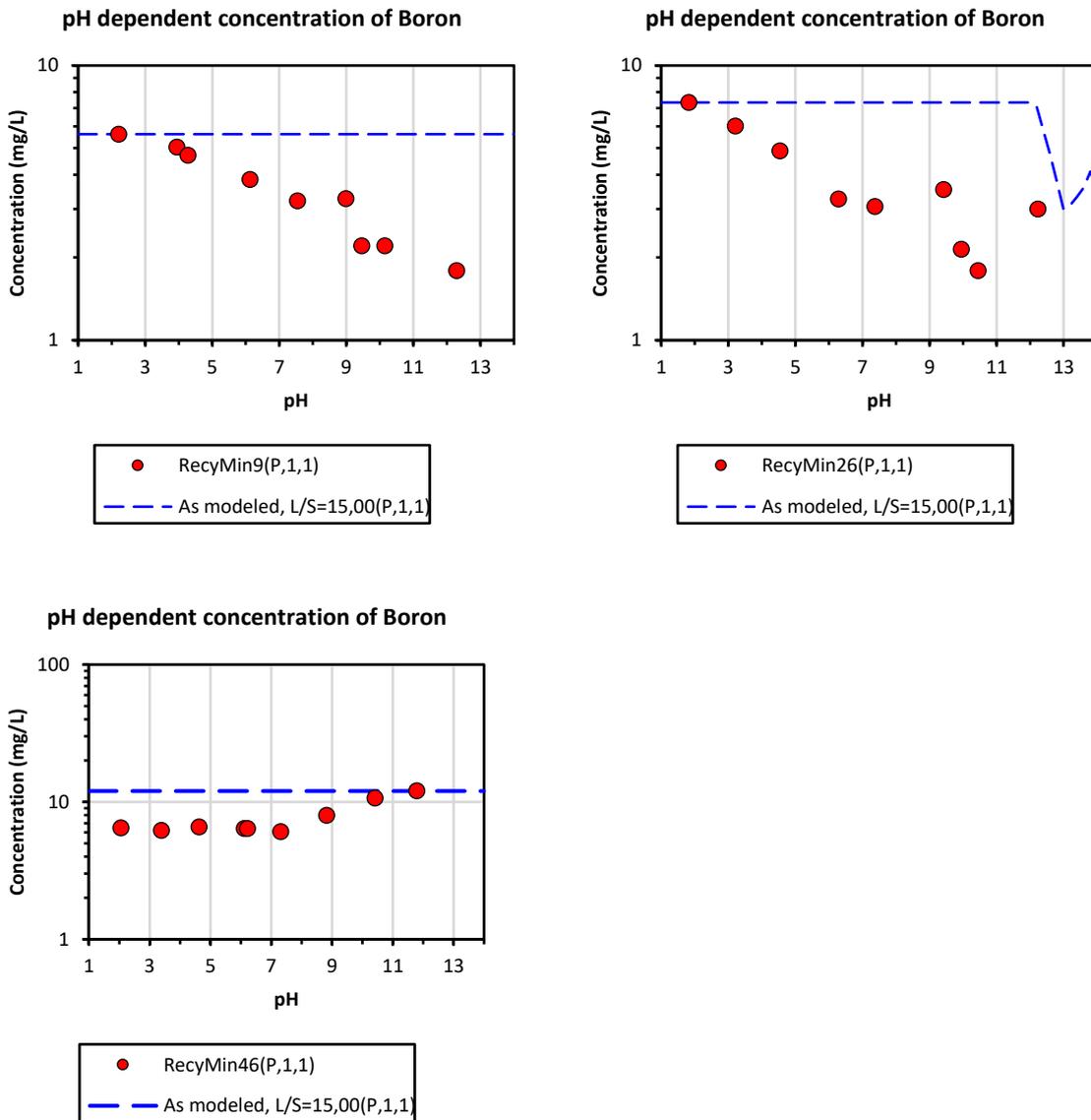


Abbildung 34: ctm-Diagramme von Bor für die Proben RM 9, RM 26 und RM 46.

Die Löslichkeit der Spezies Bor betrifft nur die Glaswollen, da in den Steinwollen keine relevanten Mengen an Bor enthalten sind. In Abbildung 35 ist ein Vergleich der vier Glaswolleproben in Bezug auf die zwei verschiedenen pH-Werte in der Lunge angeführt. RM 4 zeigt bezüglich des Bors die höchste Löslichkeit von 10 mg/l (pH 4,5) bzw. 7 mg/l (pH 7,4). Diese Probe weist den zweithöchsten Boroxidgehalt auf. Probe RM 9 weist den höchsten Boroxidgehalt auf, zeigt aber die niedrigste Löslichkeit diesbezüglich. Wenn man die Löslichkeit der Proben in den unterschiedlichen pH-Milieus vergleicht (vgl. Abbildung 35), wird ersichtlich, dass sie im sauren Milieu wiederum über der des annähernd Neutralen liegt. Allerdings ist dieser Unterschied bei weitem nicht so gravierend, wie teilweise bei den Spezies Aluminium und Silizium. Die Löslichkeit der untersuchten Glaswollen bewegt sich für Bor generell in einem Bereich zwischen 3 und 10 mg/l und ist damit insgesamt höher als z.B. die Löslichkeit des Aluminiums bei Steinwollen. Stellt man nämlich die Vermutung auf, dass Bor eine ähnliche Rolle bei Glaswollen spielt, wie Aluminium bei Steinwollen, so wären Glaswollen

bzgl. des Borgehalts besser löslich. Zusätzlich könnte man sich das B/(B+Si)-Verhältnis ansehen. Dieses beträgt bei RM4 ca. 0,042, bei RM9 etwa 0,045, für RM26 ca. 0,035 und bei RM46 nur 0,016. Es kann anhand dieser Verhältnisse aber keine Korrelation zwischen den Löslichkeitsergebnissen der einzelnen Glaswollen erkannt werden.

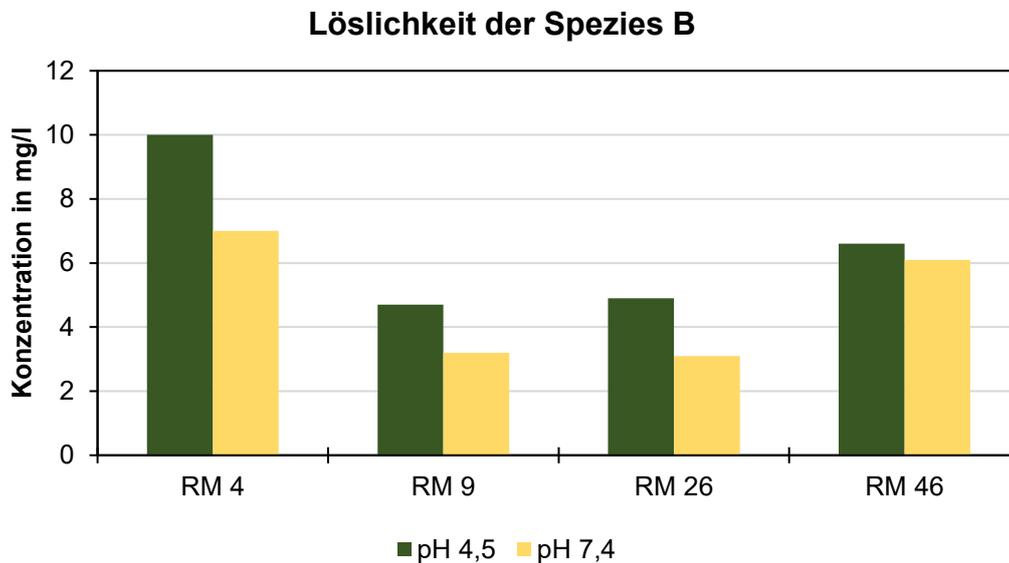


Abbildung 35: Die Löslichkeit von Bor bei den in der Lunge relevanten pH-Werten.

Da die Elutionsversuche in 1000 ml Borsilikat-Gefäßen durchgeführt wurden, soll hier auf den möglichen Fehler durch die Auflösung des Glasbehältnisses an sich, eingegangen werden. Bei den verwendeten Borsilikat-Gläsern handelt es sich grundsätzlich um sehr chemikalienbeständige Laborgläser. Bei den Proben RM 4, RM 9 und RM 26 zeigt der Trend der Löslichkeit nach unten, sie besitzen einen im Vergleich höheren Boroxidgehalt. Die Probe RM 46 mit dem geringsten Boroxidgehalt unter den Glaswollen, aber v.a. Steinwolleproben, die generell einen sehr geringen Anteil an Bor enthalten, steigt die Löslichkeit im stark Basischen wieder an. Besonders deutlich sieht man den Anstieg bei Probe RM 41 und RM 36 (s. Abbildung 36). Dafür mitverantwortlich könnte die Auflösung des Laborglases sein. Diese Annahme deckt sich auch mit der Literatur: Höhere pH-Werte verursachen erhöhte Glaskorrosion, wobei diese Reaktion mit sinkender Temperatur immer langsamer abläuft (Karasu et al. 2020:947). Das Ziel bzw. der Fokus dieser Elutionsversuche lag allerdings auf den in der Lunge vorherrschenden pH-Werten, 4,5 und 7,4. Da davon auszugehen ist, dass sich bei diesen pH-Werten keine relevanten Anteile aus den Laborgläsern lösen, können die Ergebnisse bei diesen zwei pH-Werten trotzdem gerechtfertigt werden. Die Ergebnisse werden durch die mögliche Auflösung der Laborgefäße, wenn überhaupt, nur in einem geringen Maß beeinflusst. Für zukünftige Löslichkeitsuntersuchungen wird jedoch trotzdem vorgeschlagen, andere Elutionsgefäße zu verwenden, wie z.B. aus Teflon, um möglichen Fehlern so gut als möglich vorzubeugen.

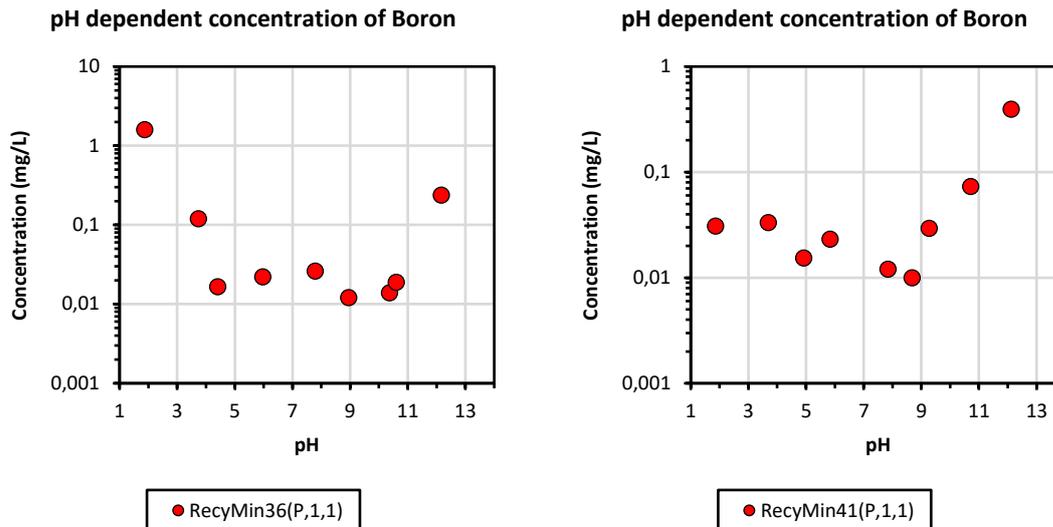


Abbildung 36: ctm-Diagramme von Bor bei den Steinwolleproben.

#### 4.4 Weitere Ergebnisse und Überblick der Sekundärphasen

In den letzten Kapiteln wurde die Löslichkeit der Spezies Silizium, Aluminium und Bor gesondert behandelt. An dieser Stelle sollen nun bereits gewonnene Erkenntnisse durch die Löslichkeit anderer Spezies unterstrichen oder widerlegt werden. Die ctm-Diagramm, aber auch die ap-Diagramme, aus denen die Daten der folgenden graphischen Darstellung entnommen wurden, sind im Anhang eingefügt. Die Ergebnisse an dieser Stelle darzustellen, war nicht notwendig, da aus den Diagrammen lediglich die Löslichkeit für eine Bewertung benötigt wurden.

