

Regina Schwerd

Verweilverhalten biozider Wirkstoffe in Außenbeschichtungen im mehrjährigen Freilandversuch

FORSCHUNGSERGEBNISSE AUS DER BAUPHYSIK

BAND 8

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer

Prof. Dr.-Ing. Gerd Hauser



Universität Stuttgart

Lehrstuhl für Bauphysik



Technische Universität München

Lehrstuhl für Bauphysik

FORSCHUNGSERGEBNISSE AUS DER BAUPHYSIK

BAND 8

Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer
Prof. Dr.-Ing. Gerd Hauser

Regina Schwerd

**Verweilverhalten biozider Wirkstoffe in
Außenbeschichtungen im mehrjährigen
Freilandversuch**

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP
Nobelstraße 12
70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-00
Telefax 07 11 9 70-33 95
E-Mail info@ibp.fraunhofer.de
URL www.ibp.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISSN: 1869-5124

ISBN: 978-3-8396-0289-8

D 93

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2011

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2011

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Verweilverhalten biozider Wirkstoffe in Bautenbeschichtungen
im mehrjährigen Freilandversuch

Von der Fakultät
Bau- und Umweltingenieurwissenschaften
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Regina Cordula Schwerd, geb. Mönks
aus München

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Jörg W. Metzger

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 2011

Lehrstuhl für Bauphysik

2011

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages über den Projektträger Jülich im Rahmen des Projekts „Energieoptimiertes Bauen: Entwicklung innovativer Produkte zur Vermeidung von Algenbewuchs auf Bauteiloberflächen“ unter der Fördernummer 0329663G.

Die vorliegende Arbeit wurde am Fraunhofer-Institut für Bauphysik (IBP) in der Abteilung Bauchemie, Baubiologie und Hygiene (BBH) in Valley/Oberlindern bei Holzkirchen in der Zeit von März 2005 bis März 2011 unter der Leitung von Herrn Univ.-Prof. Dr. Klaus Sedlbauer (Universität Stuttgart, IBP) und Herrn Dr. Klaus Breuer (IBP) angefertigt.

Meinem Doktorvater Herrn Univ.- Prof. Dr. Klaus Sedlbauer, Institutsleiter des Fraunhofer-Instituts für Bauphysik (IBP) danke ich für die Diskussionsbereitschaft bei der Bearbeitung der interessanten, praxisnahen Themenstellung sowie die Möglichkeit zur Promotion am Lehrstuhl für Bauphysik der Universität Stuttgart.

Herrn Dr. Klaus Breuer, stellvertretender Institutsleiter des Fraunhofer-Instituts für Bauphysik (IBP), danke ich für wertvolle Diskussionen und sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Dipl.-Chem. Christian Scherer, Gruppenleiter der Arbeitsgruppe „Chemie“ in der Abteilung Bauchemie, Baubiologie und Hygiene (BBH) danke ich für die Überlassung des Themas, seine stete Bereitschaft zu intensivem Gedankenaustausch, seine kritischen Rückfragen und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Dr. Michael Rampfl möchte ich danken für seine Hilfestellung bei der Einarbeitung in die instrumentelle Analytik mittels LC-Tandem-MS. Herrn Dipl.-Ing. (FH) Christoph Schwitalla danke ich für intensive, kreative Diskussionen.

Außerdem möchte ich den Mitarbeitern im Labor, Frau Anna Morper, Frau Manuela Girgnhuber, Herrn Manuel Reiner und Herrn Thomas Kunzke, für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Bewältigung von Unmengen an Wasser- und Beschichtungsproben danken. Auch allen anderen Mitarbeitern der Abteilung Bauchemie, Baubiologie und Hygiene danke ich für vielseitige Unterstützung und das nette Arbeitsklima.

Den Kollegen im übergeordneten Forschungsvorhaben, Herrn Dr. Wolfgang Hofbauer, Frau Dipl.-Biol. Nicole Krueger (beide Arbeitsgruppe „Biologie“ der Abteilung BBH), Frau Dr. Cornelia Fitz (Abteilung Hygrothermik des IBP) und Herrn Dr. Martin

Krus (Abteilung Raumklima des IBP) danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit und viele angeregte Diskussionen.

Frau Ingrid Großkinsky (IBP) und Frau Eva Fric (Lehrstuhl für Bauphysik der Universität Stuttgart) gilt mein Dank für die tatkräftige Unterstützung bei der Suche nach Terminen und der Koordination im fernen Stuttgart.

Wesentlich für die Entstehung der Arbeit war zudem die Unterstützung durch meinen Mann Stefan und meine Eltern, die großen Einsatz und Ausdauer beim Aufpassen auf Helena und Marinus zeigten. DANKE!

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	8
ZUSAMMENFASSUNG	10
ABSTRACT	13
1 HINTERGRÜNDE UND ZIELSETZUNG	16
1.1 HINTERGRUND UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT.....	16
1.2 VORGEHENSWEISE	18
2 STAND DES WISSENS	21
2.1 BIOLOGISCHER BEWUCHS AUF FASSADEN	21
2.1.1 Vorkommende Organismen.....	21
2.1.2 Wachstumsvoraussetzungen.....	23
2.1.3 Bauphysikalische Grundlagen	23
2.1.4 Ursachen und Lösungsansätze	24
2.1.5 Rechtslage.....	25
2.2 BIOZIDE ZUR BEWUCHSBEKÄMPFUNG	28
2.2.1 Die Biozidrichtlinie	28
2.2.2 Stoffe zur Topf- bzw. Filmkonservierung.....	31
2.2.2.1 Terbutryn.....	35
2.2.2.2 OIT und DCOIT	36
2.2.2.3 Carbendazim.....	37
2.2.2.4 IPBC.....	38
2.2.2.5 Zink-Pyriithion	39
2.2.3 Der Markt für Biozide in Fassadenbeschichtungen	40
2.2.4 Auslaugung von Inhaltsstoffen.....	42
2.3 ANSÄTZE ANDERER ARBEITSGRUPPEN.....	43
3 METHODE UND DURCHFÜHRUNG	46
3.1 METHODISCHE VORGEHENSWEISE	46
3.2 DURCHFÜHRUNG	47
3.2.1 Materialauswahl: Putze und Farben	47
3.2.2 Wirkstoffe	48
3.2.3 Variantenplan.....	49
3.2.4 Prüfkörperaufbau	51
3.2.5 Exposition	52
3.2.6 Untersuchungsumfang.....	54
3.3 CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	55
3.3.1 Beschichtungen	55
3.3.2 Ablaufwasser	57
3.3.2.1 Probenaufbereitung.....	57
3.3.2.2 Stabilität von Wirkstoffen in Wasser	59
3.3.3 Instrumentelle Analytik.....	59
3.3.3.1 HPLC-Tandem-MS.....	59
3.3.3.2 Beeinflussung der Messungen durch Matrixeffekte?.....	61
3.3.4 Vorversuche für ein zeitraffendes Bewitterungsverfahren.....	62
3.4 DURCHFÜHRUNG EINES LABORVERGLEICHS.....	66
4 ERGEBNISSE	67
4.1 UNTERSUCHUNGEN AN EXPONIERTE PRÜFKÖRPERN	67
4.1.1 pH-Werte der Beschichtungen.....	67
4.1.2 pH-Werte des Ablaufwassers	70
4.1.3 Gegenüberstellung der Wirkstoffmengen in Beschichtung und Ablaufwasser.....	72
4.1.3.1 Terbutryn.....	75
4.1.3.2 OIT	79
4.1.3.3 Carbendazim.....	83
4.1.3.4 DCOIT	87

