

SCHAFWOLLE ALS REAKTIVES SORBENS FÜR LUFTSCHADSTOFFE IM INNENRAUM

TEIL 1 ALDEHYDE

Robert Sweredjuk***, Gabriele Wortmann*, Gerd Zwiener**,
Fritz Doppelmayer***

*Deutsches Wollforschungsinstitut, Aachen, **eco-Umweltinstitut, Köln,
***Fritz Doppelmayer GmbH, Kempten,

WOLLE ALS REAKTIVES SORBENS FÜR LUFTSCHADSTOFFE IM INNENRAUM

Herausforderung

Die Problematik der Schadstoffbelastung der Luft in Innenräumen war und ist Gegenstand intensiver offizieller und öffentlicher Diskussionen /1/.

Während für die Qualität der Aussenluft seit vielen Jahren umfassende Regeln vorliegen (z.B. TA-Luft), existieren für die Innenraumluft erst sehr wenige Ansätze für Beurteilungs- und Empfehlungsmaßstäbe, obwohl der Mensch in hoch industrialisierten Ländern den größten Teil seines Lebens in Innenräumen verbringt /1/. Von der Evolution konzipiert, sich im Freien zu bewegen, hält er sich zu über 90% seiner Zeit in Innenräumen auf und ist dabei einer Vielzahl von gesundheitsschädigenden Luftschadstoffen ausgesetzt, für die keine oder kaum Grenz-, bzw. Höchstwerte existieren. Dieses Verhältnis der Exposition des Menschen mit bis zu 2.500 verschiedenen Luftschadstoffen in Innenräumen läßt dieser besonderen Situation eine bedeutsame Rolle zukommen.

Die Wirkung bestimmter Luftschadstoffe läßt sich insbesondere an der Risikogruppe Kinder beobachten. Im Vergleich zum Erwachsenen unterscheidet sich der kindliche Organismus durch ein empfindlicheres Atemtraktssystem, durch dünnere Hautschichten und durch eine erhöhte Reaktionsbereitschaft des Immunsystems. Gerade die veränderten Lebensbedingungen und -gewohnheiten führen dazu, daß sich Kinder längere Zeit als früher in geschlossenen Räumen wie beispielsweise Kindergärten, Kinderhorte und Schulen aufhalten. Außerdem kommt es wegen der inzwischen gut isolierten Innenräume zu einem geringeren Luftaustausch und damit zu einem Anstieg der Innenraumbelastung. Unzweifelhaft ist in den letzten Jahren eine Zunahme der allergischen Erkrankungen zu beobachten. Allergien stellen damit auch in finanzieller Hinsicht ein bedeutsames Problem dar. Etwa vier Millionen Menschen in der Bundesrepublik, Tendenz steigend, leiden an einer atopischen Dermatitis. Etwa 10 bis 20% aller Schulkinder sind von einer Allergie betroffen, Tendenz steigend /2/. Die Symptome der Erkrankungen durch Luftschadstoffe werden mit zunehmender Häufigkeit in der Bevölkerung beobachtet („Sick Building Syndrome“). Sie treten insbesondere in Verbindung mit Neubauten, Renovierungsarbeiten, Umbauten sowie bei raumluftechnischen Anlagen auf /3/.

Besonders dringender Sanierungsbedarf besteht bei vielen öffentlichen Gebäuden sowie im Fertighaus- bzw. Holzhausbereich, bei denen in großem Umfang Holzwerkstoffe eingebaut wurden. Nach geltendem Recht dürfen nur Holzwerkstoffe der Emissionsklasse E 1 in den Handel kommen. Damit soll sichergestellt werden, daß der vom ehemaligen Bundesgesundheitsamt (BGA, jetzt BgVV) empfohlene Richtwert für die Formaldehyd-Konzentration in der Raumluft von 0,1 ppm eingehalten wird.

Tatsache ist aber, daß ein ausreichender Schutz der Bevölkerung vor unzumutbaren Formaldehyd-Konzentrationen in Innenräumen derzeit nicht gewährleistet ist. Nach Schätzungen wird der Richtwert des BgVV für Formaldehyd in etwa 10% der Haushalte überschritten (Bundesgesundheitsbl. 9/92, S. 482), wovon letztlich mehrere Millionen Menschen betroffen sind. Der Minimierung der Formaldehyd-Belastung in Innenräumen kommt somit eine große gesundheitliche und volkswirtschaftliche Bedeutung zu. In bestehenden Gebäuden ist es aufgrund konstruktiver Gegebenheiten oft nicht möglich, die Emissionsquellen zu entfernen. Darüber hinaus existierten bislang keine dauerhaft wirksamen Sanierungsmaßnahmen für formaldehydbelastete Räume bzw. Gebäude.