Bei Proben RM 4, 9 & 26 ist nicht bekannt, ob sie eine Freizeichnung besitzen oder nicht. Anhand der Löslichkeit des Siliziums zeigen diese Proben im sauren physiologischen Milieu eine gute Löslichkeit, aber auch im annähernd neutralen Milieu weisen die Abfälle eine Löslichkeit größer 10 mg/l auf. Bezüglich des Aluminiums sind die Proben v.a. im sauren Milieu mit mind. 12 mg/l auch noch gut löslich, dafür nur schlecht bei pH 7,4 mit Werten unter 0,4 mg/l. Im Falle von Bor zeigen die Glaswolleabfälle zumindest eine Löslichkeit von 4,7 mg/l bei pH 4,5 und eine leicht darunter liegende Löslichkeit bei pH 7,4. Die Differenz zwischen sauer und neutral ist bei Bor damit am geringsten. Sieht man sich noch weitere Elemente, wie Calcium, Magnesium und Eisen (Abbildung 37, Abbildung 38 und Abbildung 39) an, so kann man teilweise eine hohe Löslichkeit sehen. Probe RM 9 zeigt, mit Ausnahme von Bor, bei allen Spezies die größte Löslichkeit unter den Glaswollen. Sie besitzt den geringsten Si-Gehalt, bei gleichzeitig höchstem Al-Gehalt (unter Glaswollen) und auch höchstem Borgehalt (verglichen mit allen Proben). Mit Hilfe dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass besonders Probe RM 9 aber auch die Proben RM 4 & RM 26 als ungefährlicher Abfall eingestuft werden können, möglicherweise besaßen sie eine Zertifizierung. Bei den Glaswollen bildet die Produktprobe RM 46 eine Ausnahme. Sie weist die niedrigste Löslichkeit bei den Spezies Ca und Mg verglichen mit den anderen Glaswollen auf. Bei Si zeigt die Probe die zweithöchste Löslichkeit der untersuchten Glaswollen im annähernd neutralen Milieu, aber wiederum die niedrigste

Löslichkeit im intrazellulären Bereich. In diesem Fall ist es ähnlich wie beim Steinwolleprodukt RM 41. RM 46 besitzt eine Freizeichnung, damit ergeben sich wiederum zwei Möglichkeiten: Entweder die Probe besitzt eine schlechtere Löslichkeit im Vergleich zu den anderen Proben, erfüllt aber trotzdem die Freizeichnungskriterien oder die Probe wurde fälschlicherweise zertifiziert.

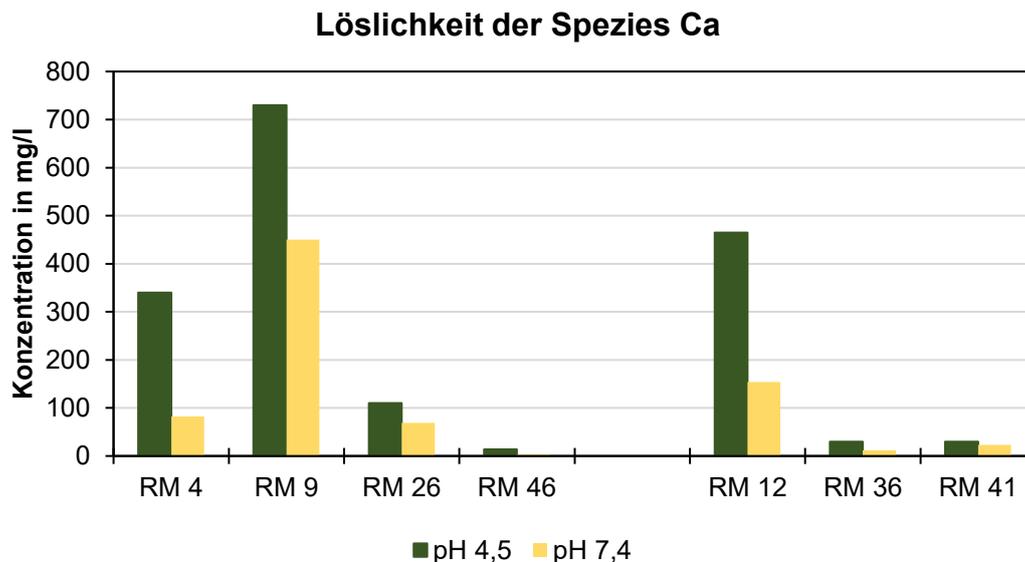


Abbildung 37: Die Löslichkeit des Calciums bei den in der Lunge relevanten pH-Werten.

Im Falle des Steinwolleabfalls RM 12 zeigen die Spezies Ca und Mg (vgl. Abbildung 37 und Abbildung 38) eine hohe Löslichkeit verglichen mit den anderen Steinwollen. Bei ihnen kommt auch noch die Spezies Eisen (vgl. Abbildung 39) hinzu. Bei den Steinwollen liegen die Eisenoxidanteile zwischen 6 und 10 M-%. Die Löslichkeit bei pH 4,5 zeigt wiederum, dass diese bei der Abfallprobe am höchsten ist. Im annähernd neutralen Milieu besteht kein Unterschied. Bei der Steinwolle RM 36 handelt es sich ebenfalls um ein Produkt. Allerdings wurde es nicht mit einem herkömmlichen Bindemittel hergestellt. Bei Probe RM 12 ist das Bindemittel nicht bekannt, weil es sich um eine Abfallprobe handelt. Bei RM 41 wird ein herkömmliches Bindemittel vermutet. RM 36 wurde mit einem Bindemittel auf Basis einer Zuckerlösung produziert und wurde ausgewählt, um auch eine Mineralwolle mit einem neu entwickelten Bindemittel zu untersuchen. Wie in Kapitel 2.3.2.2 bereits erläutert, stehen die Bindemittel im Verdacht einen negativen Einfluss auf die Löslichkeit auszuüben. Allerdings kann man nur geringe Unterschiede zum anderen Steinwolleprodukt (RM 41) in Bezug auf die Löslichkeit erkennen. Die Löslichkeit der Probe RM 36 liegt bei allen Spezies leicht über der von RM 41, aber noch immer deutlich unter dem anscheinend gut löslichen Steinwolleabfall RM 12. Anders verhält es sich jedoch mit dem Glühverlust. Dieser ist im Falle von RM 41 deutlich höher als bei RM 36. Der GV der Probe RM 12 entspricht aber etwa dem von RM 41. Da der Fe-Gehalt bei RM 41 am höchsten ist, kann der zusätzlich Effekt der Gewichtszunahme durch Oxidationsprozesse beim GV größer ausfallen als bei den anderen Proben. Daher dürfte

der Bindemittelgehalt ebenfalls größer gewesen sein. Dies könnte einen Teil der Erklärung für die niedrige Löslichkeit dieser Produktprobe liefern. Für eine endgültige Aussage wäre es jedoch notwendig, ein weitaus breiteres Spektrum an Mineralwollen mit unterschiedlichen Bindemitteln und ihren Gehalten einander gegenüberzustellen.

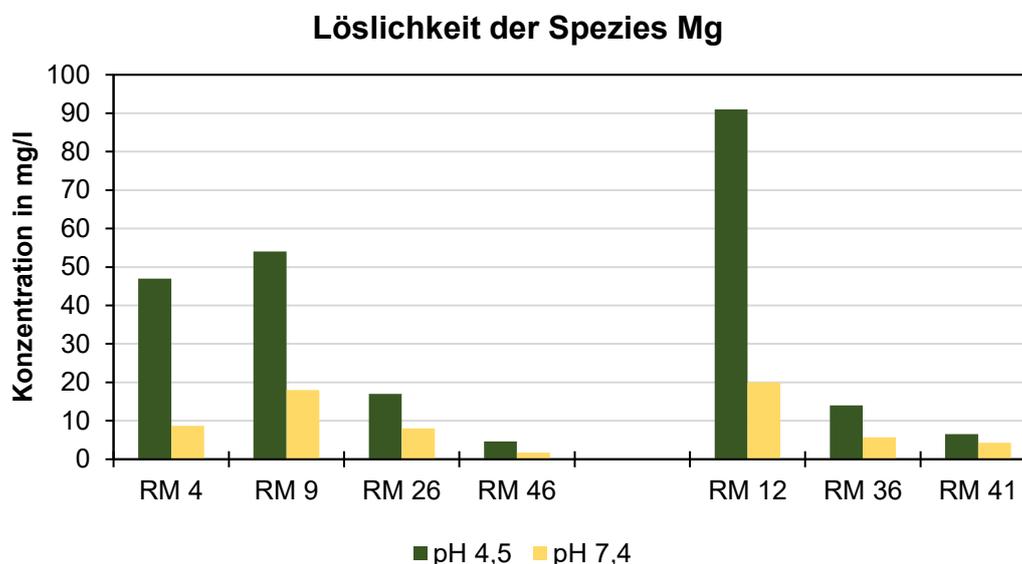


Abbildung 38: Die Löslichkeit des Magnesiums bei den in der Lunge relevanten pH-Werten.

Wie bereits angesprochen, ist die schlechte Löslichkeit der Probe RM 41 im Vergleich zu den anderen Mineralwollen die größte Überraschung. Die Probe besitzt eigentlich eine Zertifizierung und müsste zumindest eine vergleichbare Löslichkeit, wie die anderen Proben besitzen. Betrachte man nun noch die Spezies Fe (s. Abbildung 39), zeigt RM 41 auch hier die niedrigste Löslichkeit, wenn auch nicht viel geringer als bei RM 36. Vergleicht man nun alle untersuchten Mineralwolleproben, sowohl Glas- als auch Steinwollen, so fällt auf, dass die Produkte generell schlechter löslich sind als die Abfälle der jeweiligen Gruppe. Die Produktprobe RM 46 ist im Vergleich zu den Glaswolleabfällen bei beinahe allen Spezies schlechter löslich. Bei Probe RM 12, ein Steinwolleabfall, sind die einzelnen Spezies ebenfalls besser löslich als bei den Steinwolleprodukten. Dafür können nur Hypothesen zur Erklärung aufgestellt werden. Möglicherweise sind die Abfälle bestimmten Alterungsprozesse ausgesetzt, die vorteilhafte Auswirkungen auf die Löslichkeit haben. Diese Prozesse könnten z.B. durch Feuchtigkeit hervorgerufen werden, die in die Bausubstanz eingedrungen ist. Eine weitere Möglichkeit besteht durch die bereits angesprochenen Verunreinigungen der Abfälle. Mineralwolleabfälle zeigen z.B. erhöhte Ca-Gehalte. Calciumoxid zählt zu den Netzwerkwerkwandlern und könnte somit zur besseren Löslichkeit beitragen. Allerdings muss man bedenken, dass Calciumverunreinigungen nicht in der Glasstruktur der Dämmwollen eingebaut sind. Eine plausible Erklärung ist, dass Ca in anhaftenden Putzresten gebunden ist. Die Auflösung dieser Putzreste führt zu einem höheren pH-Wert und damit zu einer höheren Löslichkeit. Dies erklärt jedoch nicht die erhöhte Löslichkeit bei gleichem pH-Wert in den

Versuchen, bei denen der pH-Wert gezielt eingestellt wurde. Glaswolleabfälle haben zusätzlich erhöhte Boroxidgehalte. Diesen Unterschied kann man jedoch bei den Steinwollen nicht erkennen. Deshalb kann das auch nicht unbedingt für eine höhere Löslichkeit verantwortlich sein.

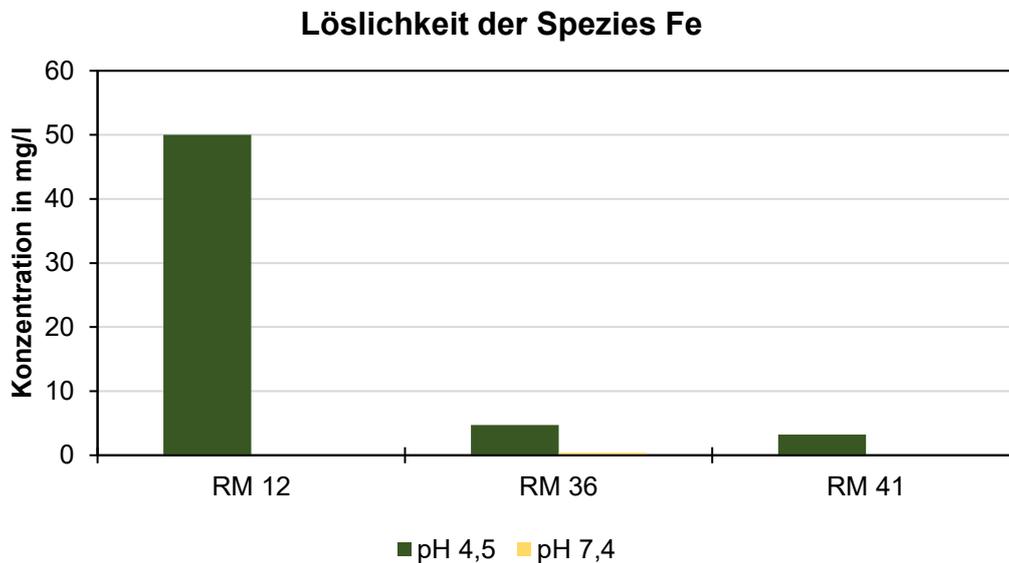


Abbildung 39: Die Löslichkeit des Eisens bei Steinwollen bei den pH-Werten 4,5 & 7,4.

Ein weiterer Aspekt, der im Großen und Ganzen für alle untersuchten Proben gilt ist, dass die Löslichkeit aller Spezies im sauren pH-Wert der Lunge größer ist als im annähernd neutralen Milieu. Der Unterschied ist nicht überall gleich und wiederum bei Abfallproben höher als bei den Produktproben, aber aus der Literatur weiß man, dass dies zumindest im Falle von Aluminium zutrifft. Dieser Aspekt ist im Hinblick auf die Faserdimension wieder wichtig. Wenn die Fasern kurz genug sind, können sie von den Makrophagen umschlossen werden und sind so vom sauren Milieu umgeben. Grundsätzlich bedeutet eine saure auch eine aggressivere Umgebung für die Faseroberfläche. Möglicherweise hängt das aber auch mit etwaigen Verunreinigungen zusammen und einer daraus resultierenden größeren Streuung der Ergebnisse, da Abfälle eine heterogenere Zusammensetzung besitzen als die Produkte. Um das zu bestätigen, müssten aber weitere Mineralwolleabfälle untersucht werden, um statistisch signifikante Ergebnisse zu ermöglichen.