4.1.3.5	IPBC.....	89
4.1.3.6	Zink-Pyrithion	91
4.1.3.7	Entwicklung der Wirkstoffmengen in den Beschichtungen	92
4.1.3.8	Auswaschung durch Schlagregen.....	93
4.1.4	Bilanzierung	96
4.1.4.1	Terbutryn.....	97
4.1.4.2	OIT	98
4.1.4.3	Carbendazim.....	100
4.1.4.4	DCOIT	101
4.1.4.5	IPBC.....	102
4.1.4.6	Zink-Pyrithion	103
4.1.4.7	Zusammenfassung.....	103
4.1.5	Wirkstoffverteilung innerhalb der Beschichtungen	104
4.1.5.1	Eindimensionale Anreicherung von Wirkstoffen	106
4.1.5.2	Zwei- und dreidimensionale Wirkstoffverteilung	110
4.1.6	Standortvergleich	118
4.1.6.1	pH-Werte der Beschichtungen	118
4.1.6.2	Terbutryn.....	119
4.1.6.3	OIT	121
4.1.6.4	Carbendazim.....	123
4.1.6.5	DCOIT	124
4.1.6.6	IPBC.....	125
4.1.6.7	Zink-Pyrithion	126
4.2	VORVERSUCHE FÜR EIN ZEITRAFFENDES BEWITTERUNGSVERFAHREN	127
4.2.1	Auswaschung von Wirkstoffen.....	128
4.2.1.1	Tauchversuche ohne Wasserwechsel.....	129
4.2.1.2	Tauchversuche mit Wasserwechsel.....	133
4.2.2	Einfluss von Wärme	140
4.2.3	Einfluss von solarer Strahlung.....	142
4.2.4	Kombination von Auswaschung und Bestrahlung	144
4.3	ERGEBNISSE DES LABORVERGLEICHS.....	145
4.3.1	STUFE 1: Untersuchung der Extrakte	148
4.3.2	STUFE 2: Probenvorbereitung und instrumentelle Analytik	150
4.3.3	STUFE 3: Gesamter analytischer Prozess	152
4.3.4	Überblick über die relativen Standardabweichungen aller drei Stufen.....	155
4.3.5	Überblick über die Wiederfindungen	158
4.4	ERGEBNISSE WEITERER VERSUCHE.....	162
4.4.1	Beeinflussung der Messungen durch Matrixeffekte?.....	162
4.4.2	Stabilität von Wirkstoffen in Wasser	170
5	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	179
5.1	WIRKSTOFF-GEHALTE IN DER BESCHICHTUNG	179
5.2	AUSTRAG DURCH REGEN	183
5.3	BILANZIERUNG.....	185
5.4	WIRKSTOFFVERTEILUNG INNERHALB DER BESCHICHTUNGEN	186
5.5	STANDORTVERGLEICH	186
5.6	VORVERSUCHE FÜR EIN ZEITRAFFENDES BEWITTERUNGSVERFAHREN	186
5.7	LABORVERGLEICH	187
5.8	ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNGEN.....	189
5.8.1	Beeinflussung der Messungen durch Matrixeffekte.....	189
5.8.2	Stabilität von Wirkstoffen in Wasser	189
6	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	190
6.1	EINFLUSSFAKTOREN UND MECHANISMEN.....	190
6.2	BEWERTUNG DER ERGEBNISSE	193
6.3	WEITERER UNTERSUCHUNGSBEDARF	193
7	ANHANG	196
7.1	HERSTELLUNG VON BIOZID-STAMMLÖSUNGEN	196
7.2	HERSTELLUNG VON BIOZID-STANDARDS ZUR KALIBRATION.....	196
7.3	EXTRAKTION VON BIOZIDEN AUS DER BESCHICHTUNG	196
7.4	HERSTELLUNG VON KALIBRIERSTANDARDS FÜR ZINK-PYRITHION	197

7.5	EXTRAKTION UND DERIVATISIERUNG VON ZINK-PYRITHION AUS DER BESCHICHTUNG	197
7.6	HERSTELLUNG VON BIOZID-STANDARDS FÜR DIE SPE	197
7.7	ANREICHERUNG VON BIOZIDEN MITTELS SPE	198
7.8	FLIEßMITTEL FÜR HPLC.....	198
7.9	STANDARDSUBSTANZEN UND CHEMIKALIEN	199
7.10	VERBRAUCHSMATERIAL	200
7.11	ALLGEMEINE LABORGERÄTE	201
7.12	SONSTIGE GERÄTE.....	202
7.13	ANALYSEGERÄTE.....	202
7.13.1	HPLC 1100 Series.....	202
7.13.2	Massenspektrometer MS Quattro Micro.....	203
7.14	REZEPTUREN DER BESCHICHTUNGEN.....	204
8	LITERATURVERZEICHNIS	211
	LEBENS LAUF	218
	ERKLÄRUNG.....	219

Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesanstalt für Materialschutz und –prüfung
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BGB	Bürgerliches Gesetzbuch
BPD	Biocidal Product Directive (Biozidproduktenrichtlinie)
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CAS	Chemical Abstract Service
DAD	Diode Array Detector
DCOIT	4,5-Dichlor-2- <i>n</i> -octyl-4-isothiazolin-3-on
DMSO	Dimethylsulfoxid
EC	Enzyme Commission
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EG	Erfassungsgrenze
EnEV	Energieeinsparverordnung
ESI	Electrospray Ionisation
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
e. V.	Eingetragener Verein
ILO	International Labour Organization
IBP	Fraunhofer-Institut für Bauphysik
IPBC	3-Iodoprop-2-ynyl N-butylcarbammat
IPCS	International Programme on Chemical Safety
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie)
K_{ow}	<i>n</i> -Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LC	Liquid Chromatography (Flüssigkeits-Chromatographie)
MS	Massenspektrometer/Massenspektrometrie
m/z	Masse-/Ladungsverhältnis
NBDCI	4-Chlor-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol

NBE-Grenze	Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze
NG	Nachweisgrenze
OIT	2- <i>n</i> -Octyl-4-isothiazolin-3-on
OLG	Oberlandesgericht
PBC	Propargyl-butyl-carbamat
PCM	Phase Changing Material
PK	Prüfkörper
PT	Produkttyp
RKI	Robert Koch-Institut
RMI	Dr. Robert-Murjahn-Institut
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
THF	Tetrahydrofuran
UBA	Umweltbundesamt
UNEP	United Nations Environment Programme
UV	Ultraviolett
VOB	Verdingungsordnung für Bauleistungen
WDVS	Wärmedämm-Verbundsystem
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)

Zusammenfassung

Die Wärmedämmung von Hausfassaden zur Energieeinsparung mittels Wärmedämm-Verbundsystemen entspricht heutzutage dem Stand der Technik. Mit der Verringerung des Wärmetransports durch die Fassade geht jedoch eine Absenkung der Temperatur der Außenoberfläche einher. Nach Tauwasserbildung oder Regenereignissen bleibt die Fassade länger feucht und bietet somit Mikroorganismen wie Pilzen und Algen günstige Siedlungsbedingungen. Mit bloßem Auge erkennbarer mikrobieller Bewuchs auf relativ neuen Fassaden wird als optisch störend und als Mangel empfunden. Um den Bewuchs mit Algen und Pilzen zu verhindern bzw. zu verzögern, werden Fassadenbeschichtungen üblicherweise mit bioziden Wirkstoffen ausgerüstet. Systematische Untersuchungen zur Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit dieser Biozide unter Realbedingungen sind langwierig und aufwändig. Deshalb wurden bisher hauptsächlich im Einzelfall Laboruntersuchungen durchgeführt. Systematische, realitätsnahe Untersuchungen lagen bislang nicht vor. Die Kenntnis des Verweilhaltens der Wirkstoffe in der Beschichtung ist jedoch entscheidend für die Optimierung und die Neuentwicklung von biozid ausgerüsteten Fassadenbeschichtungen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger Jülich geförderten interdisziplinären Forschungsvorhabens „Energieoptimiertes Bauen: Entwicklung innovativer Produkte zur Vermeidung von Algenbewuchs auf Bauteiloberflächen“. Umfangreiche, langfristig angelegte und praxisorientierte experimentelle Untersuchungen an Prüfkörpern mit unterschiedlichen Beschichtungen unter natürlichen Witterungsbedingungen sollten den Status Quo erfassen, abbilden und Ansatzmöglichkeiten für Verbesserungen schaffen. Im Fokus standen die zeitliche Entwicklung der Wirkstoffgehalte in den Beschichtungen sowie die Freisetzung von Wirkstoffen durch ablaufendes Regenwasser.

Als Putze kamen nach Abstimmung mit der Industrie ein Kalk-Zement-Putz und ein Silikat-Putz sowie drei organisch gebundene Putze auf Basis von Styrolacrylat, Terpolymer und Silikonharz zum Einsatz. Außerdem wurden eine Dispersionssilikatfarbe, eine Dispersionsfarbe (Styrolacrylat) und eine Silikonharzfarbe untersucht. Durch die Erstellung spezieller, offenlegbarer Richtrezepturen konnte maximale Transparenz bezüglich der verwendeten Rezepturbestandteile erreicht werden. Biozidhaltige

Putze erhielten keinen Farbanstrich. Die Farben wurden auf verschiedene, biozidfreie Putze aufgetragen. Bei allen Beschichtungen handelte es sich um realitätsnahe Modellrezepturen. Die biozide Ausrüstung der Beschichtungen bestand aus jeweils einer von vier, aus drei Wirkstoffen bestehenden, Wirkstoffkombinationen. Jede Kombination enthielt das Algizid Terbutryn und das Fungizid OIT. Der dritte Wirkstoff variierte, es fanden entweder Carbendazim, DCOIT, IPBC oder Zink-Pyrithion Verwendung. Den Putzen wurden 0,5 M-% der Wirkstoffgemische, den Farben 1,0 M-% zugegeben. Die Bewitterung der Prüfkörper fand an zwei klimatisch unterschiedlichen Standorten in Deutschland stand, zum Einen bei Holzkirchen im bayerischen Voralpenland, zum Anderen bei Ernsthofen in der Nähe von Darmstadt.

Die Untersuchungen zeigten, dass sich die bioziden Wirkstoffe stark in ihrem Verweilverhalten in den Fassadenbeschichtungen unterscheiden. Die Wiederfindungsraten der Wirkstoffe wiesen in Abhängigkeit von der Art der Fassadenbeschichtung eine große Spannweite auf. Als besonders beständig in Fassadenbeschichtungen erwies sich der Wirkstoff Carbendazim, gefolgt von Terbutryn. Die Wirkstoffe IPBC und OIT sind in den untersuchten Beschichtungen weniger dauerhaft, die Wiederfindungsraten liegen jedoch über denen des DCOITs. Zink-Pyrithion konnte bereits nach einem Jahr Exposition nur noch im Terpolymerputz mit einer sehr geringen Wiederfindung nachgewiesen werden, im weiteren Verlauf lagen alle Restgehalte unter der Nachweisgrenze.

Das Verweilverhalten der Wirkstoffe wird massiv durch die Bindemittelmatrix bestimmt. Carbendazim war in allen Beschichtungen außer dem Kalk-Zement-Putz sehr dauerhaft.

Die Retention der restlichen bioziden Wirkstoffe war im Styrolacrylatputz und im Terpolymerputz am stärksten, gefolgt vom Silikatputz. Beim Silikonharzputz waren die Wirkstoffwiederfindungen deutlich geringer. Die niedrigsten Wirkstoffwiederfindungen wies bereits nach einem Jahr der Kalk-Zement-Putz auf.