Ausgangspunkt für ein Lösungskonzept

Auf den menschlichen Körper toxisch wirkende Substanzen reagieren u.a. durch ihre Bindung an körpereigenes Protein (Aldehyde und Isocyanate mit Schleimhäuten, PCP mit Blutplasma-Proteinen usw. /4/). Ausgangspunkt für einen Lösungsansatz war die Überlegung, dass mit Körperprotein reagierende Luftschadstoffe in ähnlicher Weise mit dem Wollprotein, das den Skelettproteinen von tierischen Zellen verwandt ist, reagieren sollten.

Schafwolle als ein typisches Faserprotein besteht zu 97 % aus Proteinen, die den Keratinen zugeordnet werden. Wollproteine sind wie alle Proteine - also auch körpereigene - Makromoleküle und bestehen i.d.R. aus bis zu 24 verschiedenen Aminosäuren. Aus der Art und der Anordnung der Aminosäuren resultieren unterschiedliche Protein-Typen, wie beispielsweise Enzyme, Antikörper, Albumine, Keratine usw..

Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren mit der allgemeinen Formel



Die einzelnen Aminosäuren unterscheiden sich in der Art des Restes **R**. Abhängig von der Art dieses Restes lassen sich die Aminosäuren in verschiedene Gruppen einteilen (s. Tab.1).

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Aminosäuren besitzen reaktive, funktionelle Gruppen in der Seitenkette, die es ihnen ermöglichen, mit verschiedenen chemischen Verbindungen zu reagieren. Dies gilt unter bestimmten Voraussetzungen auch wenn diese Aminosäuren als Makromolekül in einem Proteinverbund vorliegen. Ca. 65% der Aminosäure-Bausteine der Wollproteine tragen reaktive Gruppen in der Seitenkette. In der Wollchemie macht man sich die Reaktivität der Wollproteine zunutze, um mit vergleichsweise großen Mengen an Formaldehyd die Wolle gezielt zu verändern (Stabilisierung der Faser durch Quervernetzung, Desinfektion). In Umkehrung des genannten Zweckes, die Wolle für textile Anwendungen gezielt zu modifizieren, wird im vorgestellten Lösungsansatz die Reaktivität der Wollproteine genutzt, kritische Konzentrationen von Formaldehyd durch bauliche Maßnahmen in der Raumluft zu senken.

Lösungsansatz

In Zusammenarbeit mit dem eco-Umweltinstitut, wurden zunächst Prüfkammer-Untersuchungen durchgeführt. Für die Versuche wurde ein Nadelvlies aus Schafwolle der Fa. Fritz Doppelmayer GmbH, Kempten (SchafWolle[®]) verwendet. Derartige Wollvliese werden ohne Oberflächenbehandlung hergestellt. Für die Laborversuche wurde ein Wollvlies (25 x 25 x 2 cm, pH 6.6, Feuchte 11%) in eine Prüfkammer aus Glas mit 250 l Volumen eingebracht. Es wurden folgende Klimabedingungen eingestellt: Luftwechselrate: 0 h⁻¹, Temperatur: 23 °C, rel. Luftfeuchte: 45%.

Vor den einzelnen Versuchen wurde die Prüfkammer mit gereinigter Luft gespült und der Formaldehyd-Blindwert bestimmt. Die Blindwerte betragen <0.01 ppm Formaldehyd. Der Formaldehyd wird in dest. Wasser absorbiert. Nach Umsetzung mit Pararosanilin erfolgt die photometrische Auswertung bei 570 nm (VDI-Richtlinie 3484).

Tabelle 1: Aminosäurezusammensetzung der Wolle auf Basis von enzymatischen und salzsauren Hydrolysen /5/

Gruppe	Name	Seitenkette	Konz. $\mu\text{mol g}$
„saure“ Aminosäuren und ihre ω -Amide	Asparaginsäure	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	200
	Glutaminsäure	$-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	600
	Asparagin	$-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$	360
	Glutamin	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CONH}_2$	450
„basische“ Aminosäuren sowie Tryptophan	Arginin	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{NH}_2$	600
	Lysin	$-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	250
	Histidin	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}$	80
	Tryptophan	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	40
Aminosäuren mit Hydroxyl- gruppen in der Seitenkette	Serin	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	900
	Threonin	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	570
	Tyrosin	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	350
schwefel- haltige Aminosäuren	Cystein	$-\text{CH}_2-\text{SH}$	10
	Thiocystein	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SH}$	5
	Cysteinsäure	$-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$	10
	Cystin	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$	460
	Lanthionin	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	5
	Methionin	$-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3$	50