Abschließend soll hier noch auf die Sekundärphasen eingegangen werden, die die Modelle bei der Auflösung der einzelnen Proben errechnet haben. Während der Auflösung von silikatischen Gläsern bilden sich die Sekundärphasen laut Revie und Uhlig (2011) in folgender Reihenfolge: Metall(hydrat)oxide > Tonminerale > Zeolithe > SiO<sub>2</sub>. Der pH-Wert wird als wahrscheinlich wichtigster Einflussfaktor bei der Glaskorrosion genannt (Revie und Uhlig 2011:405). In den oberhalb angeführten Modellen sind Überschneidungen bei den einzelnen Proben zu erkennen. Im annähernd neutralen Milieu sticht beim Silizium besonders die

Sekundärphase Wairakit, ein Zeolithmineral, heraus. Zeolithe bilden sich laut Revie und Uhlig (2011) v.a. bei basischen pH-Werten (Revie und Uhlig 2011:405). Die Modelle des Aluminiums zeigen ebenfalls diese Sekundärphase. Das calcium- und aluminiumhaltige Gerüstsilikat bildete sich u.a. auch in Geothermalfeldern, allerdings bei annähernd-neutralen pH-Bedingungen. An diesen Fundorten herrschen jedoch Temperaturen um die 300 °C (Shalihin et al. 2020). Glaskorrosion wird in der Literatur des Öfteren bei sogenanntem „ILAW“-Glas erwähnt. Diese Abkürzung steht im Englischen für „immobilized low-activity waste glass“. Radioaktive Abfälle, hauptsächlich von Atomkraftwerken werden verglast und dadurch immobilisiert. Durch die Deponierung solcher ILAW Gläser macht man sich die korrosiven Eigenschaften der Gläser zu Nutze, um den radioaktiven Abfall über viele Jahre hinweg zu stabilisieren (Ojovan und Lee 2011). Aufgrund der zahlreichen Forschungsarbeiten wird hier auch das unübersehbare Interesse der Industrie sichtbar. Es gibt bis heute keine endgültige Lösung für die radioaktiven Abfälle. Poinssot et al. (1998) beschreibt z.B. die Bildung von Wairakit-Analcim-Kristallen bei der Interaktion solcher ILAW Gläser mit dem umliegenden Tonmineral Kaolinite. Die durchgeführten Experimente fanden allerdings bei erhöhten Temperaturen statt (Poinssot et al. 1998). Wairakit zählt zu jenen Phasen, die erst bei höheren Temperaturen bestehen bleiben (Zhen-Wu et al. 2020). Aufgrund dieser Informationen ist die Bildung der Sekundärphase Wairakit die in der Lunge (ca. 37 °C) eher unwahrscheinlich. Eine weitere Sekundärphase war Magadiit, ein Schichtsilikat. Sie bildete sich laut Modell mehrmals im sauren Milieu bei einem pH von ca. 4,5. Bergeron et al. (2010) untersuchte die chemische Beständigkeit von Kalk-Natron-Borsilikat-Gläsern. Anhand der Untersuchung der REM-Bilder und einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie konnte die Ausfällung der Sekundärphase Magadiit nachgewiesen werden. Allerdings waren die Bedingungen wiederum nicht mit denen in der Lunge vergleichbar. Bei den Experimenten herrschten Temperaturen von 90 °C, außerdem wurden Glaspulver untersucht und die Elutionsexperimente dauerten länger als 2 Jahre (Bergeron et al. 2010). Auch in dieser Publikation geht es wieder um die Entsorgung von radioaktiven Abfällen durch Einschluss in der Glasstruktur und das Langzeitverhalten solcher Gläser. Bei der Auflösung der Spezies Aluminium errechnete das Modellierungsprogramm das Ausfällen der bereits erwähnten Sekundärphase Wairakit, aber auch die Bildung verschiedener Aluminiumhydroxide, wie Gibbsite und zwei Zementphasen. Wairakit vermutete man wiederum im annähernd neutralen Milieu. Die Hydroxide bilden sich laut Modell sowohl unter sauren als auch annähernd neutralen Bedingungen. Revie und Uhlig (2011) beschreiben, dass die Bildung von Aluminiumhydroxiden, wie z.B. Gibbsite, in den ersten Stunden der Glaskorrosion stattfindet. Aluminium spielt generell eine wichtige Rolle in Bezug auf die Siliziumkonzentration der Lösung, da es bei Korrosionsversuchen in statischen Lösungen zu einer Verlangsamung der Auflösungsgeschwindigkeit aufgrund von Sättigungseffekten kam. Aluminiumreiches Glas zeigte eine weitaus höhere Langzeitkorrosion als solches mit einem geringen Aluminiumanteil. Der Grund war die Bildung eines sekundären Zeolithminerals aus der Lösung (Revie und Uhlig 2011:405&409). White (1992) beschäftigte sich mit dem Korrosionsverhalten von Keramiken und Gläsern. Bei der Korrosion von Albit wird das Löslichkeitsprodukt von sowohl Aluminiumhydroxiden und Aluminiumschichtsilikaten überschritten. Das deutet darauf hin, dass die Lösung das Al zwar temporär in Lösung halten kann, aber nicht vollständig stabil ist.

Al zeigt jedoch die geringsten Auflösungsraten, da es im Vergleich zu anderen Spezies wie B und Na, zum Ausfällen in der Gelschicht tendiert (White 1992:15&19). Bei den betrachteten Glaswollen war die Spezies Bor entweder gut in Lösung, die Modelle konnten keine bekannten Sekundärphasen unter diesen Bedingungen zeigen oder mögliche Sekundärphasen wurden bereits bei der Modellierung einer zuvor behandelten Spezies ausgeschlossen. Sekundärphasen des Bors werden deshalb auch nicht diskutiert.

Aus dem Vergleich oberhalb angeführter Quellen kann man erkennen, dass die vom Modell errechneten Sekundärphasen in Bezug auf die Korrosion von Gläsern nicht neu sind. Allerdings sind die Bedingungen, die für die Bildung solcher festen Reaktionsprodukte nötig sind, nicht immer mit den dort beschriebenen vergleichbar. Bei den neugebildeten Phasen scheint zwar der pH-Wert eine wichtige Rolle zu spielen, allerdings sind die in den Publikationen angegebenen Temperaturen um einiges höher und nicht mit der Körpertemperatur vergleichbar. Die häufig errechnete Sekundärphase des Wairakit ist anscheinend bei Körpertemperatur nicht stabil. Da die Bildung von Aluminiumhydroxiden schon nach wenigen Stunden eintritt, wäre eine Überprüfung diesbezüglich anhand von Bildern mit dem REM sinnvoll. Eine generelle Überprüfung der Sekundärphasen mit optischen Methoden wird für zukünftige Forschungsprojekte auf jeden Fall vorgeschlagen.

## 5 Zusammenfassung

Künstliche Mineralfasern (KMF) werden aus mineralischen Rohstoffen synthetisiert und besitzen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Eine spezielle Form der KMF sind die sogenannten Mineralwollen. Zu dieser Art der KMF zählen Stein- und Glaswollen, als auch die Schlackenwollen. Letztere treten aber aufgrund der geringen Mengen in den Hintergrund. Gegenstand dieser Masterarbeit sind Stein- und Glaswollen, wobei diese zwei folgend mit Mineralwollen bezeichnet werden. Den ersten Teil dieser Arbeit bildete die Literaturrecherche. Mineralwollen werden aus der mineralischen Schmelze gewonnen, durch deren rasche Abkühlung im Herstellungsprozess sich eine glasige, nichtkristalline Struktur ausbildet. Allgemein gesehen ist Steinwolle ein eisenoxidhaltiges Erdalkali-Aluminosilikat-Glas, das hauptsächlich aus natürlichen magmatischen Gesteinen, wie z.B. Diabas und Basalt gewonnen wird. Glaswolle hingegen ist ein borhaltiges Kalknatron-Silikat-Glas, welches aus bis zu 70 M-% Glasabfällen hergestellt wird (Schaeffer und Langfeld 2014). Um Mineralwollen in ihre handelsübliche Form zu bringen, werden Bindemittel beigemischt. Stein- und Glaswollen finden aufgrund ihrer hervorragenden wärme- und brandtechnischen Eigenschaften v.a. Verwendung in der Gebäudedämmung. Sie dienen dort der akustischen und thermischen Isolierung. Da das Thema Energieeffizienz bereits von Bedeutung ist und man davon ausgeht, dass das Dämmmaterial auch in Zukunft zum Klimaschutz beitragen wird, rechnet man mit einem weiterhin erhöhten Abfallaufkommen.

Da die Baumaterialien bei der Verarbeitung einatembare Faser freisetzen, ist deren Gefahrenbeurteilung für den Schutz der menschlichen Gesundheit essenziell. Die Gefährlichkeit lässt sich mit Hilfe des „3D - Paradigmas“ (engl. für dimension, durability, dosis) beurteilen. Die freigesetzten, einatembaren Fasern können unter Umständen die kritische Geometrie (engl. dimension) der WHO-Fasern erreichen. Somit besteht die Möglichkeit, dass sie bis in den Alveolarbereich der Lunge vordringen. Besonders längere Fasern ( $> 20 \mu\text{m}$ ) können dort von den körpereigenen Clearance-Mechanismen nicht abtransportiert werden. Die Wahrscheinlichkeit einer chronischen Entzündung und der Tumorbildung steigt, je länger die Fasern in der Lunge verbleiben (Muhle et al. 1998). Aus diesem Grund ist es wichtig, dass die Fasern sich im Lungenmilieu möglichst gut lösen. Die Beständigkeit (engl. durability) der Fasern wird bestimmt durch die Auflösungsmechanismen im menschlichen Organismus (Biolöslichkeit) und das Zerfallsverhalten. Die Zusammensetzung der Fasern beeinflusst die Biolöslichkeit maßgeblich. In der Glaschemie werden die Glasbestandteile nach der Netzwerktheorie in Netzwerkbildner, Netzwerkwandler und Zwischenoxide eingeteilt. Ein Beispiel für die Netzwerkbildner ist Siliziumdioxid,  $\text{SiO}_2$ . Sie ermöglichen die Bildung von nichtkristallinen Strukturen schon bei raschen Abkühlgeschwindigkeiten. Zu den Netzwerkwandlern zählen die Alkali- und Erdalkalimetalloxide, wie z.B.  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ . Durch den Einbau der Netzwerkwandlerkationen in die Glasstruktur entstehen größere Hohlräume, was u.a. die chemische Beständigkeit verringert und die Biolöslichkeit erhöht (Schaeffer und Langfeld 2014). Aluminiumoxid ist ein Zwischenoxid und nimmt daher eine Mittelposition zwischen den Bildnern und den Wandlern ein. Steinwollen zeigen ab einem bestimmten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt eine höhere Biolöslichkeit (Guldberg et al. 2002). Neben der Löslichkeit der Fasern spielt auch das Zerfallsverhalten der Fasern eine wichtige Rolle. Im

Gegensatz zu den Asbestmaterialien, die entlang der Längsachse aufsplissen, brechen KMF quer zu dieser Achse. Dies hat den Vorteil, dass sich zum einen weniger lungengängige Fasern bilden. Zum anderen können die dabei entstehenden kürzeren Fasern besser durch die körpereigenen Clearance-Mechanismen aus der Lunge entfernt werden. Handelt es sich um kanzerogene Stoffe, erhöht jede noch so kleine Dosis die Wahrscheinlichkeit einer gesundheitsschädlichen Auswirkung. Deshalb kann für kanzerogene Mineralwolle keine für den Menschen unbedenkliche Dosis angegeben werden. Für ungefährliche Mineralwollen sind die MAK-Werte für biologisch inerte Schwebstoffe anzuwenden (BMAFJ 2020). Bei Mineralwollen muss man zwischen Produkten und Abfällen unterscheiden. Produkte werden nach dem europäischen Produktrecht und Abfälle über das hierzulande gültige Abfallrecht geregelt. Ein Zusammenhang zwischen oxidischer Zusammensetzung und Gefährlichkeit wurde bereits im Jahre 1994 erstmals mit der Einführung des Kanzerogenitätsindex (KI) hergestellt. Allerdings stellte sich heraus, dass eigentlich ungefährliche Mineralwollen mit dieser Kennzahl fälschlicherweise als gefährliche Fasern bewertet wurden. Aus diesem Grund hielt sich der KI nicht als Entscheidungsgrundlage. Heute ist die Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (kurz CLP-Verordnung) zur Beurteilung heranzuziehen. Mit dieser Verordnung besteht die Möglichkeit der Freizeichnung von Mineralwollen, wodurch diese von der gefahrenrelevanten Eigenschaft der Kanzerogenität ausgenommen sind. Freigezeichnete Mineralwollen gelten als ungefährlich und tragen mindestens ein Qualitätszertifikat, das deutsche RAL-Gütezeichen oder das europäische EUCEB-Zertifikat. Wichtig zur Bewertung ist der kumulierte Alkali- und Erdalkalioxidgehalt (Na, K, Ca, Mg, Ba). Ab einem Oxidgehalt von 18 M-% besteht zwar der Verdacht der Kanzerogenität, allerdings kann mit Hilfe von in vivo Tierversuchen festgestellt werden, ob die vorliegende Mineralwolle freigezeichnet werden kann. Die Einstufung der Mineralwolleabfälle gestaltet sich schwieriger. Einerseits ist eine Freizeichnung bei Mineralwollen, die beim Gebäuderückbau als Abfälle anfallen, oft nicht mehr erkennbar. Andererseits ist die bisherige Einteilung laut Abfallverzeichnisverordnung (AVV) in Hinblick auf eine funktionierende Kreislaufwirtschaft ungenügend (Sattler et al. 2020b). Mit dem überarbeiteten Abfallverzeichnis, welches mit 1. Jänner 2022 in Kraft tritt, wird eine Rückführung in zukünftige Stoffkreisläufe ermöglicht, sofern es auf der Baustelle tatsächlich zu einer Trennung in Glaswolle und Steinwolle kommt. Die Unterscheidung der gefährlichen und nicht gefährlichen Mineralwolleabfälle auf den Baustellen gestaltet sich aber dennoch schwierig. Neben dieser Problematik sind auch die Löslichkeitsbestimmenden Mechanismen noch nicht vollständig aufgeklärt.