Bei den Farben ergaben sich im Zeitverlauf für die Dispersionsfarbe auf Styrolacrylatputz die höchsten Wirkstoffwiederfindungen. Die gleiche Farbe auf Kalk-Zement-Putz zeigte dagegen deutlich geringere Wiederfindungen. Der Untergrund, also die Art des Putzes beeinflusst hier maßgeblich die Verweildauer der Wirkstoffe in der aufgetragenen Farbe. Etwas geringere Wiederfindungen zeigten die Silikonharzfarbe

und die Dispersionssilikatfarbe auf mineralischem Grund, wobei letztere Variante generell die niedrigsten Wirkstoffwiederfindungen bei den Farben aufwies.

Durch Schlagregen können die Wirkstoffe aus den Beschichtungen ausgewaschen werden. Die größten Anteile der Wirkstoffe OIT, IPBC und DCOIT wurden innerhalb des ersten Vierteljahres nach Beginn der Exposition ausgewaschen. Terbutryn zeigte mit Ausnahme des Silikonharzputzes, bei dem während des ganzen ersten Expositionsjahres deutliche Auswaschungen ermittelt wurden, ein ähnliches Verhalten. Für den Wirkstoff Carbendazim war das erste halbe Jahr der Exposition maßgeblich für die Auswaschung. Besonders aus den Farben und dem Kalk-Zement-Putz wurde der Wirkstoff jedoch auch in geringen Mengen über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg ausgewaschen. Insgesamt wurden innerhalb von vier Jahren zwischen 0,2 % (DCOIT aus Terpolymerputz) und 13,3 % (IPBC aus Silikonharzfarbe auf Kalk-Zement-Putz) der ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmenge durch Regen ausgetragen.

Stellt man die eingesetzte Wirkstoffmenge dem Restgehalt in der Beschichtung und der ausgewaschenen Wirkstoffmenge gegenüber, ergeben sich für alle Biozide mehr oder weniger große Differenzen. Dies bedeutet, dass die Reduktion der Wirkstoffgehalte der Beschichtungen nur in geringem Maße durch Auswaschung erklärbar ist. Daher besteht hinsichtlich weiterer Austragspfade für Wirkstoffe aus Beschichtungen unter realen klimatischen Bedingungen erheblicher Forschungsbedarf, ebenso bezüglich der Bildung und Wirksamkeit von Transformationsprodukten.

Die Freilandversuche wurden durch ergänzende Laborversuche abgerundet. So konnten die entscheidenden Kriterien für das Verweilverhalten von Bioziden in Beschichtungen identifiziert werden. Als „interne“ Faktoren werden die Art des Wirkstoffs und der Beschichtung sowie das Probenalter identifiziert. „Externe“ Faktoren sind demnach Standort und klimatische Einflüsse wie UV-Strahlung und Regenbelastung. Durch Wechselwirkung dieser Faktoren unterliegen die Wirkstoffe verschiedenen Mechanismen wie Freisetzung, chemischer Umwandlung und Migrationsprozessen.

Die Erkenntnisse stellen eine beträchtliche Erweiterung des Wissenstands dar, da erstmals Ergebnisse aus einem breit angelegten Freilandexperiment verfügbar sind.

Abstract

Thermal insulation of building façades is common practice nowadays. As a consequence heat transmission through the wall is reduced. Therefore the temperature of the outer surface of the façade is low. This causes extended drying periods after each rain event. Also the phases when the surface temperature is lower than the dew point become more frequent. As a result convenient conditions for microorganism to settle and grow get common. Visible formation of algae and mould may be disturbing to the observer and therefore be seen as an optical insufficiency. To prevent the growing of microorganisms, biocides are usually added to surface coatings. Methodical examinations concerning effectivity and durability of these biocides under real climatic conditions are long lasting and complex. Because of this, up to now examinations were only run in singular cases with a strong focus on laboratory tests.

This study was part of a project which was funded by the Project Management Jülich on behalf of the Federal Ministry of Economics and Technology. Title of the project was "Energetically optimized buildings: Development of innovative products for the avoidance of formation of algae on building surfaces". Test specimens with different biocidal coatings were exposed to real climate in a four-year-lasting outdoor weathering experiment. The durability of the active ingredients was examined. For this purpose the coatings were analyzed chemically in defined intervals to quantify their content of biocides. Additionally, the release of biocides via run-off rain water was examined.

Two plasters with inorganic binders and three plasters with organic binders were selected. A lime cement plaster, a silicate plaster and three plasters with organic binders based on styrene acrylate, terpolymer and silicone resin were used. A dispersion type silicate paint, an emulsion paint (styrene acrylate based) and a silicon resin based paint were also examined. The renders were applied without a paint coating. The paints were applied on different biocide free plasters. All coatings were special, but realistic formulations. One of four different biocide combinations was added to every coating. Every mixture consisted of three active ingredients: terbutryne, OIT

and a third ingredient which was either carbendazime, DCOIT, IPBC or zinc-pyriithione. The biocide combinations were added in concentrations of 0.5 mass-% to the plasters and 1.0 mass-% to the paints. The specimens were exposed at two locations in Germany, Ernstshofen, Odenwald and Holzkirchen, Upper Bavaria.

The biocides showed strong differences concerning their durability in façade coatings. In relation to the type of the coating, the recovery rates spread over a wide range. Carbendazim was very consistent in the coatings, followed by terbutryne. IPBC and OIT are less durable but they showed recovery rates higher than those of DCOIT. After one year Zinc-pyriithione could be detected only in one coating (terpolymer based plaster), in the following years the ingredient could not be determined any more.

The type of the binder has strong influence on the durability of the biocide. Carbendazim was very consistent in all coatings apart from the lime cement plaster. The other active ingredients showed high contents in the styrene acrylate and the terpolymer based plaster, followed by the silicate plaster. For the silicon resin plaster the recovery rates were significantly lower. The lowest recovery rates were found for the lime cement plaster.

The substrate influences the durability of the biocides in the applied paint. Within the paints the emulsion paint applied on styrene acrylate based plaster showed the highest recovery rates. Applied on lime cement plaster, the same paint had significantly lower recovery rates. The recovery rates of the silicon resin base paints and the dispersion type silicate paint were even lower.

The active ingredients may be released from the coatings because of the influence of driving rain. In this context mainly the first months of the exposition are relevant. In sum there were fractions between 0.2 % (DCOIT released from terpolymer based plaster) and 13.3 % (IPBC released from silicone resin based paint applied on lime cement plaster) of the originally used biocides released by rain water after four years. This does not fully explain the decrease of biocide concentrations in the coatings. There is a need of further research concerning other degradation pathways and formation and efficacy of metabolites.