Prüfkammerversuche

1. Versuchsreihe

Das in die Kammer eingegebene Stück Wolle (Prüfmuster) hatte die Abmessungen $25 \times 25 \times 2$ cm, dadurch ergab sich eine Kammerbeladung von $0,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Durch Einspritzen einer definierten Formalin-Lösung in die Kammer wurde eine Formaldehydkonzentration von 300 ppm (z. Vergl.: Die letale Dosis für den Menschen beträgt ca. 30 ppm /6/). Nach 24 Stunden wurde eine definierte Menge Prüfkammerluft über destilliertes Wasser gezogen und die so erhaltene Probe nach VDI-Richtlinie 3484 auf Formaldehyd analysiert. Die Ergebnisse verschiedener Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Abbau von Formaldehyd, gemessen nach 24 Std., Ausgangskonzentration 300 ppm

Versuch	Restkonzentration nach 24 Std. in ppm	Restkonzentration nach 24 Std. in %	Abbau in %
1	10,3	3,4	96,6
2	11,4	3,8	96,2
3	14,3	4,8	95,2
4	14,3	4,8	95,2
5	11,4	3,8	96,2
6	14,6	4,9	95,1
7	14,3	4,8	95,2

2. Versuchsreihe:

Nachdem durch die erste Versuchsreihe der Nachweis geführt werden konnte, dass die Wolle ein sehr gutes Sorbens für Formaldehyd aus der Raumluft darstellt, wurde in einer zweiten Versuchsreihe - unter den gleichen Randbedingungen wie bei der 1. Versuchsreihe - der Abbau von Formaldehyd in der Prüfkammer nach zwei Stunden gemessen (s. Tab. 3).

Tabelle 3: Abbau von Formaldehyd, gemessen nach 2 Std., Ausgangskonzentration 300 ppm

Versuch	Restkonzentration nach 2 Std. in ppm	Restkonzentration nach 2 Std. in %	Abbau in %
1	44,7	14,9	85,1
2	58,5	19,6	80,4
3	34,7	11,6	88,4
4	42,8	14,3	85,7
5	38,0	12,7	87,3
6	44,0	14,7	85,3

3. Versuchsreihe:

In einer dritten Versuchsreihe wurde - unter gleichen Randbedingungen wie bei der 1. und 2. Versuchsreihe - der Abbau von Formaldehyd in der Prüfkammer nach jeweils 2, 4, 12 und 24 Stunden gemessen (s. Tab. 4).

Tabelle 4: Abbau von Formaldehyd, gemessen nach jeweils 2, 4, 12 und 24 Std., Ausgangskonzentration 300 ppm

Zeit in Std.	Restkonzentration in ppm			Restkonzentration in %			Abbau in %		
	Meßreihe			Meßreihe			Meßreihe		
	a)	b)	c)	a)	b)	c)	a)	b)	c)
2	44,7	48,5	42,8	14,9	16,2	14,3	85,1	83,8	85,7
4	29,7	41,4	-	9,9	13,8	-	90,1	86,2	-
12	18,9	20,0	-	6,3	6,7	-	93,7	93,3	-
24	10,3	18,1	14,3	3,4	6,0	4,8	96,6	94,0	95,2

- = nicht bestimmt

In einer weiteren Versuchsreihe wurde - unter den oben beschriebenen Randbedingungen - fünfmal nach jeweils 24 Std. eine Formalin-Lösung in die Prüfkammer eingespritzt, die eine Formaldehyd-Konzentration von jeweils 300 ppm erzeugt. Nach 5 Tagen (Gesamtkonzentration 1500 ppm) wurde in der Prüfkammer lediglich eine Restmenge von 0.77 ppm Formaldehyd nachgewiesen. Dasselbe Probestück wurde ein weiteres mal mit 5 x 300 ppm Formaldehyd belastet. 5 Tage nach der letzten Formaldehyd-Zugabe betrug die Formaldehyd-Konzentration in der Prüfkammer nur noch 0.21 ppm. Nach weiteren 5 Tagen wurde eine Restkonzentration von 0.1 ppm Formaldehyd gemessen.