Zur Beantwortung der Forschungsfragen wurden im zweiten Teil dieser Arbeit 7 Mineralwolleproben im Labor untersucht. In Elutionsversuchen wurde die Löslichkeit, in Anlehnung an ÖNORM EN 14429, ermittelt. Anschließend an die Laborversuche wurden die Löslichkeitsergebnisse mit Hilfe der Software LeachXS<sup>®</sup> geochemisch modelliert. Im Anschluss erfolgte eine Gegenüberstellung der Zusammensetzung und der Löslichkeit der einzelnen Proben. Die oxidische Zusammensetzung der untersuchten Mineralwolleproben war aufgrund einer vorherigen Röntgenfluoreszenzanalyse bereits bekannt. Aus dem Vergleich der Proben untereinander versuchte man Korrelationen abzuleiten. Das Ziel der Modellierung

war die Identifikation von Sekundärphasen, die möglicherweise aus der Lösung ausfallen. Solche Feststoffe bilden sich bei der Auflösung an der Oberfläche der Fasern und diese stehen im Verdacht, die Löslichkeit zu beeinflussen (Frankel et al. 2018). Untersucht wurden vier Glaswolleproben, wobei es sich um drei Abfallproben und eine Produktprobe handelte. Zu den untersuchten Steinwollen zählten zwei Produktproben und eine Abfallprobe. Die Produktproben waren alle freigezeichnet. Bei den Abfallproben war nicht bekannt, ob es sich um gefährliche oder ungefährliche Mineralwollen handelt. Aufgrund der Ergebnisse aus den Löslichkeitsuntersuchungen konnte allerdings eine Vermutung diesbezüglich abgegeben werden. Der Fokus bei der Löslichkeit lag in erster Linie auf den Spezies Silizium, Aluminium und Bor. Siliziumoxid bildet in Stein- und Glaswollen mit Abstand den größten mengenmäßigen Anteil und kann damit stellvertretend für die Auflösung der Glasstruktur gesehen werden. Aluminium ist interessant, weil besonders Steinwollen eine höhere Löslichkeit bei erhöhtem Aluminiumoxidgehalt zeigen. Es besteht die Vermutung, dass Bor eine ähnliche Auswirkung bei Glaswollen besitzt. Es wurden jedoch auch die Löslichkeit von Calcium, Magnesium und Eisen betrachtet. Man konzentrierte sich bei den Ergebnissen auf die in der Lunge vorherrschenden pH-Werte. Es existieren in der Lunge zumindest zwei verschiedene Milieubedingungen. Einerseits das intrazelluläre Milieu innerhalb der Makrophagen (pH 4,5) und andererseits der annähernd neutrale pH-Wert des Lungenfluids (pH 7,4) (Oberdörster 1991). Generell zeigten fast alle Spezies eine höhere Löslichkeit im sauren Milieu. Im Falle der Steinwolleproben kann auf jeden Fall bestätigt werden, dass die Löslichkeit mit dem  $Al/(Al+Si)$ -Verhältnis korreliert. Je höher der Anteil an Aluminiumoxid bzw. geringer der Anteil an Siliziumoxid, desto höher auch die Löslichkeit. Das Verhältnis  $B/(B+Si)$  zeigt keine Korrelation mit der Löslichkeit, weshalb die Vermutung, dass eine höherer Borgehalt einen ähnlichen Effekt auf Glaswollen hat, über dieses Verhältnis nicht bestätigt werden konnte. Allerdings zeigte Bor im annähernd neutralen Milieu beinahe gleich gute Löslichkeit, wie im sauren Lungenmilieu. Das Steinwolleprodukt RM 41 besaß eine Freizeichnung, stellte jedoch aufgrund der sehr geringen Löslichkeit vieler Spezies eine Überraschung dar. Sieht man sich den geringen Gehalt an Aluminiumoxid und vergleichbar hohen Gehalt an Siliziumoxid verglichen mit den anderen Steinwolleproben an, so kann man die niedrige Löslichkeit mit dem niedrigen  $Al/(Al+Si)$ -Verhältnis begründen. Im Falle der Glaswollen sticht ebenfalls die Produktprobe, RM 46, heraus. Verglichen mit anderen Glaswollen weist sie bei der Spezies Si, aber auch bei Ca und Mg, die geringste Löslichkeit auf. Möglicherweise kann der hohe Siliziumoxidgehalt und der geringe Gehalt an Boroxid eine Erklärung sein. Für die Freizeichnung der Proben RM 41 und RM 46 gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Entweder sie erfüllen die Freizeichnungskriterien und sind nur im Vergleich zu den anderen Proben schlechter löslich oder aber sie wurden fälschlicherweise freigezeichnet, wobei letzteres ausgeschlossen wird. Im Zuge dessen wird davon ausgegangen, dass alle untersuchten Abfallproben ebenfalls als ungefährlich einzustufen sind, weil sie eine bessere Löslichkeit im Vergleich zu den Proben RM 41 und RM 46 besitzen. Eine Hypothese für die generell höhere Löslichkeit der Abfallproben im Vergleich zu den Produkten könnten Alterungsprozesse sein, denen die Abfälle in ihrem vorherigen Leben als Mineralwolleprodukte ausgesetzt waren. In Bezug auf die Bildung von Sekundärphasen gibt es zwischen den einzelnen Proben Überschneidungen. Zu ihnen zählen das Zeolithmineral Wairakit, welches

sich v.a. im annähernd neutralen Milieu bildete, das Schichtsilikat Magadiit, das sich in den sauren Bedingungen der Makrophagen zeigte und einige verschiedene Aluminium-Hydroxide, wie z.B. Gibbsite, in beiden Lungenmilieus. Allerdings konnte das Entstehen dieser Phasen unter den Bedingungen in der Lunge mit einer neuerlichen Literaturrecherche nicht untermauert werden. Die Sekundärphasen bilden sich in der Literatur erst bei höheren Temperaturen. Anhand der durch die Modellierung errechneten Sekundärphasen konnten bei den schlechter löslichen Proben keine Parallelen gefunden werden.

Ausblick:

Abschließend bleibt zu erwähnen, dass für eine genaue Betrachtung der Auswirkungen der Spezies Bor auf Glaswollen zukünftig eine große Anzahl an Proben interessant wäre. Um einen noch besseren Blick auf die Vermutung diesbezüglich zu bekommen, wäre eine Variation der oxidischen Zusammensetzung der Glaswollen bis zu hohen Borgehalten von bis zu 10 M-% hilfreich. Außerdem wäre für weitere Forschung auf diesem Gebiet ebenfalls eine Betrachtung der Fasern vor und nach den Löslichkeitsversuchen unter dem Rasterelektronenmikroskop interessant. Die optische Untersuchung kann dann Aufschluss über die im Modell berechneten Sekundärphasen geben.

## 6 Verzeichnisse

### 6.1 Literatur

- Ausschuss für Gefahrenstoffe, 2016. Technische Regeln für Gefahrenstoffe (TRGS) 905. Diese TRGS konkretisiert im Rahmen ihres Anwendungsbereichs Anforderungen der Gefahrstoffverordnung. Aufgestellt vom Ausschuss für Gefahrenstoffe (AGS).
- Barly, S.H.Q., Okhrimenko, D.V., Solvang, M., Yue, Y., Stipp, S.L.S., 2019. Dissolution of Stone Wool Fibers with Phenol-urea-formaldehyde Binder in a Synthetic Lung Fluid. *Chem. Res. Toxicol.* 32, 2398–2410. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.9b00179>
- Bauer, J.F., Law, B.D., Hesterberg, T.W., 1994. Dual pH durability studies of man-made vitreous fiber (MMVF). *Environmental Health Perspectives* 102, 61–65. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s561>
- Bayrisches Landesamt für Umwelt, 2018. UmweltWissen-Abfall: Künstliche Mineralfasern.
- BCCA, 2021. BCCA - Belgian Construction Certification Association npo. <https://www.bcca.be>. Zugegriffen: 17.2.2021.
- Bellmann, B., Muhle, H., Kamstrup, O., Draeger, U.F., 1994. Investigation on the durability of man-made vitreous fibers in rat lungs. *Environmental Health Perspectives* 102, 185–189. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s5185>
- Bergeron, B., Galois, L., Jollivet, P., Angeli, F., Charpentier, T., Calas, G., Gin, S., 2010. First investigations of the influence of IVB elements (Ti, Zr, and Hf) on the chemical durability of soda-lime borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 2315–2322. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.065>
- Bernstein, D.M., 2007. Synthetic vitreous fibers: a review toxicology, epidemiology and regulations. *Crit Rev Toxicol* 37, 839–886. <https://doi.org/10.1080/10408440701524592>
- BMAFJ, 2020. Verordnung der Bundesministerin für Arbeit, Familie und Jugend über Grenzwerte für Arbeitsstoffe sowie über krebserzeugende und fortpflanzungsgefährdende (reproduktionsstoxische) Arbeitsstoffe (Grenzwerteverordnung 2020 – GKV) StF: BGBl. II Nr. 253/2001. Letzte Änderung: BGBl. II Nr. 382/2020.
- BMJV, 2010. Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV). Bundesministerium für Justiz und Verbraucherschutz.
- BMK, 2020. Erläuterungen zur Abfallverzeichnisverordnung 2020.

- BMLFUW, 2008. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008 – DVO 2008) StF: BGBl. II Nr. 39/2008; inkl. Änderungen BGBl. II Nr. 185/2009, BGBl. II Nr. 178/2010, BGBl. II Nr. 455/2011, BGBl. II Nr. 104/2014 und BGBl. II Nr. 291/2016.
- BMLFUW, 2003. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über ein Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnisverordnung) StF: BGBl. II Nr. 570/2003; inkl. Änderungen BGBl. II Nr. 89/2005 und BGBl. II Nr. 498/2008.
- Campopiano, A., Cannizzaro, A., Angelosanto, F., Astolfi, M.L., Ramires, D., Olori, A., Canepari, S., Iavicoli, S., 2014. Dissolution of glass wool, rock wool and alkaline earth silicate wool: Morphological and chemical changes in fibers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 70, 393–406. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.05.023>
- Cannizzaro, A., Angelosanto, F., Barrese, E., Campopiano, A., 2019. Biosolubility of high temperature insulation wools in simulated lung fluids. *J Occup Med Toxicol* 14, 15. <https://doi.org/10.1186/s12995-019-0235-z>
- Christensen, V.R., Jensen, S.L., Guldborg, M., Kamstrup, O., 1994. Effect of chemical composition of man-made vitreous fibers on the rate of dissolution in vitro at different pHs. *Environmental Health Perspectives* 102, 83–86. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s583>
- de Meringo, A., Morscheidt, C., Thélohan, S., Tiesler, H., 1994. In vitro assessment of biodurability: acellular systems. *Environmental Health Perspectives* 102, 47–53. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s547>
- Dika Nguea, H., de Reydellet, A., Lehuédé, P., de Meringo, A., Robé, A., Le Faou, A., Rihn, B.H., 2008. A new in vitro cellular system for the analysis of mineral fiber biopersistence. *Arch Toxicol* 82, 435–443. <https://doi.org/10.1007/s00204-007-0257-7>
- Draeger, U., 2016. Gesundheitliche Bewertung von Mineralwollen an Hand der Biolöslichkeit. Deutsche Version.
- Eastes, W., Baron, P.A., Baier, R.E., Guldborg, M., Potter, R., 2007. Do Vitreous Fibers Break in the Lung? *Inhalation Toxicology* 19, 311–315. <https://doi.org/10.1080/08958370601144530>
- Eastes, W., Potter, R.M., Hadley, J.G., 2000. Estimating in vitro glass fiber dissolution rate from composition. *Inhal Toxicol* 12, 269–280. <https://doi.org/10.1080/089583700196149>
- EUCEB, 2021. EUCEB - European Certification Board for Mineral Wool Products. <http://www.euceb.org>. Zugegriffen: 9.2.2021.
- EUCEB, 2020. EXHIBIT 3 - The Chemical Range. V07. <https://www.bcca.be>. Heruntergeladen: 17.2.2021.