The weathering experiment was completed by different laboratory tests. In this way the crucial criteria for the endurance of biocides in façade coatings could be determined. “Internal” factors are the type of the biocide as much as the type and the age of the coating. “External” factors in this context are the location of the coating and climatic influences like UV-radiation and rain. Interactions of these factors lead to different mechanisms: biocides may be released from the coating, metabolised or migrate within the layer.

With the shown data, for the first time results from a complex weathering experiment are available.

1 Hintergründe und Zielsetzung

1.1 Hintergrund und Zielsetzung der Arbeit

Wärmedämmung an Hausfassaden ist zur Energieeinsparung in Deutschland und weiteren Ländern Europas Stand der Technik. So legt die Energieeinsparverordnung 2009 [EnEV 2009] für zu errichtende Gebäude in § 3, Abs. 1 Obergrenzen für den Jahres-Primärenergiebedarf (Heizung, Lüftung, Kühlung, Warmwasser-Bereitung) fest. In § 3, Abs. 2 erfolgt die Festlegung von Obergrenzen für den „spezifischen, auf die wärmeübertragende Umfassungsfläche bezogenen Transmissionswärmeverlust“. Bei Änderungen von Außenbauteilen (§ 9), dazu zählen lt. Anhang 3, Abs. 1 der Verordnung der Einbau oder der Ersatz von Außenwänden, sind ebenfalls verschärfte Werte für den Wärmedurchgangskoeffizienten einzuhalten. Beim Neubau sind die in der Verordnung vorgegebenen Werte für den Jahres-Primärenergiebedarf durch Kombinationen von Baustoffen wie modernen Hochlochziegeln mit hocheffizienten Heizungs- und Lüftungsanlagen bzw. durch den Einsatz regenerativer Energien zu erreichen. Beim Bauen im Bestand ist dies aufgrund der Bausubstanz oder der sonstigen baulichen Gegebenheiten meist nicht möglich. Die energetische Ertüchtigung von bestehenden Gebäuden hinsichtlich der Wärmedurchgangskoeffizienten der Gebäudehülle muss daher in erster Linie über deren Dämmung erfolgen. Im Bereich des nicht denkmalgeschützten Altbaus ist deshalb als Maßnahme zur energetischen Ertüchtigung der Einsatz von Wärmedämm-Verbundsystemen (WDVS) sinnvoll. Durch diese Maßnahme wird aber nicht nur die Ableitung von Wärme verringert; es sinkt auch die Temperatur der Außenoberfläche mit der Folge höherer Oberflächenfeuchten. Die Wahrscheinlichkeit und die Häufigkeit der Tauwasserbildung auf der Fassadenoberfläche, die eine Grundvoraussetzung für die Bildung biologischen Bewuchses ist, steigen. Fassadenbeschichtungen dienen nicht nur dem Schutz der Oberfläche, sondern sind auch ein wichtiges Instrument der optischen Gestaltung. Ein mit bloßem Auge erkennbarer Bewuchs mit Mikroorganismen kann daher durchaus einen optischen Mangel darstellen. Obwohl die prinzipiellen Faktoren, die einen Bewuchs begünstigen, bekannt sind, kommt häufig die Schuldfrage und somit auch die Frage nach Haftung im konkreten Fall auf. Dies gilt besonders dann, wenn der Bewuchs innerhalb der fünfjährigen Verjährungsfrist für Mängelansprüche am Bau einsetzt (BGB Werkvertragsrecht § 631 ff., teilweise auch kürzere Fristen bei Vertragsgestaltung gemäß der Verdingungsordnung für Bauleistungen (VOB Teil B)).

Die Rechtsprechung hat in der jüngeren Vergangenheit uneinheitlich entschieden [Rolof 2008], [Seibel 2009].

Von den rund 25 Mio. m² Fassadenoberfläche, die jährlich allein in Deutschland fertiggestellt werden, sind bis zu 5 % von optischen Mängeln durch Bewuchs betroffen [Fitz 2010]. Die Produzenten von Fassadenbeschichtungen haben dieses Problem trotz verstärkter Anstrengungen bisher nicht lösen können. Die Problematik hat in den letzten Jahren eher noch zugenommen [Sedlbauer 2006], [Hofbauer 2006].

Um die Akzeptanz von Wärmedämm-Verbundsystemen nicht zu gefährden, wurde das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger Jülich geförderte Forschungsvorhaben „Energieoptimiertes Bauen: Entwicklung innovativer Produkte zur Vermeidung von Algenbewuchs auf Bauteiloberflächen“ am Fraunhofer-Institut für Bauphysik in Holzkirchen durchgeführt [Fitz 2010]. Ziel des Vorhabens war die Erlangung von Erkenntnissen über kausale Zusammenhänge von Klimasituation, Bauteileigenschaften und biologischem Befall an Außenwänden. Unter Einbindung der Industrie wurden zwei Ansätze verfolgt:

- Optimierung von vorhandenen Produkten durch ökologisch und ökonomisch richtigen Einsatz von biozid wirkenden Stoffen sowie Entwicklung von neuartigen, gegen mikrobiellen Aufwuchs resistenteren Beschichtungen.
- Entwicklung und Optimierung von bauphysikalischen Lösungen zur Reduktion des Befallrisikos durch Nutzung physikalischer Phänomene wie z. B. PCM (Phase Changing Material) und IR-Beschichtungen (Anstrich mit abgesenkter langwelliger Abstrahlung).

Grundlegend für die Optimierung und Neuentwicklung von biozid ausgerüsteten Produkten ist die Kenntnis des Verweilverhaltens der Wirkstoffe in der Oberflächenbeschichtung in der Realität. Untersuchungen hierzu sind das Thema dieser im Rahmen des o. g. Forschungsvorhabens angefertigten Arbeit, da systematische Erkenntnisse zum Verweilverhalten biozider Wirkstoffe in Fassadenbeschichtungen unter realen klimatischen Bedingungen bislang nicht vorliegen.