Im Ergebnis zeigte sich bei allen durchgeführten Prüfkammeruntersuchungen ein asymptotischer Kurvenverlauf gegen Null (Beispiel s. Abb. 1).

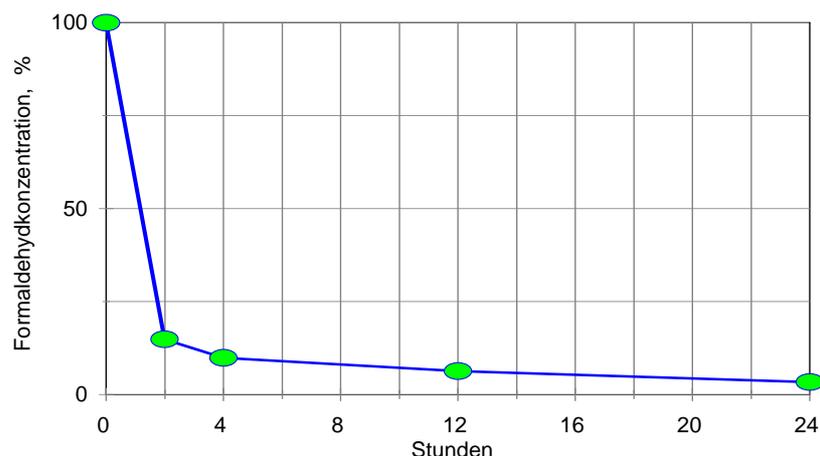


Abbildung 1: Abnahme der nach 2, 4, 12 und 24 Std. bei einer Ausgangskonzentration von 300 ppm Formaldehyd

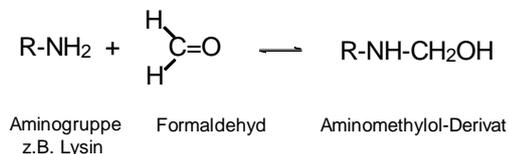
Nachweis der Reaktion der Wollproteinen

In der Wollfaser reagieren die eindiffundierten Formaldehyd-Moleküle zunächst in den lysin- und glutaminreichen Mikrofibrillenproteinen (Intermediärfilamente, IF) und anschließend mit den Aminosäureresten der schwefelreichen Matrix (Intermediärfilamentassoziierte Proteine, IFAPs), in die die IF eingebettet sind.

Die ersten Bindungs- und Reaktionsmechanismen von Formaldehyd mit verschiedenen Proteintypen wurden bereits in den 40er Jahren von Fraenkel-Conrat et al. /7/ ausführlich beschrieben. Bestätigt und ergänzt wurde dies z.B. 1964 von Mason und Griffith /8/, die vergleichbare Untersuchungen mit Wollproteinen durchführten.

Der vollständige Abbau von Formaldehyd in der Faser verläuft vereinfacht betrachtet über zwei Reaktionsschritte (s. Abb. 2):

1. Reaktionsschritt



2. Reaktionsschritt

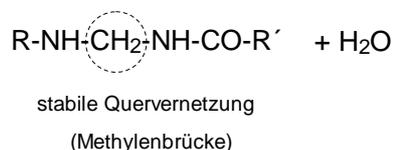
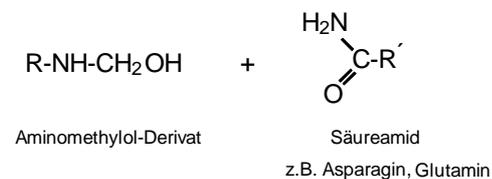


Abbildung 2: Beispiel für eine mögliche Reaktion von Formaldehyd mit den Aminosäureseitenketten der Wollproteine

1. Die Addition eines reaktiven Wasserstoffatoms an die Carbonyl-Doppelbindung des Formaldehyds. Dies führt zunächst zu einem Aminomethylol-Derivat.
2. Stabile Quervernetzungen der Proteine (Methylenbrücken) werden durch Methylolgruppen, die in einer Kondensations-Reaktion mit primären Amino-, Amido-, Guanido- Indol- und anderen Gruppen reagieren, gebildet.