- Europ. Parlament und Rat der EU, 2008a. Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-VO).
- Europ. Parlament und Rat der EU, 2008b. Richtlinie 2008/98/EG (Abfallrahmenrichtlinie)).
- Europäische Kommission, 2015. Beschluss 2014/955/EU (Abfallverzeichnis).
- Fluegel, A., 2007. Chemical Durability Of Glasses. <https://www.glassproperties.com>.  
Zugegriffen: 8.11.2021.
- Frankel, G.S., Vienna, J.D., Lian, J., Scully, J.R., Gin, S., Ryan, J.V., Wang, J., Kim, S.H., Windl, W., Du, J., 2018. A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals. *npj Mater Degrad* 2, 15. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0037-2>
- Gamble, J.L., 1967. Chemical anatomy, physiology and pathology of extracellular fluid, 8. Auflage. ed. Cambridge Harvard Univ. Press.
- Geiser, M., Matter, M., Maye, I., Im Hof, V., Gehr, P., Schürch, S., 2003. Influence of airspace geometry and surfactant on the retention of man-made vitreous fibers (MMVF 10a). *Environ Health Perspect* 111, 895–901. <https://doi.org/10.1289/ehp.5888>
- geodz.com, 2021. Amorph. <http://www.geodz.com>. Zugegriffen: 9.2.2021.
- Geschäftsstelle Bau der WKÖ, 2018. Kurzanleitung für den Umgang mit künstlichen Mineralfasern (KMF) im Bauwesen - Glaswollen und Steinwollen.
- Guldberg, M., 1998. Measurement of in- vitro fibre dissolution rate at acidic pH. *The Annals of Occupational Hygiene* 42, 233–243. [https://doi.org/10.1016/S0003-4878\(98\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0003-4878(98)00026-X)
- Guldberg, M., de Meringo, A., Kamstrup, O., Furtak, H., Rossiter, C., 2000. The Development of Glass and Stone Wool Compositions with Increased Biosolubility. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 32, 184–189. <https://doi.org/10.1006/rtph.2000.1418>
- Guldberg, M., Jensen, S.L., Knudsen, T., Steenberg, T., Kamstrup, O., 2002. High-Alumina Low-Silica HT Stone Wool Fibers: A Chemical Compositional Range with High Biosolubility. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 35, 217–226. <https://doi.org/10.1006/rtph.2001.1523>
- Hamilton, J.P., Pantano, C.G., 1997. Effects of glass structure on the corrosion behavior of sodium-aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 222, 167–174. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)90110-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)90110-1)
- Heide, G., 2002. Zur Systematik nichtkristalliner Materialien. Habilitationsschrift. Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal.

- Hesterberg, T.W., Hart, G.A., 2000. Lung Biopersistence and in Vitro Dissolution Rate Predict the Pathogenic Potential of Synthetic Vitreous Fibers. *Inhalation Toxicology* 12, 91–97. <https://doi.org/10.1080/08958378.2000.11463234>
- Hjelmgaard, T., Thorsen, P.A., Bøtner, J.A., Kaurin, J., Schmücker, C.M., Nærum, L., 2018. Towards greener stone shot and stone wool materials: binder systems based on gelatine modified with tannin or transglutaminase. *Green Chem.* 20, 4102–4111. <https://doi.org/10.1039/C8GC02021C>
- Hoffmann- La Roche Aktiengesellschaft, Reiche, D., 2003. Roche-Lexikon Medizin: 62.000 Stichwörter, 2.200 Abbildungen und Tabellen, 40.000 englische Übersetzungen, 5., neu bearb. u. erw. Aufl., Taschenbuchausg. ed. Elsevier, Urban & Fischer, München.
- IARC, 2006. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol, International Agency for Research on Cancer - IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, France 2006.
- IARC, 2002. Man-made mineral fibres, International Agency for Research on Cancer - IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, France 2002.
- IARC, 1988. Man-made mineral fibres and Radon, International Agency for Research on Cancer - IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, France 1988.
- Innes, E., Yiu, H.H.P., McLean, P., Brown, W., Boyles, M., 2021. Simulated biological fluids – a systematic review of their biological relevance and use in relation to inhalation toxicology of particles and fibres. *Critical Reviews in Toxicology* 51, 217–248. <https://doi.org/10.1080/10408444.2021.1903386>
- Institute of Medicine (U.S.), 2006. Asbestos: selected cancers. National Academies Press, Washington, D.C.
- isover.at, 2021. EUCEB. Saint-Gobain ISOVER Austria GmbH. <http://www.isover.at>. Zugegriffen: 25.2.2021.
- Kaiserseder, E., 2017. Tierversuche - Pro und Kontra. *Das Vetojournal*. Ausgabe 07-08/2017. S. 34 - 39.
- Karasu, B., DemiRel, İ., Aydin, S., Dalkiran, M., LiK, B., 2020. Past and Present Approaches to Borosilicate Glasses. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*. <https://doi.org/10.31202/ecjse.672615>
- Knauf Insulation, 2021. E-Mail Korrespondenz zwischen T. Sattler und dem Werksleiter von Knauf Insulation Slowenien, Herrn M. Mente.

- knaufinsulation.at, 2021. ECOSE® Technologie. Knauf Insulation. <https://www.knaufinsulation.at>. Zugegriffen: 17.3.2021.
- Kommission der europäischen Gemeinschaften, 1997. Richtlinie 97/69/EG der Kommission vom 5. Dezember 1997 zur dreiundzwanzigsten Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt.
- Kowatsch, S., 2010. Mineral Wool Insulation Binders, in: Pilato, L., Phenolic Resins: A Century of Progress. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 209–242. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5_10)
- Kupczewska-Dobecka, M., Konieczko, K., Czerczak, S., 2020. Occupational risk resulting from exposure to mineral wool when installing insulation in buildings. *Int J Occup Med Environ Health* 33, 757–769. <https://doi.org/10.13075/ijomh.1896.01637>
- Law, B.D., Bunn, W.B., Hesterberg, T.W., 1990. Solubility of polymeric organic fibers and manmade vitreous fibers in Gambles Solution. *Inhalation Toxicology* 2, 321–339. <https://doi.org/10.3109/08958379009145261>
- Luoto, K., Holopainen, M., Karppinen, K., Perander, M., Savolainen, K., 1994. Dissolution of man-made vitreous fibers in rat alveolar macrophage culture and Gamble's saline solution: influence of different media and chemical composition of the fibers. *Environmental Health Perspectives* 102, 103–107. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s5103>
- mercier-instruments.com, 2021. The BET method for measurement of surface area. <https://mercier-instruments.com/en/>. Zugegriffen: 25.3.2021.
- Miller, B.G., Searl, A., Davis, J.M., Donaldson, K., Cullen, R.T., Bolton, R.E., Buchanan, D., Soutar, C.A., 1999. Influence of fibre length, dissolution and biopersistence on the production of mesothelioma in the rat peritoneal cavity. *Ann Occup Hyg* 43, 155–166.
- Morgan, A., Holmes, A., Davidson, W., 1982. Clearance of sized glass fibres from the rat lung and their solubility in vivo. *The Annals of Occupational Hygiene*. <https://doi.org/10.1093/annhyg/25.3.317>
- Muhle, H., Bellmann, B., Sebastian, K., Barig, A., Blome, H., 1998. Fasern - Tests zur Abschätzung der Biobeständigkeit und zum Verstaubungsverhalten, BIA-Report. HVBG, Sankt Augustin.
- nanopartikel.info, 2021. Frustrated phagocytosis. DaNa4.0 project. <https://nanopartikel.info>. Zugegriffen: 15.3.2021.
- Navy Environmental Health Center, 1997. Man-Made Vitreous Fibers. Technical Manual NEHC-TM6290.91-1 Rev. A.

- Neuhold, P., 2020. Arbeitsmedizinische Stellungnahme - Anfragebeantwortung zum Arbeitnehmerschutz beim Umgang mit Mineralwolle-Abfällen. Bundesministerium für Arbeit, Familie und Jugend, BMAFJ - IV/A/1 (Bau- und Bergwesen, Administration).
- Oberdörster, G., 1991. Deposition, elimination and effects of fibres in the respiratory tract of humans and animals (No. VDI Bericht 853).
- Ojovan, M.I., Lee, W.E., 2011. Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization. *Metal Mater Trans A* 42, 837–851. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0525-7>
- Österreichisches Parlament, 2002. Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 - AWG 2002) StF: BGBl. I Nr. 102/2002.
- Pepelko, W.E., 1987. Feasibility of dose adjustment based on differences in long-term clearance rates of inhaled particulate matter in humans and laboratory animals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 7, 236–252. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(87\)90036-5](https://doi.org/10.1016/0273-2300(87)90036-5)
- Poinsot, C., Toulhoat, P., Goffé, B., 1998. Chemical interaction between a simulated nuclear waste glass and different backfill materials under a thermal gradient. *Applied Geochemistry* 13, 715–734. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00007-9)
- Pott, F., Friedrichs, K.H., 1972. Tumoren der Ratte nach i.p.-Injektion faserförmiger Stäube. *Naturwissenschaften* 59, 318–318. <https://doi.org/10.1007/BF00593370>
- Potter, R.M., Olang, N., 2013. The effect of a new formaldehyde-free binder on the dissolution rate of glass wool fibre in physiological saline solution. *Part Fibre Toxicol* 10, 13. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-13>
- Rabelo Monich, P., Romero, A.R., Höllen, D., Bernardo, E., 2018. Porous glass-ceramics from alkali activation and sinter-crystallization of mixtures of waste glass and residues from plasma processing of municipal solid waste. *Journal of Cleaner Production* 188, 871–878. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.167>
- RAL, 2021a. Geschichte: Die RAL Gütezeichen Historie. <https://www.ral-guetezeichen.de>. Zugegriffen: 8.2.2021.
- RAL, 2021b. RAL-GZ 388, Erzeugnisse aus Mineralwolle. <https://www.ral-guetezeichen.de>. Zugegriffen: 8.2.2021.
- Revie, R.W., Uhlig, H.H., 2011. Uhlig's corrosion handbook, 3rd ed. ed, The Electrochemical Society series. Wiley, Hoboken, N.J.
- Salthammer, T., 2013. Formaldehyd in der Umgebungsluft: von der Innenluftverunreinigung zur Außenluftverunreinigung? *Angew. Chem.* 125, 3402–3410. <https://doi.org/10.1002/ange.201205984>

- Sampl, K., 2019. Charakterisierung von künstlichen Mineralfasern als Grundlage für Recyclingmethoden.
- Sattler, T., 2019. Aufnahmen von Mineralwollen. Umfasst sowohl Produkte als auch Abfälle.
- Sattler, T., Dietrich, V., Schimek, J., Vollprecht, D., 2020a. Eignung ungefährlicher Mineralwolleabfälle als aufbereiteter hydraulisch wirksamer Zusatzstoff in der Zementindustrie. Beitrag Recy & Depotech 2020.
- Sattler, T., Pomberger, R., Schimek, J., Vollprecht, D., 2020b. Minerl Wool Waste in Austria, Associated Health Aspects and Recycling Options. *Detritus* 174–180. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2020.13904>
- Schaeffer, H.A., Langfeld, R., 2014. *Werkstoff Glas, Technik im Fokus*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37231-5>
- Scholze, H., Conradt, R., 1987. An in vitro study of the chemical Durability of siliceous fibres. *The Annals of Occupational Hygiene*. <https://doi.org/10.1093/annhyg/31.4B.683>
- Searl, A., 1994. A review of the durability of inhaled fibres and options for design of safer fibres. *The Annals of Occupational Hygiene*. <https://doi.org/10.1093/annhyg/38.6.839>
- Sebastian, K., Fellman, J., Potter, R., Bauer, J., Searl, A., Meringo, A. d., Maquin, B., Reydelle, A. d., Jubb, G., Moore, M., 2002. EURIMA test guideline: In-vitro acellular dissolution of man-made vitreous silicate fibres. *Glass Sci. Technol.* 75, 263–270.
- Shalihin, M.G.J., Utami, P., Nurpratama, M.I., 2020. The Subsurface Geology and Hydrothermal Alteration of the Dieng Geothermal Field, Central Java: A Progress Report. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 417, 012010. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/417/1/012010>
- Širok, B., Blagojević, B., Bullen, P., 2008. *Mineral wool: production and properties*, 1. publ. ed. Woodhead Publ. [u.a.], Cambridge.
- Smedskjaer, M.M., Solvang, M., Yue, Y., 2010. Crystallisation behaviour and high-temperature stability of stone wool fibres. *Journal of the European Ceramic Society* 30, 1287–1295. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.009>
- Stanton, M.F., Layard, M., Tegeris, A., Miller, E., May, M., Kent, E., 1977. Carcinogenicity of Fibrous Glass: Pleural Response in the Rat in Relation to Fiber Dimension: *Journal of the National Cancer Institute* 587–603.