1.2 Vorgehensweise

Durch den Befall von Fassadenbeschichtungen auf Basis von Wärmedämm-Verbundsystemen mit Pilzen und Algen werden verschiedene Disziplinen der Wissenschaft angesprochen: unter dem „Dach“ der Bautechnik eröffnet sich das Problem in Form von biologischem Bewuchs (Bild 1). Lösungsansätze werden interdisziplinär von Bautechnik, Bauphysik und Chemie erarbeitet. Im Bereich der Chemie ist der Einsatz von bioziden Wirkstoffen Stand der Technik. In dieser Arbeit wird ein experimenteller Ansatz verfolgt, indem eine Vielzahl an Prüfkörpern unterschiedlicher Varianten über vier Jahre hinweg im Freiland der Witterung ausgesetzt wird.

Bei Fassadenbeschichtungen handelt es sich um komplexe, aus vielen Komponenten bestehenden Systeme. Die zum Einsatz kommenden Beschichtungs-Typen und bioziden Wirkstoffe werden in Zusammenarbeit mit der Industrie ausgewählt und bilden einen Querschnitt an marktüblichen Produkten ab. Um Transparenz bezüglich der Rezepturbestandteile zu erhalten, werden eigens offenlegbare Richtrezepturen erstellt.

Während ihrer Nutzungsphase wirken im Freiland eine Vielzahl von Einflüssen auf Fassadenbeschichtungen ein. In dieser Arbeit erfolgt die Bewitterung an zwei Standorten in Deutschland, die unterschiedliche Klimata aufweisen. Der Standort Holzkirchen zeichnet sich dabei durch seine exponierte Lage auf freiem Feld mit hohen Belastungen durch Schlagregen, Sonneneinstrahlung und Temperaturschwankungen aus. Der Standort Erntstufen dagegen ist in einer Talsenke nahe eines Bachlaufes auf einer Waldlichtung gelegen und besitzt daher ein milderer Klima mit höheren Luftfeuchten.

Während des vierjährigen Freilandexperiments wird an den Prüfkörpern detailliert und umfassend die Entwicklung und Änderung verschiedener Parameter verfolgt. Die biozid ausgerüsteten Beschichtungen werden in definierten Zeitabständen hinsichtlich ihres Wirkstoffgehaltes chemisch analysiert. Begleitend wird die Freisetzung von Wirkstoffen durch auftreffendes Regenwasser untersucht.

Auf diese Weise werden umfassende und systematische Erkenntnisse über den Einsatz von Bioziden unter Realbedingungen gewonnen, anhand derer die maßgeblichen Einflussfaktoren identifiziert werden können.

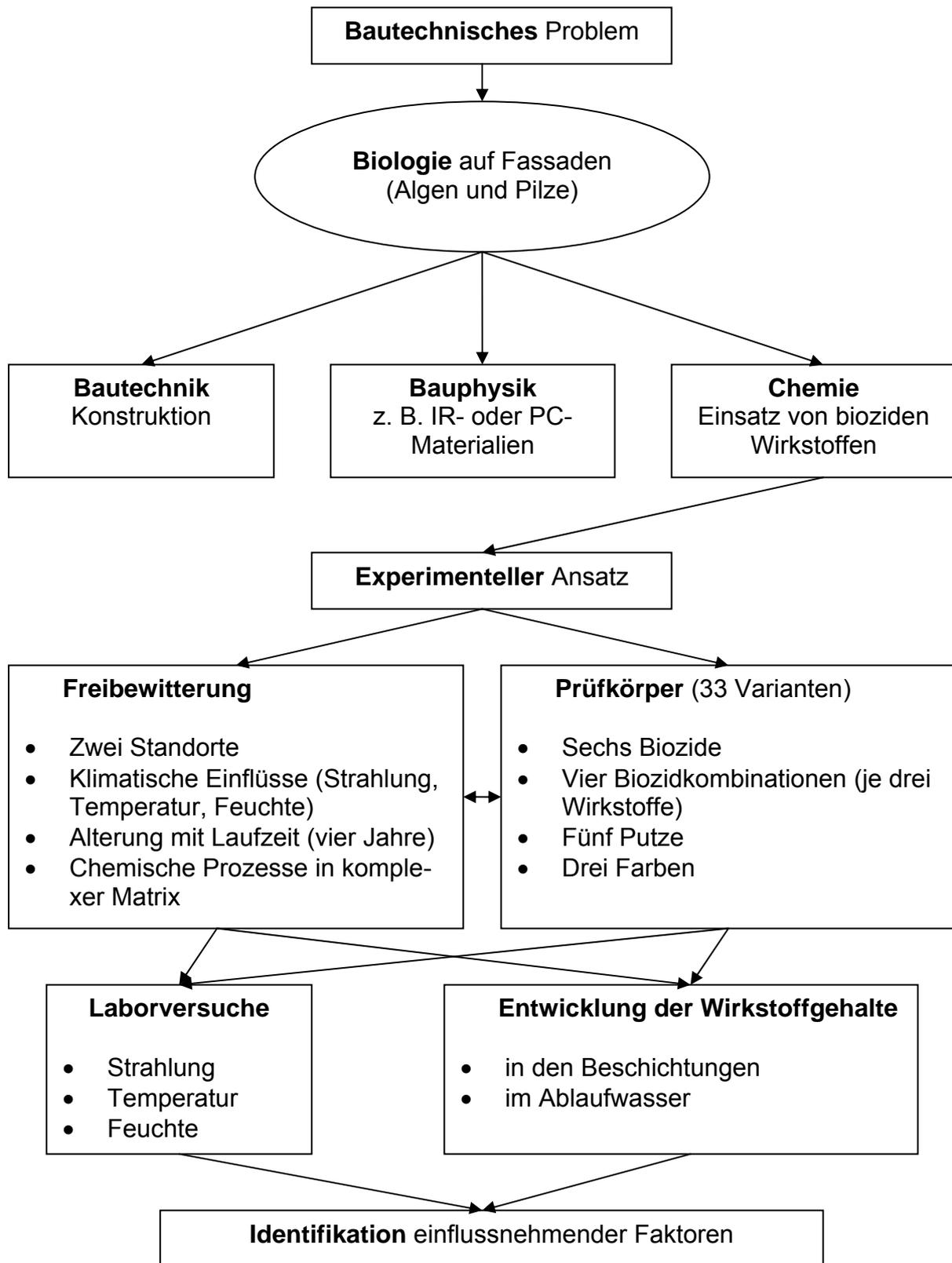


Bild 1:
Schematische Darstellung der methodischen Vorgehensweise bei der Durchführung der Untersuchungen. Die interdisziplinäre Problemstellung wird experimentell bearbeitet und führt zu Erkenntnissen über die chemischen Aspekte des Einsatzes von Bioziden in Beschichtungen.