Zum Nachweis der Vernetzungen der Proteine wurde die Methode der Proteinfractionierung durch SDS-Polyacrylamid-Gelelektrophorese (SDS-PAGE) eingesetzt. Bei der elektrophoretischen Trennung der Wollproteine werden die Proteine zunächst aus der Faser extrahiert und dann im elektrischen Feld, z.B. nach dem Molekulargewicht und entsprechend ihrer morphologischen Zugehörigkeit, aufgetrennt. Durch Formaldehyd vernetzte Proteingruppen lassen sich nicht mehr oder nur noch unvollständig aus der Faser herauslösen. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse in Form von Densitogrammen der elektrophoretischen Fraktionierung der Proteine, extrahiert aus unbehandelter und formaldehyd-exponierter Wolle gegenübergestellt. Nach Formaldehydaufnahme fehlen die Proteingruppen der IF im elektrophoretischen Muster der Wolle, was die bevorzugte Vernetzung dieser morphologischen Komponente der Keratinfaser widerspiegelt.

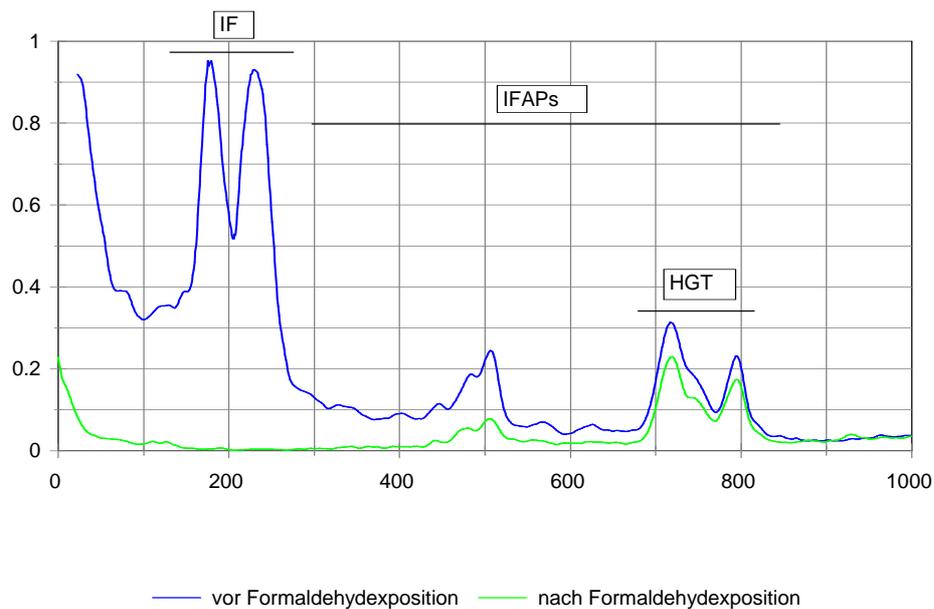


Abbildung 3: Densitogramme der elektrophoretischen Fraktionierung (SDS-PAGE) von extrahierten Wollproteinen vor und nach Formaldehydexposition
 IF: Intermediärfilamente
 IFAPs: Intermediärfilamentassoziierten Proteine
 HGT: Glycin-Tyrosinreiche Proteine

Die Analyse der formaldehyd-exponierten Wolle mittels HPDSC (High Pressure Differential Scanning Calorimetry) /9/ zeigt im Vergleich zu unbehandelter Wolle einen Anstieg der Denaturierungstemperatur der IF als Konsequenz der Vernetzung der α -helikalen Regionen der Intermediärfilamente und der amorphen IF-assoziierten Proteine der Wolle (s. Abb. 4).

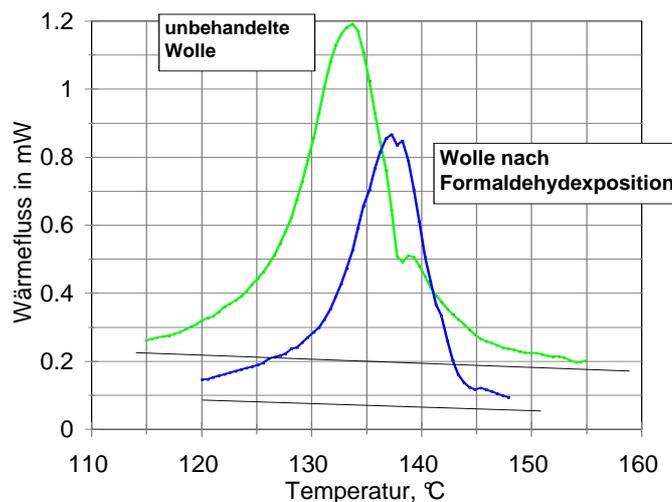


Abbildung 4: Schmelzverhalten der Intermediärfilamente der Wollfasern, bestimmt mittels HPDSC

Praxisversuche

Ein innovatives Sanierungskonzept mit SchafWolle[®] wurde nach erfolgreichem Abschluss der Laborversuche in mehreren Praxisversuchen realisiert. Das Sanierungskonzept basiert auf klassischen Holz- oder Metallständerkonstruktionen bzw. auf abgehängten Deckenkonstruktionen. Bei den bisher sanierten Objekten handelte es sich überwiegend um kommunale Gebäude und Fertighäuser, bei denen aufgrund konstruktiver Gegebenheiten ein Ausbau der Formaldehyd-Quellen einem Abriß der Gebäude gleichgekommen wäre.