- Suder Egnot, N., Benson, S.M., Vater, M.F., Hazan, R., Patel, O., Marsh, G.M., 2020. Systematic review and meta-analysis of epidemiological literature evaluating the association between exposure to man-made vitreous fibers and respiratory tract cancers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 112, 104585. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104585>
- Teschner, R., 2019. *Glasfasern*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-58371-5>
- Thelohan, S., de Meringo, A., 1994. In Vitro Dynamic Solubility Test: Influence of Various Parameters. *Environmental Health Perspectives* 102, 91. <https://doi.org/10.2307/3432066>
- Vollprecht, D., 2019. Innovative Deponierung sowie Recycling von Mineralwolleabfällen im Bergversatz, in der Zementindustrie und in der Mineralwolleindustrie – das Projekt RecyMin. Berliner Konferenz für Mineralische Nebenprodukte und Abfälle.
- Warren, B.E., 1941. Summary of work on atomic arrangement in glass. *J American Ceramic Society* 24, 256–261. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1941.tb14858.x>
- White, W.B., 1992. Theory of Corrosion of Glass and Ceramics. Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors 2.
- Wohlleben, W., Waindok, H., Daumann, B., Werle, K., Drum, M., Egenolf, H., 2017. Composition, Respirable Fraction and Dissolution Rate of 24 Stone Wool MMVF with their Binder. *Part Fibre Toxicol* 14, 29. <https://doi.org/10.1186/s12989-017-0210-8>
- Yliniemi, J., Ramaswamy, R., Luukkonen, T., Laitinen, O., de Sousa, Á.N., Huuhtanen, M., Illikainen, M., 2021. Characterization of mineral wool waste chemical composition, organic resin content and fiber dimensions: Aspects for valorization. *Waste Management* 131, 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.06.022>
- Zachariasen, W.H., 1932. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>
- Zhen-Wu, B.Y., Prentice, D.P., Ryan, J.V., Ellison, K., Bauchy, M., Sant, G., 2020. zeo19: A thermodynamic database for assessing zeolite stability during the corrosion of nuclear waste immobilization glasses. *npj Mater Degrad* 4, 2. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0106-1>

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

AES	alkaline earth silicate
Al	Aluminium

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumtrioxid
Anm.	Anmerkung
ap	all phases
AVV	Abfallverzeichnisverordnung
AWG	Abfallwirtschaftsgesetz
B	Bor
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bortrioxid
Ba	Barium
BaO	Bariumoxid
bzw.	beziehungsweise
Ca	Calcium
CaO	Calciumoxid
CAS	Chemical Abstracts Service
Cat. oder Kat.	Kategorie
ctm	compared to material
DTL	detection limit
DVO	Deponieverordnung
engl.	englisch
EU	Europäische Union
EURIMA	European Insulation Manufacturers Association (engl.)
Fe	Eisen
GKV	Grenzwertverordnung
HTIW	high temperatur insulation wool
IARC	International Agency for Research on Cancer
JEMRB	Joint European Medical Research Board (engl.)
K	Kalium
K <sub>2</sub> O	Dikaliumoxid
KMF	künstliche Mineralfasern
KZW	Kurzzeitwert
Li <sub>2</sub> O	Dilithiumoxid
M- %	Massenprozent
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
max.	maximal
Min.	Minute/n
mind.	mindestens
Mg	Magnesium
MgO	Magnesiumoxid
Na	Natrium
Na <sub>2</sub> O	Dinatriumoxid
NAIMA	North American Insulation Manufacturers Association (engl.)
NBO	non-bridging oxygen
Nr.	Nummer
O	Sauerstoff

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphorpentoxid
RM	RecyMin
s.	siehe
Si	Silizium
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SN	Schlüsselnummer
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TMW	Tagesmittelwert
TS	Trockensubstanz
u.a.	unter anderen/m
v.a.	vor allem
vgl.	vergleiche
WHO	World Health Organization (engl.)
z.B.	zum Beispiel
ZrO <sub>2</sub>	Zirconiumdioxid

### 6.3 Tabellen

Tabelle 1: Mittlere Zusammensetzung von Glas- bzw. Steinwolleprodukten aus unterschiedlichen Quellen. ....	8
Tabelle 2: Hauptbestandteile von Glaswollen aus diversen Quellen (wenn notwendig, auf eine Stelle nach dem Komma gerundet).....	17
Tabelle 3: Mögliche Zusammensetzung des modifizierten Lungenfluids für die dynamische Durchflussanalyse (Muhle et al. 1998:210).....	27
Tabelle 4: Bereiche für sechs Hauptoxide, in denen der KI gut mit der Auflösungsgeschwindigkeit $K_{dis}$ von Borsilikat-Glasfasern korreliert (Eastes et al. 2000). ....	31
Tabelle 5: Übersicht der Bewertung sortenreinen Mineralwolleabfällen, bei der der Hersteller bekannt ist (BMK 2020:31). ....	40
Tabelle 6: Überblick der untersuchten Mineralwolleproben.....	43
Tabelle 7: Wichtigste Oxidgehalte und andere Parameter der Steinwolleproben in M-%. ....	44
Tabelle 8: Wichtigste Oxidgehalte der Glaswolleproben und Summengehalte in M-%. ....	45
Tabelle 9: Liste der verwendeten Laborutensilien, Messgeräte und der benötigten Chemikalien. ....	50
Tabelle 10: Schlussendlich eingestellte CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> -Konzentrationen der modellierten Mineralwolleproben. ....	63
Tabelle 11: Siliziumdioxidgehalt der untersuchten Mineralwolleproben. ....	65
Tabelle 12: Aluminiumoxidgehalt der untersuchten Mineralwolleproben.....	71
Tabelle 13: Boroxidgehalte der untersuchten Mineralwollen.....	77

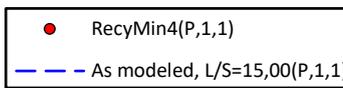
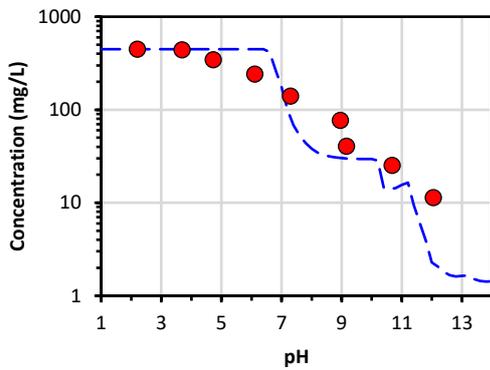
## 6.4 Abbildungen

Abbildung 1: Glaswolleprodukt der Firma Isover (Sattler 2019). .....	5
Abbildung 2: Steinwolleprodukt der Firma Isover (Sattler 2019). .....	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Makrophage, die mit einer Faser innerhalb des Alveolarraumes interagiert (Innes et al. 2021:219). .....	11
Abbildung 4: Schematische Darstellung des strukturellen Unterschieds zwischen Kristallen (a) und Gläsern (b) (Teschner 2019:4). .....	14
Abbildung 5: Darstellung einer Plexiglas-Durchflusszelle (Barly et al. 2019). .....	26
Abbildung 6: Das RAL-Gütezeichen (links) und das EUCEB-Zertifikat (rechts) (Draeger 2016; isover.at 2021). .....	35
Abbildung 7: Übersicht der Unterschiede bei Produkt- und Abfallrecht (erstellt in MS PowerPoint nach Vollprecht 2019:7). .....	37
Abbildung 8: Gemischter Mineralwolleabfall (Sattler 2019). .....	41
Abbildung 9: Steinwolleabfall mit anhaftender Verunreinigung (Sattler 2019). .....	41
Abbildung 10: Ternärdiagramm sämtlicher Mineralwolleproben, Alkali- & Erdalkalimetalloxide, $Al_2O_3+Fe_2O_3$ und $SiO_2$ (erstellt in MS Excel). .....	46
Abbildung 11: Ternärdiagramm sämtlicher Mineralwolleproben, Alkali- & Erdalkalimetalloxide, $Al_2O_3+Fe_2O_3$ und $B_2O_3$ (erstellt in MS Excel). .....	47
Abbildung 12: Mit den Proben und der Lösung befüllte Schüttelgläser vor dem Einspannen in den Schüttler (Aufnahme vom 19.5.2021). .....	48
Abbildung 13: Elutionsversuche - Mineralwolleproben nach einigen Minuten im Schüttler (Aufnahme vom 19.5.2021). .....	49
Abbildung 14: Das compared-to-material-Diagramm (oben) und das all-phases-Diagramm (unten) am Beginn des Modellierungsvorganges von Si der Probe RM 4. ....	53
Abbildung 15: Das ctm- und ap-Diagramm in Folge der ersten Anpassungen des Modells. .	55
Abbildung 16: Das ctm- und ap-Diagramm nach der zweiten Modellanpassung. ....	56
Abbildung 17: Die ctm- und ap-Diagramme nach weiteren Schritt im Modellierungsvorgangs. ....	57
Abbildung 18: Die ctm- und ap-Diagramme am Ende der Modellierung von Si der Probe RM 4. ....	58
Abbildung 19: Ca-Modell der Probe RM 36 bei einer $CO_3^{2-}$ -Konzentration von 500 mg/kg TS. ....	60

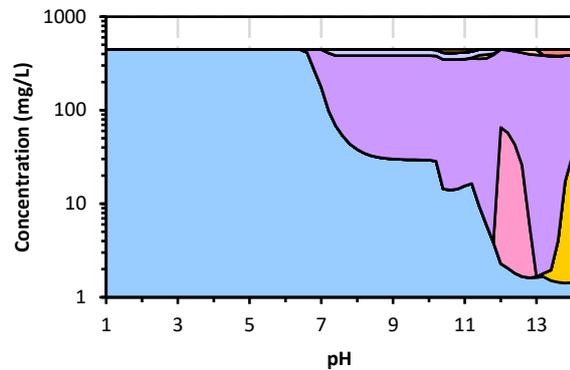
Abbildung 20: Ca-Modell der Probe RM 36 bei CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -Konzentration von 20.000 mg/kg TS (oben), 40.000 mg/kg TS (Mitte) und 400.000 mg/kg TS (unten).....	61
Abbildung 21: ctm- und ap-Diagramm des Siliziums für Probe RM 4.....	65
Abbildung 22: cmt- und ap-Diagramme des Siliziums der Probe RM 9.....	66
Abbildung 23: ctm- und ap Diagramme des Siliziums der Probe RM 26. ....	67
Abbildung 24: ctm- und ap-Diagramm des Siliziums für Probe RM 46.....	68
Abbildung 25: ctm- und ap-Diagramm des Siliziums von RM 12.....	68
Abbildung 26: ctm- und ap Diagramme des Siliziums von RM 36 oben und RM 41 unten. ....	69
Abbildung 27: Die Löslichkeit des Siliziums bei den in der Lunge relevanten pH-Werten. ....	70
Abbildung 28: ctm- und ap-Diagramme des Aluminiums der Probe RM 4 oben und RM 9 unten.....	72
Abbildung 29: ctm- und ap-Diagramm des Aluminiums der Probe RM 26.....	73
Abbildung 30: ctm- und ap Diagramme des Aluminiums der Proben RM 12 und RM 36.....	74
Abbildung 31: ctm- und ap-Diagramm des Aluminiums der Probe RM 41.....	75
Abbildung 32: Die Löslichkeit des Aluminiums bei den in der Lunge relevanten pH-Werten. ....	76
Abbildung 33: ctm- und ap-Diagramm von Bor bei Probe RM 4.....	78
Abbildung 34: ctm-Diagramme von Bor für die Proben RM 9, RM 26 und RM 46. ....	79
Abbildung 35: Die Löslichkeit von Bor bei den in der Lunge relevanten pH-Werten.....	80
Abbildung 36: ctm-Diagramme von Bor bei den Steinwolleproben. ....	81
Abbildung 37: Die Löslichkeit des Calciums bei den in der Lunge relevanten pH-Werten.....	82
Abbildung 38: Die Löslichkeit des Magnesiums bei den in der Lunge relevanten pH-Werten. ....	83
Abbildung 39: Die Löslichkeit des Eisens bei Steinwollen bei den pH-Werten 4,5 & 7,4. ....	84

# Anhang

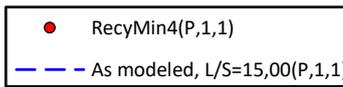
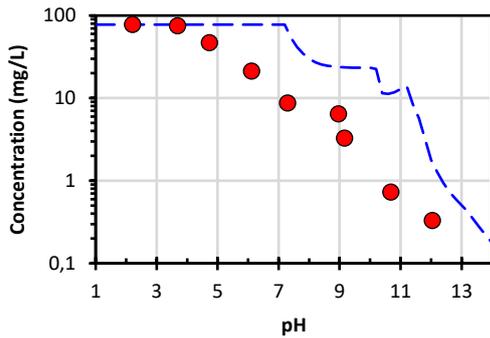
pH dependent concentration of Calcium