Weitere Schwerpunkte des übergeordneten Forschungsvorhabens liegen auf der Beobachtung und Analyse des biologischen Bewuchses sowie auf der Untersuchung der Materialkennwerte [Fitz 2010].

Um die oben beschriebene Zielsetzung zu erreichen, ist es zunächst nötig, einen Überblick über die auf Fassaden vorkommenden Organismen sowie ihre Wachstumsvoraussetzungen zu erhalten. Dies geht Hand in Hand mit Kenntnis der bauphysikalischen Parameter, die einen biologischen Bewuchs überhaupt erst ermöglichen bzw. begünstigen. Zur Beurteilung der Bedeutung des Problems „Bewuchs“ und des letztlich finanziellen Aspektes seiner Beseitigung ist die Kenntnis der aktuellen Rechtslage erforderlich.

Als regulatorisches Instrument für eine mögliche Auswahl an Wirkstoffen ist die Biozidrichtlinie von übergeordneter Bedeutung. Durch ihre Anforderungen übt sie massiven Einfluss auf zukünftige Entwicklungsbestrebungen aus. Anschließend wird ein Überblick über die marktüblichen Wirkstoffe gegeben sowie kurz auf die verwendeten Biozide eingegangen. Zur Abschätzung der Relevanz einer möglichen Einflussnahme von Bioziden auf die Umwelt ist ein Überblick über die Marktsituation sowie den bezüglich ihrer Freisetzung durch Auswaschung maßgeblichen Mechanismus hilfreich.

2 Stand des Wissens

2.1 Biologischer Bewuchs auf Fassaden

Fassaden können durch ein breites Spektrum an Organismen besiedelt werden, das von Pilzen und Algen bis hin zu Flechten und Moosen reicht. Die Organismen sind bezüglich des nötigen Nährstoffangebots verhältnismäßig anspruchslos und in der Lage, mit einem Minimum an Nährstoffen zu überleben [Kohl 1988]. Da sie keine Blüte ausbilden, werden sie als Kryptogamen („versteckt Geschlechtliche“) bezeichnet. Die Fortpflanzung erfolgt durch Sporen oder andere mikroskopische Einheiten.

Der Befall von Bauteiloberflächen durch Mikroorganismen kann die optische Erscheinung des Bauwerks beeinträchtigen. Verfärbungen werden hauptsächlich durch Algen und einzelne Schimmelpilze verursacht; die Oberflächenstruktur selbst weist dabei kaum sichtbare Veränderungen auf. Bakterien treten nur selten als sichtbare Erscheinungen auf. Algen, Flechten und Moose können relativ lange Trockenperioden überstehen, während Schimmelpilze mehr Feuchte, z. B. in Form von Luftfeuchtigkeit benötigen, um wachsen zu können [Hofbauer 2006], [Wunder 2000].

Im Allgemeinen werden Fassaden nicht von einzelnen Arten besiedelt, sondern von Lebensgemeinschaften verschiedener Organismen. Je nach Art können unterschiedliche Formen des Zusammenlebens auftreten, die vom Konkurrenzkampf um die günstigsten Wachstumsbedingungen über Parasitismus bis hin zur Symbiose der Arten reichen können [Hofbauer 2006]. Betroffen sind alle Fassadensysteme, die auf ihrer Außenseite wärmegeämmt sind. Dies können Verbundsysteme, aber auch vorgehängte und hinterlüftete Fassaden sein. Unterschiede zwischen Schadenshäufigkeit und Intensität lassen sich nicht feststellen. Die Besiedlung durch Algen setzt im Mittel ca. zwei Jahre nach Erstellung ein [Venzmer 2009].

2.1.1 Vorkommende Organismen

Auf Bauteiloberflächen wurden bereits über 180 verschiedene Arten als Bestandteile des Primäraufwuchses bestimmt [Hofbauer 2007]. Es finden sich u. a. Algen. Die sog. Blaualgen zählen dabei aufgrund ihres strukturellen Aufbaus ohne Zellkern zu den Prokaryonten. Es handelt sich dabei streng genommen um photosynthetisch ak-

tive Bakterien. Alle andern Formen sind komplexer aufgebaut und zählen zu den Eukaryonten. Die am häufigsten vorkommenden Algen nach [Hofbauer 2007] sind

- *Stichococcus minutus*
- *Diplosphaera* sp. (vermutlich bisher unbekannte Art)
- *Chlorella ellipsoidea* agg. (*C. trebouxioides*, *C. angusto-ellipsoidea*)
- *Klebsormidium flaccidum*

Bauteilrelevante Pilze werden häufig unter dem Begriff „Schimmelpilze“ zusammengefasst. Darunter werden alle Pilze, „die keine offensichtlichen Fruchtkörper erzeugen und watteartige, staubige oder krustige Beläge bilden“, verstanden. „Schwärzepilze“ sind dabei Schimmelpilze, die dunkle Pigmente bilden. Pilze betreiben keine Photosynthese, sie ernähren sich hauptsächlich von toter organischer Substanz. Am häufigsten kommen nach [Hofbauer 2007] vor:

- *Alternaria alternata*
- *Cladosporium cladosporioides*
- *Epicoccum purpurascens*
- *Ulocladium chartarum*

Auf Fassaden und Mauern finden sich auch Bakterien. Sie spielen jedoch keine besondere Rolle bei der Primärbesiedelung der Bauteile und sind mit bloßem Auge kaum sichtbar. Allerdings existieren Bakterien, die durch Ausscheidung von Säuren und andere chemische Prozesse Gesteine und auch Metalle angreifen können. Unter speziellen Bedingungen wurden auch Korrosionsvorgänge (Biodeterioration / Biofouling) an Beton durch derartige Organismen nachgewiesen. Diese Vorgänge laufen jedoch in der Regel äußerst langsam ab und spielen während der Lebensdauer von Gebäuden daher nur eine untergeordnete Rolle [Hofbauer 2007].

Auch Flechten sind auf Bauteiloberflächen anzutreffen. Unter Flechten versteht man eine Symbiose von bestimmten Pilzen mit bestimmten Algen. Durch die größere Oberfläche ist die Alge besser vor Austrocknung geschützt, auch ihre Nährstoffversorgung wird verbessert. Im Gegenzug profitiert der Pilz von den Stoffwechselprodukten der Alge. Auftretende Formen sind in [Hofbauer 2007], [Wirth 1995a] und [Wirth 1995b] beschrieben.

Ebenso können einige Moose auf Bauteiloberflächen vorkommen [Hofbauer 2007].