Die Praxisversuche zeigten, daß durch den Einbau von SchafWolle[®] die Formaldehyd-Konzentration von ca. 0,06 bis 0,2 ppm auf unter 0,05 ppm, also auf weniger als die Hälfte des BgVV-Richtwertes (0,1 ppm), gesenkt werden konnte (s. Abb. 5).

Beispiel: Sanierungsobjekt Kindergarten in Langenfeld bei Köln

Der Kindergarten wies eine Formaldehydbelastung von 0,2 ppm auf. Damit wurde der BGVV-Richtwert um das Doppelte und die WHO-Empfehlung um das Vierfache überschritten. Die Ursache waren Spanplatten, die großflächig an Wänden und Decken verbaut waren. Nach mehreren erfolglosen Sanierungsversuchen sollte der Kindergarten abgerissen und neu errichtet werden (Kosten ca. 500.000 DM). In Absprache mit der Stadtverwaltung wurde zunächst ein Raum probeweise mit Wolle saniert. Nur wenige Tage später war die Belastung auf 0,04 ppm gesunken, d.h. der gesetzliche Richtwert von 0,1 ppm konnte deutlich unterschritten werden, ebenso wie die WHO-Empfehlung. Zwischenzeitlich wurde der gesamte Kindergarten erfolgreich mit SchafWolle[®] saniert. Die Kosten für die gesamte Sanierung betragen ca. 10.000 DM.

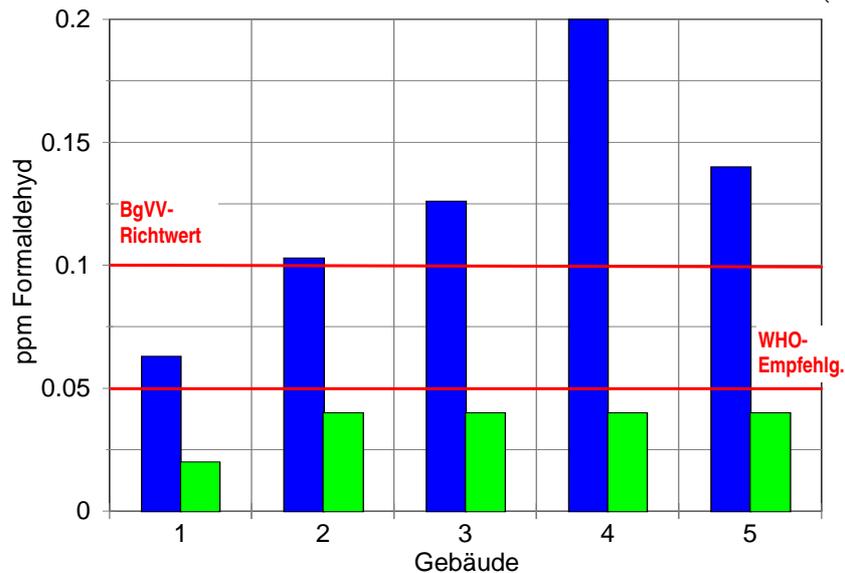


Abbildung 5: Formaldehydabbau in der Innenraumluft verschiedener Gebäude

Langzeituntersuchungen

Begleitende Kontroll- und Langzeitmessungen über einen Zeitraum von bis zu 3 Jahren zeigen die Beständigkeit der deutlich verminderten Werte für die Formaldehyd-Konzentration der Innenraumluft (s. Abb. 6).