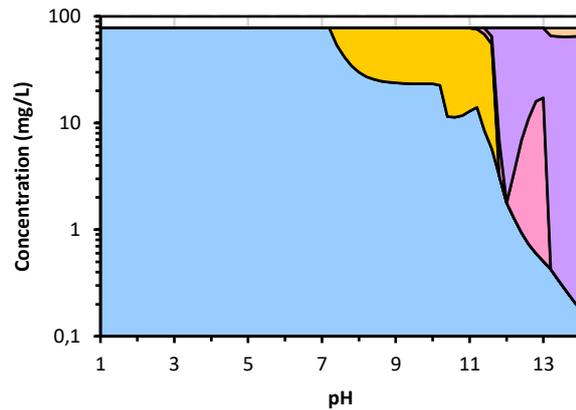
Ca Profile at L/S=15 L/kg - RM4



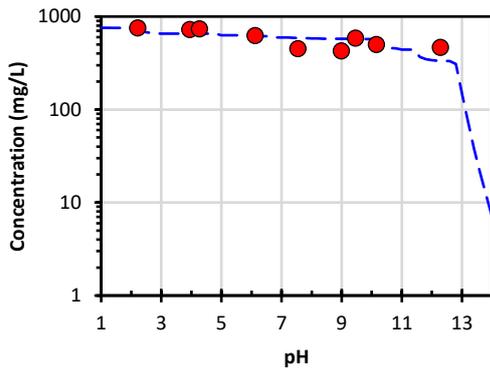
pH dependent concentration of Magnesium



Mg Profile at L/S=15 L/kg - RM4

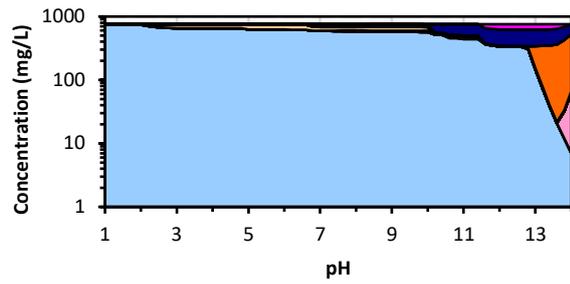


pH dependent concentration of Calcium



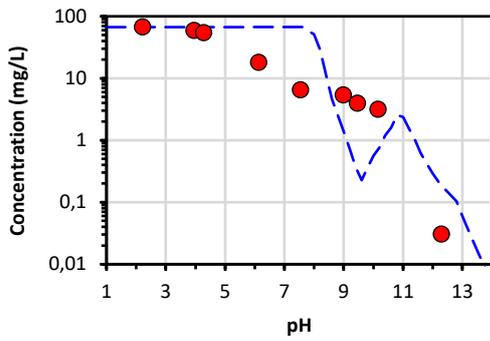
● RecyMin9(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Ca Profile at L/S=15 L/kg - RM9



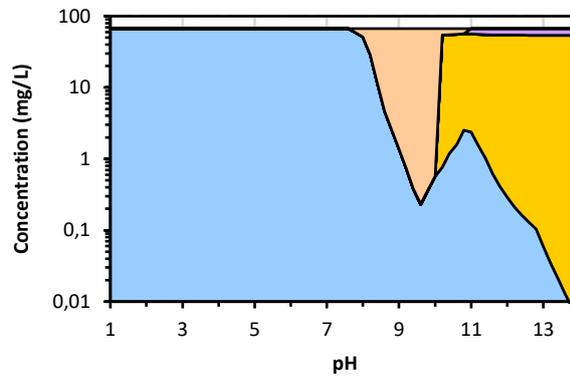
■ Total Dissolved  
 ■ AA\_2CaO\_Al2O3\_SiO2\_8H2O[s]  
 ■ AA\_Calcite  
 ■ Anhydrite  
 ■ BaCaSO4[50%Ba]  
 ■ CaSrSO4[25%Sr]  
 ■ CaZincate  
 ■ Fluorite  
 ■ Portlandite  
 ■ Wollastonite  
 ■ AA\_2CaO\_Al2O3\_SiO2\_8H2O[s]  
 ■ AA\_Calcite  
 ■ Anorthite  
 ■ CaSrSO4[25%Sr]  
 ■ FC03Apatite  
 ■ Hilgenstockite  
 ■ Wairakite  
 ■ monosulfate\_EC\_N

pH dependent concentration of Magnesium



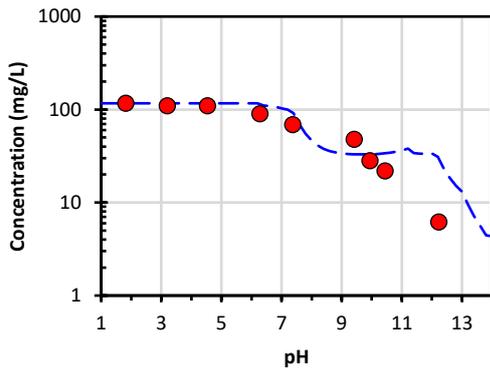
● RecyMin9(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Mg Profile at L/S=15 L/kg - RM9



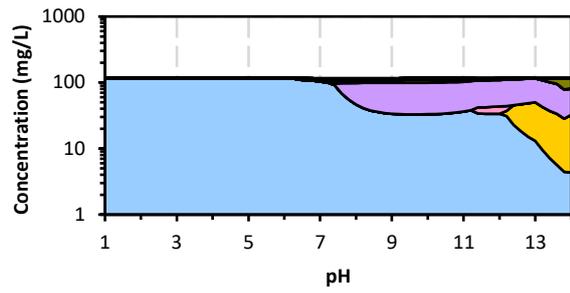
■ Total Dissolved  
 ■ Cem07\_M4AcH9  
 ■ FC03Apatite  
 ■ Forsterite  
 ■ Sepiolite[c]

pH dependent concentration of Calcium



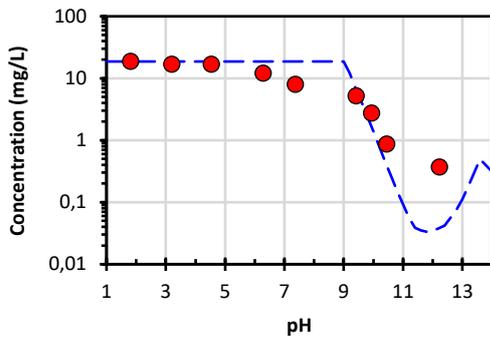
● RecyMin26(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Ca Profile at L/S=15 L/kg - RM26



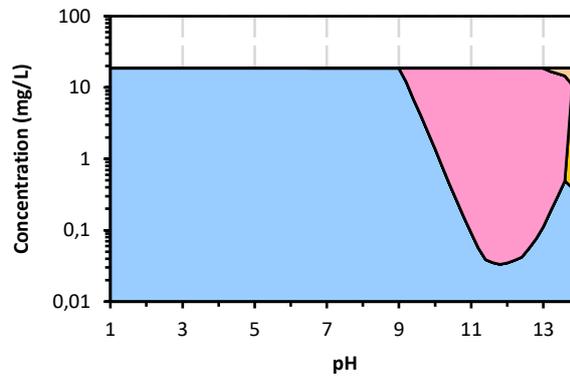
Total Dissolved	ettr_ss
AA_2CaO_Al2O3_SiO2_8H2O[s]	AA_Calcite
Anorthite	FCO3Apatite
Fluorite	Hilgenstockite
Merwinite	Tobermorite
Wairakite	

pH dependent concentration of Magnesium



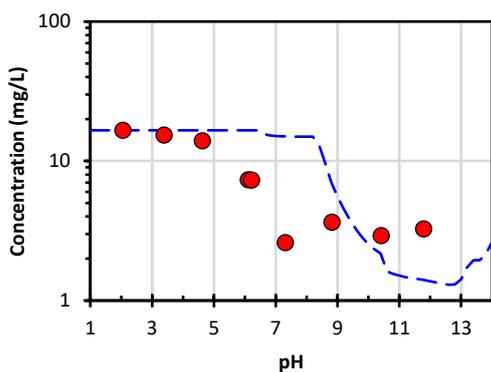
● RecyMin26(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Mg Profile at L/S=15 L/kg - RM26



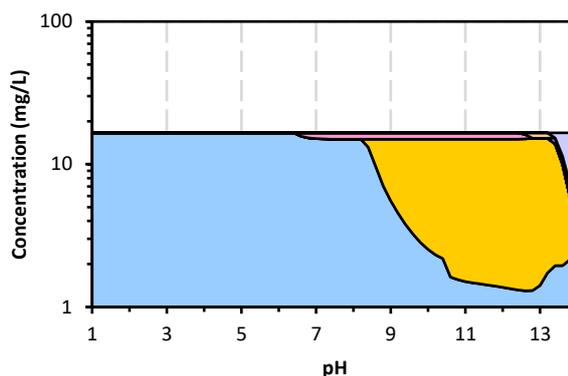
Total Dissolved	Artinite	Clinoenstatite
FCO3Apatite	Merwinite	Mg-Ferrite

pH dependent concentration of Calcium



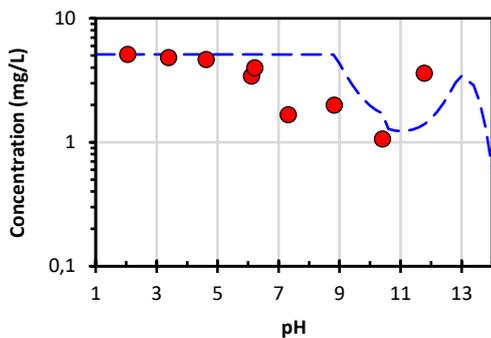
● RecyMin46(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Ca Profile at L/S=15 L/kg - RM46



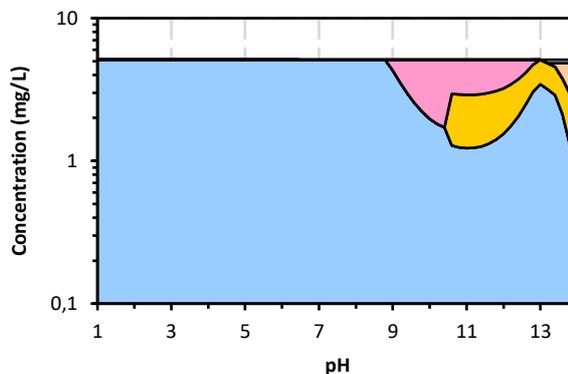
■ Total Dissolved ■ AA\_Calcite ■ FCO3Apatite  
 ■ Hxyapatite[3] ■ Hydroxyapatite ■ Merwinite

pH dependent concentration of Magnesium



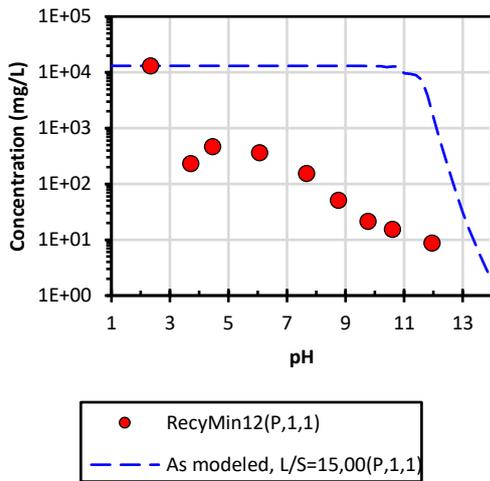
● RecyMin46(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Mg Profile at L/S=15 L/kg - RM46

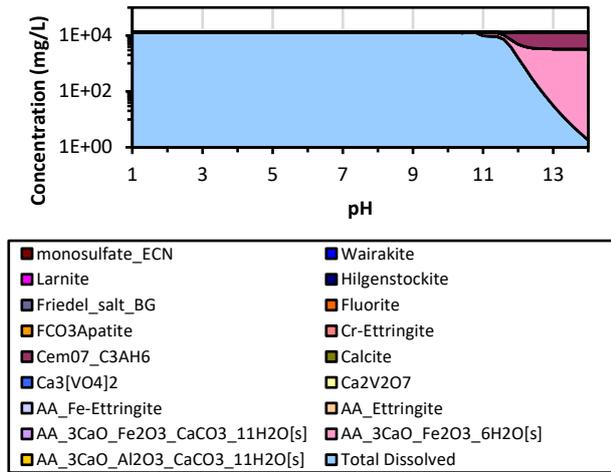


■ Total Dissolved ■ AA\_CO3-hydratcalcite ■ AA\_Magnesite  
 ■ FCO3Apatite ■ Merwinite ■ Mg-Ferrite