Objekt 1 EFH

vor Sanierung	0,16 ppm Formaldehyd
nach Sanierung	0,02 ppm FA
Raumluftmessung nach 9 Monaten	0,02 ppm FA
Raumluftmessung nach 1 Jahr	0,02 ppm FA
Raumluftmessung nach 3 Jahren	0,02 ppm FA

Objekt 2 Kiga Gruppenraum 1

vor Sanierung	0,20 ppm Formaldehyd
nach Sanierung	0,04 ppm FA
Raumluftmessung nach 1,5 Jahren	0,04 ppm FA

Objekt 3 Kiga Gruppenraum 2

vor Sanierung	0,20 ppm Formaldehyd
nach Sanierung	0,04 ppm FA
Raumluftmessung nach 2 Jahren	0,04 ppm FA

Objekt 4 Schule Raum 201

vor Sanierung	0,14 ppm Formaldehyd
nach Sanierung	0,02 ppm FA
Raumluftmessung nach 10 Monaten	0,011 ppm FA

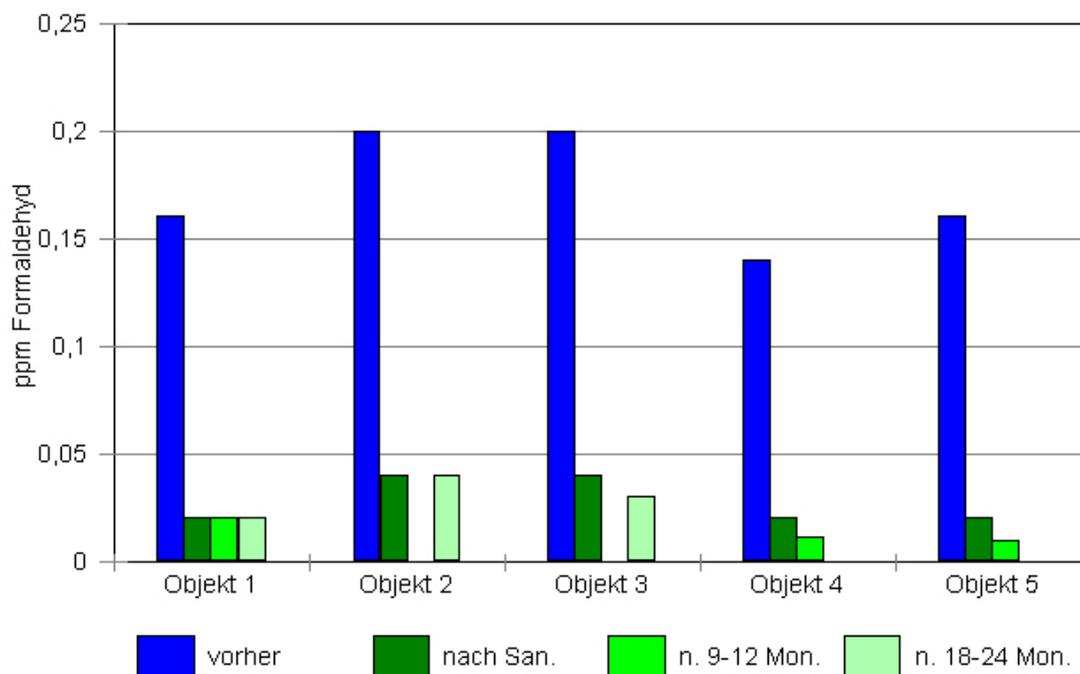


Abb. 6: Formaldehydkonzentration der Innenraumlufte vor und nach Sanierung, sowie bei verschiedenen Nachmessungen

Ausblick

Die Ergebnisse der Labor- und Praxisversuche auf dem Hintergrund des Standes der Wissenschaft /z.B. 10/ zeigen, dass SchafWolle® ein wirksames Sorbens zur langfristigen Bindung von Formaldehyd aus der Raumlufte darstellt.

Weitere Untersuchungen mit ungesättigten Aldehyden, Dialdehyden und aliphatischen Aldehyden (s. Abb. 7) zeigen am Beispiel des Hexanals ein der Formaldehydreaktion vergleichbares Ergebnis (s. Abb. 8).

Das unerwartet hohe Adsorptionsvermögen von SchafWolle® für nichtreaktive Lösungsmittel konnte in der Praxis am Beispiel von Toluol im Rahmen einer Raumlufteanierung in einem Dachgeschoss aufgezeigt werden /11/. Die Toluolkonzentration wurde durch den Einbau von SchafWolle von $1,11 \text{ mg/cm}^3$ (Grenzwert $0,5 \text{ mg/cm}^3$) auf $0,07 \text{ mg/cm}^3$ gesenkt, die Gesamtmenge der VOCs von $1,4 \text{ mg/cm}^3$ auf $0,45 \text{ mg/cm}^3$ /11/.

Umfangreiche Literaturrecherchen, Prüfkammeruntersuchungen sowie Erfahrungswerte aus der Praxis zeigen, dass sich für SchafWolle® weitere Anwendungsmöglichkeiten mit dem Ziel einer Verbesserung der raumlufthygienischen Situation erschließen lassen.

A B C D E F G H

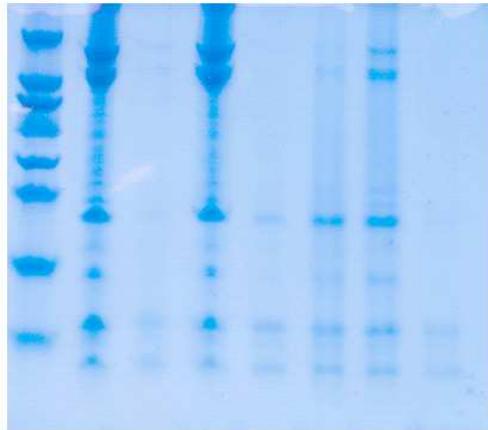


Abb. 7: SDS-PAGE von Proteinen aus aldehyd-exponierten Wollen.

A: Molekulargewichtsstandard, B: unbehandelt, C: Acrolein, D: unbehandelt, E: Crotonaldehyd, F: Propionaldehyd, G: Butyraldehyd, H: Glutardialdehyd.

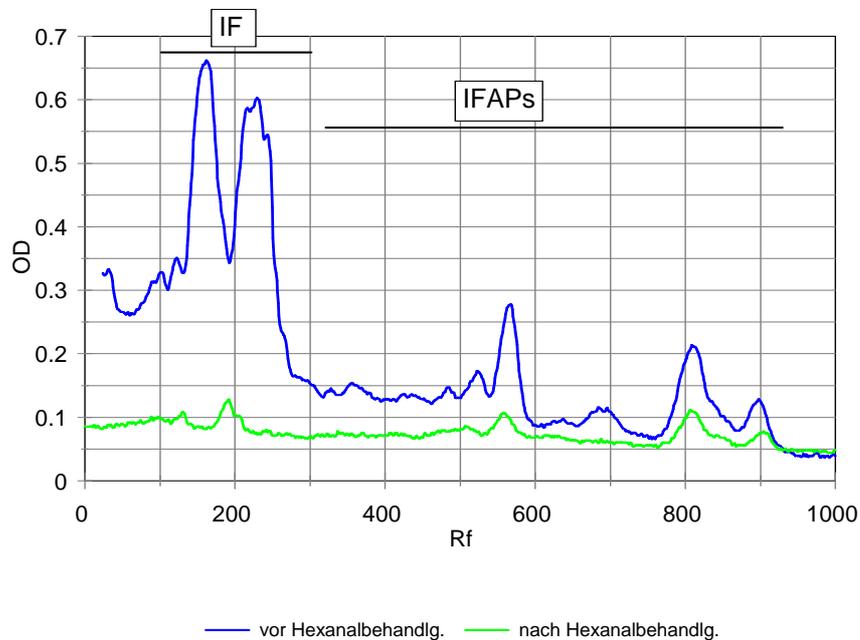


Abbildung 8 : Densitogramme der elektrophoretischen Fraktionierung extrahierter Wollproteine vor und nach Hexanalbehandlung (SDS-PAGE)

Literatur

- / 1/ H.-J.Moriske, E.Turowski, „Handbuch für Bioklima und Lufthygiene“, ecomed verlagsgesellschaft, 1998
- / 2/ H. Jacobi, I. Witte, Z. Umweltchem. Ökotox., 7, 256 (1995)
- / 3/ 4. Fachkongress der Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) September 1998, Nürnberg
- / 4/ M. Daunderer, „Toxikologische Einzelinformation“, ecomed verlagsgesellschaft, 1992
- / 5/ H.Zahn, F.-J.Wortmann, H.Höcker, Chemie in unserer Zeit, 31, 280 (1997)
- / 6/ G.Zwiener, „Handbuch Gebäude-Schadstoffe“, Rudolf Müller Verlag, Köln, 1997
- / 7/ H.L.Fraenkel-Conrat, H.S.Olcott, A.Mohammed, Arch.Biochem., 24, 278 (1949)
- / 8/ P.Mason, J.C.Griffith, Nature 203, 484 (1964)
- / 9/ F.-J.Wortmann, H.Deutz, J. Applied Polymer Sci., 48, 137 (1993)
- /10/ S.M.Causer, R.C.McMillan, Australien Textiles, 14, 48 (1994)
- /11/ U. Jantzen, Messprotokoll Sütterlin, (1998/1999/2000)