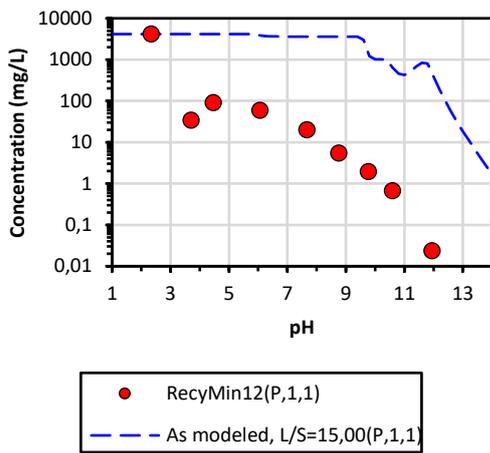
pH dependent concentration of Calcium



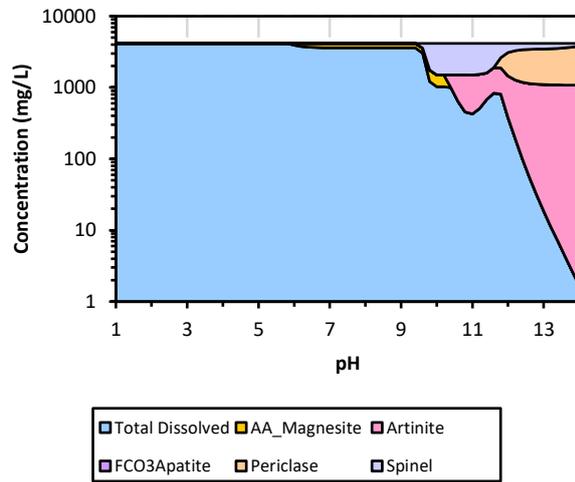
Ca Profile at L/S=15 L/kg - RM12



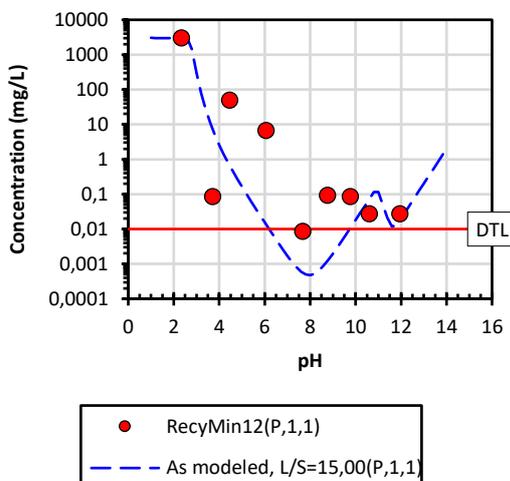
pH dependent concentration of Magnesium



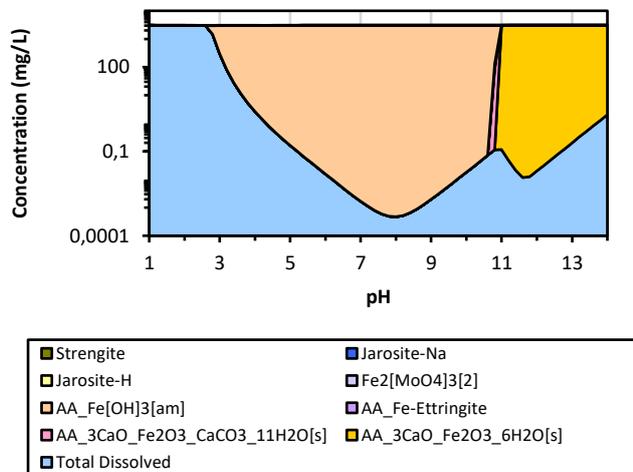
Mg Profile at L/S=15 L/kg - RM12



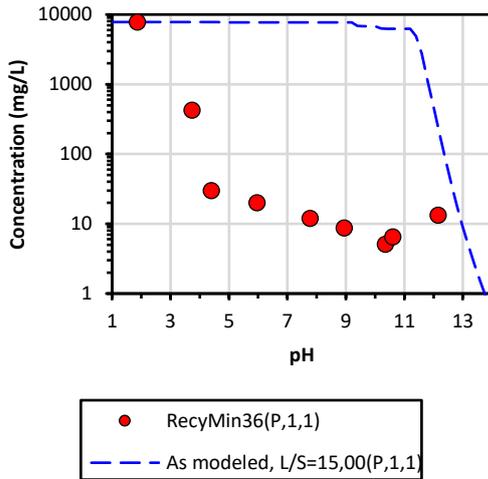
pH dependent concentration of Iron



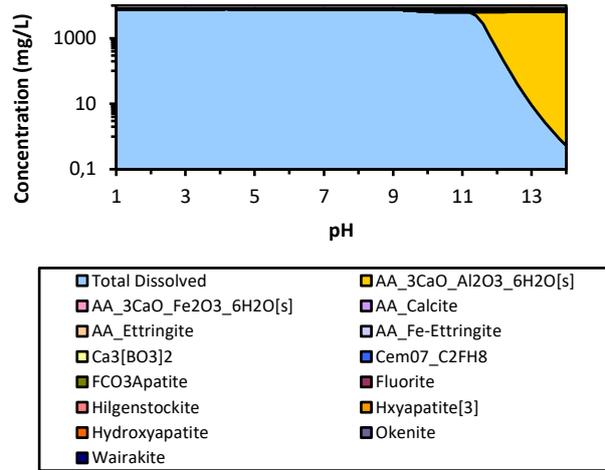
Fe Profile at L/S=15 L/kg - RM12



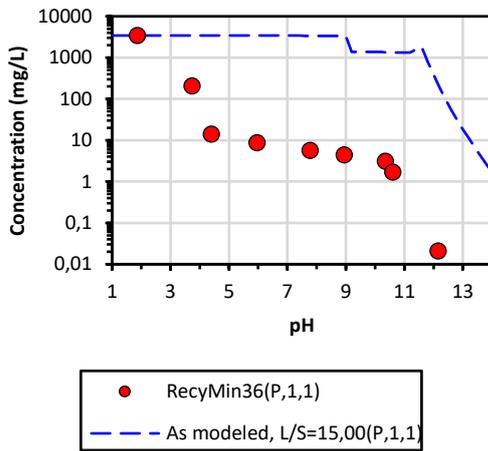
pH dependent concentration of Calcium



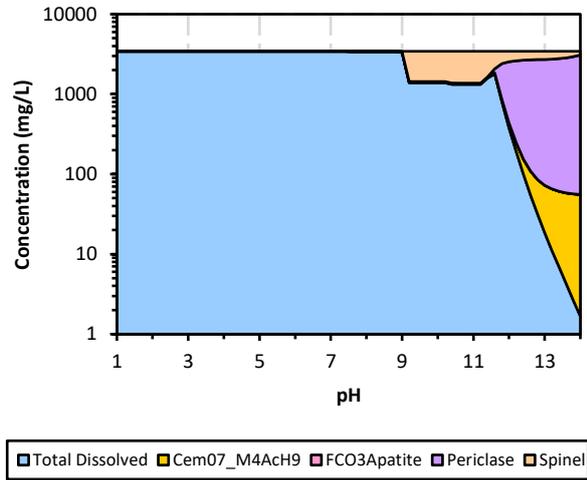
Ca Profile at L/S=15 L/kg - RM36



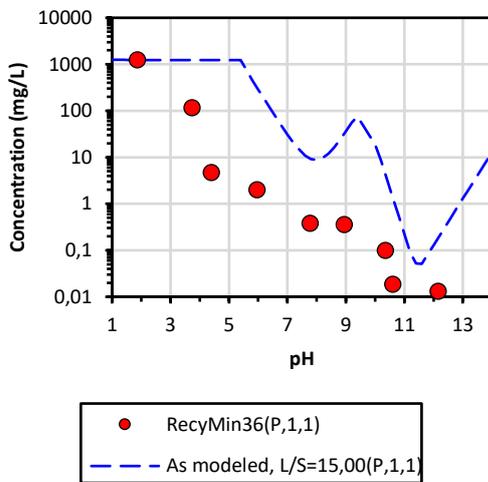
pH dependent concentration of Magnesium



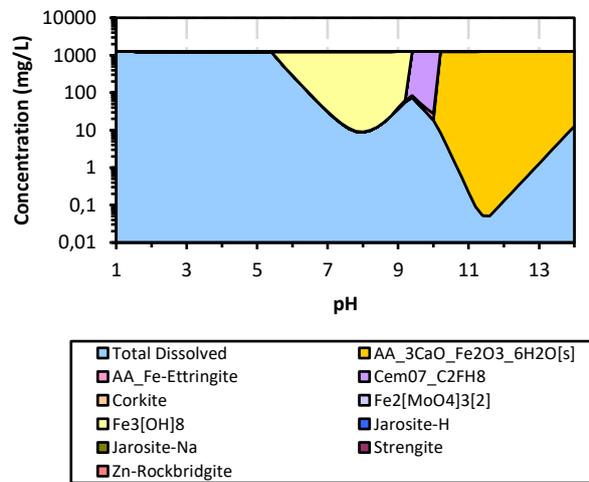
Mg Profile at L/S=15 L/kg - RM36



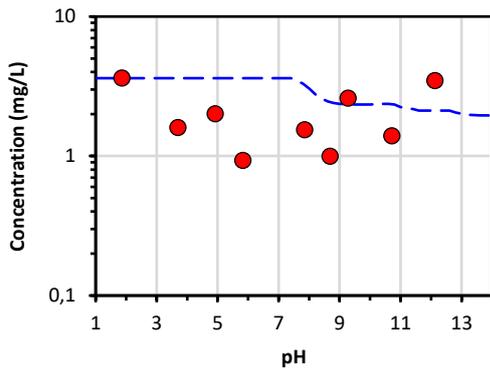
pH dependent concentration of Iron



Fe Profile at L/S=15 L/kg - RM36

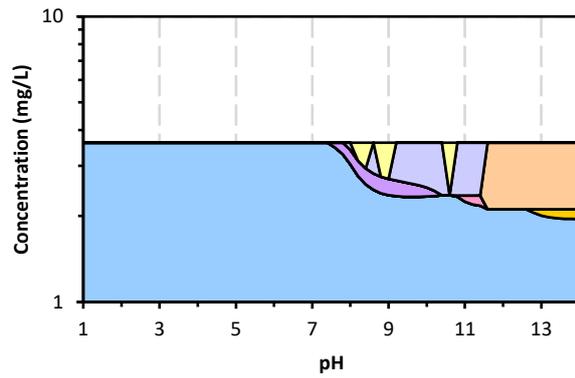


pH dependent concentration of Calcium



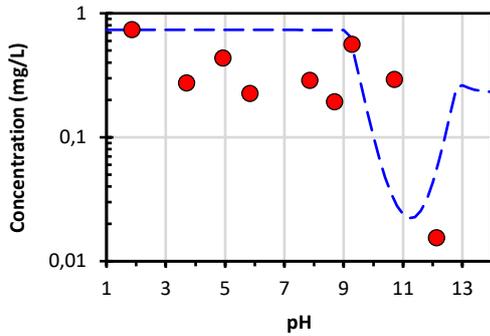
● RecyMin41(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Ca Profile at L/S=15 L/kg - RM41



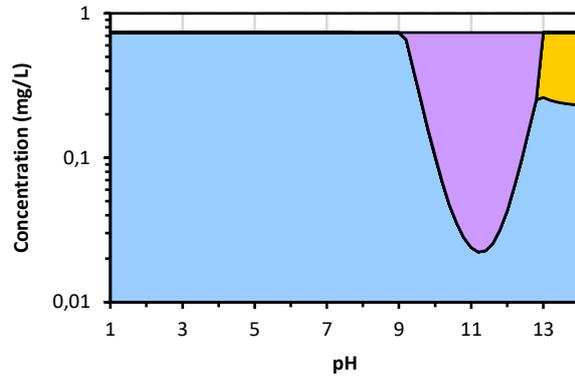
■ Total Dissolved ■ Ca3[BO3]2 ■ Cem07\_Calcite ■ FCO3Apatite  
 ■ Hilgenstockite ■ Hxyapatite[3] ■ Hydroxyapatite

pH dependent concentration of Magnesium



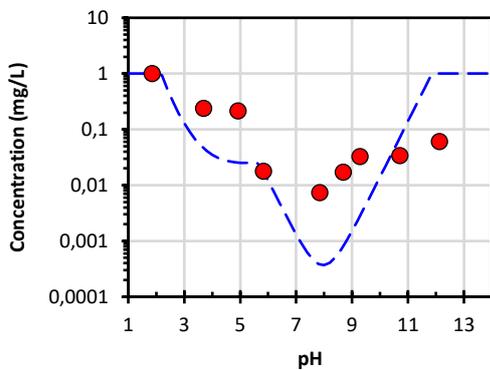
● RecyMin41(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Mg Profile at L/S=15 L/kg - RM41



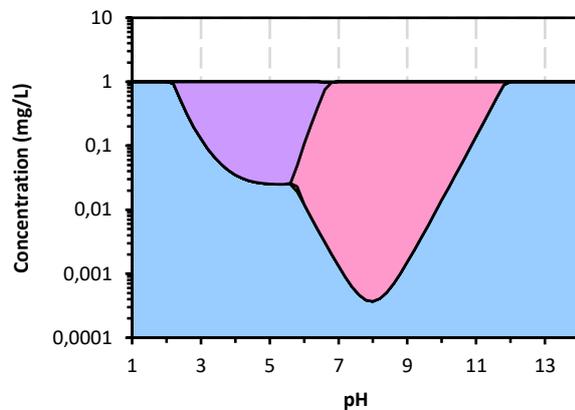
■ Total Dissolved ■ Artinite ■ FCO3Apatite ■ Talc

pH dependent concentration of Iron



● RecyMin41(P,1,1)  
 - - - As modeled, L/S=15,00(P,1,1)

Fe Profile at L/S=15 L/kg - RM41



■ Total Dissolved ■ Corkite ■ Ferrihydrite ■ Strengite ■ Zn-Rockbridgite