2.1.2 Wachstumsvoraussetzungen

Um das Wachstum von Mikroorganismen auf Fassaden zu ermöglichen, müssen unterschiedlichen Faktoren zusammenspielen. Dazu gehören Feuchte, Temperatur, Licht, der pH-Wert der Oberfläche sowie das Nährstoffangebot des Untergrunds. Entscheidenden Einfluß haben jedoch die lokalklimatischen Faktoren, die in der unmittelbaren Umgebung der Mikroorganismen herrschen [Hofbauer 2006]. Als limitierender Faktor für das Wachstum von Mikroorganismen gilt die Feuchte. Bei trockenheitstoleranten Pilzen darf die relative Luftfeuchte 65 % nicht unterschreiten, für Algen liegt die Untergrenze bei ca. 70 %. Manche Algen benötigen jedoch auch flüssiges Wasser um überhaupt wachsen zu können. Die herrschende Temperatur muss sich ebenfalls innerhalb gewisser Grenzen bewegen. Diese Grenzen sind für Pilze und Algen annähernd gleich und liegen bei minimal -15 °C und maximal ca. 60 °C. Bezüglich des verfügbaren Lichts stellen Pilze und Algen unterschiedliche Anforderungen. Pilze benötigen für ihr Wachstum generell kein Licht, teilweise schützen sie sich durch Pigmente sogar vor Strahlung. Algen dagegen betreiben Photosynthese und brauchen Licht zur Aufrechterhaltung ihrer Stoffwechselfvorgänge. Auch bei den benötigten Nährstoffen unterscheiden sich Algen und Pilze grundlegend. Pilze sind auf den Abbau organischer Substanz angewiesen. Bauteilgeometrien, die Ablagerungen von Staub- oder Schmutzteilchen begünstigen und eine Austrocknung behindern, können daher förderlich für die Ansiedelung von Schimmelpilzen sein. Da Schimmelpilze aber auch auf glatten Oberflächen vorkommen, können dies jedoch nicht die einzigen Kriterien für ihr Auftreten sein. Algen dagegen kommen mit anorganischen Salzen, Wasser und Kohlendioxid aus der Luft aus, die sie mit Hilfe von Licht photosynthetisch umsetzen. Sowohl Pilze als auch Algen können in einem breiten pH-Bereich existieren. Selbst auf mineralischen Baustoffen mit hohen Anfangs-pH-Werten lassen sich dauerhaft keine Oberflächen-pH-Werte realisieren, die einer Besiedelung durch Mikroorganismen langfristig entgegenwirken [Hofbauer 2006].

2.1.3 Bauphysikalische Grundlagen

Für das Wachstum von Mikroorganismen sind die hygrothermischen Gegebenheiten auf der Fassade von entscheidender Bedeutung. Diese werden durch unterschiedliche, gleichzeitig ablaufende bauphysikalische Vorgänge gesteuert. Tagsüber verliert

die Fassadenoberfläche durch langwellige Abstrahlung, Konvektion und Verdunstungsvorgänge Energie. Durch die Sonneneinstrahlung wird dieser Energieverlust jedoch überkompensiert und die Oberfläche heizt sich auf. Dadurch ergeben sich auf der Wandaußenseite höhere Temperaturen als auf der Wandinnenseite. Austrocknungsvorgänge setzen ein, und gespeicherte Feuchte wird an die Umgebung abgegeben. Das Temperaturprofil ist daher von aussen nach innen abfallend, während sich das Feuchteprofil umgekehrt verhält. Während der Nacht fehlt die Energiezufuhr durch die Sonneneinstrahlung, die Außenoberfläche kühlt ab. Sinkt die Oberflächentemperatur so weit unter die Außenlufttemperatur, dass der Taupunkt unterschritten wird, kondensiert Luftfeuchte auf der Oberfläche aus, wodurch die Oberflächenfeuchte zunimmt.

Die hygrothermischen Gegebenheiten auf westexponierten Fassadenoberflächen wurden auf dem Freigelände des Fraunhofer-Instituts für Bauphysik in Holzkirchen messtechnisch erfasst und ausgewertet. Es zeigte sich, dass eine nächtliche Unterkühlung der Versuchsfläche zu allen Jahreszeiten zu beobachten ist. Die höchste Oberflächenfeuchte bei gleichzeitig gemäßigten Temperaturen tritt dabei im Herbst auf. Dieser ist daher der günstigste Zeitraum für ein Wachstum von Mikroorganismen [Hofbauer 2006].

Neben dem lokalen Klima des Standorts und der Ausrichtung der Fläche sind die hygrothermischen Gegebenheiten auch maßgeblich vom Wandaufbau und den eingesetzten Materialien abhängig. Hohe Bedeutung haben die feuchte- und wärmetechnischen Kennwerte sowie die strahlungstechnischen Eigenschaften der Außenoberfläche [Bagda 2000], [Hofbauer 2006]. Bei Systemen mit Farbanstrich zeigte sich, dass hydrophob gestaltete Oberflächen länger feucht bleiben und daher „besiedlungsfreundlicher“ sind als Oberflächen mit hydrophilem Anstrich [Venzmer 2009].

2.1.4 Ursachen und Lösungsansätze

Für die Besiedelung von Fassadenoberflächen durch Mikroorganismen sind unterschiedlichste Faktoren ausschlaggebend, die häufig gleichzeitig vorliegen müssen. Dazu gehören neben geographischer Lage, Standort, Ausrichtung und den damit

verbundenen klimatischen Faktoren auch die Materialeigenschaften der Fassade sowie konstruktive Details. Die globalen Klimaänderungen sowie die Luftqualität können ebenfalls Auswirkungen haben. Die durch die Klimaerwärmung verursachten milderen Winter und feuchtwarmen Sommer können das Wachstum von Mikroorganismen begünstigen, ebenso die Reduktion von Schwefeldioxid in der Luft [Meincke 2000], [Wunder 2000], [Hofbauer 2006].

Zur Lösung des Bewuchsproblems existieren unterschiedliche Ansätze:

- Konstruktiver Ansatz: Konstruktive Maßnahmen (z. B. Dachüberstand) schützen zum Einen Fassaden besser gegen die Witterung, zum Anderen können sie die Wärmeabstrahlung vermindern und damit die Trocknung der Oberflächen begünstigen. Es werden Bedingungen geschaffen, die ungünstig für die Ansiedelung und das Wachstum von Mikroorganismen sind.
- Bauphysikalischer Ansatz: Die Optimierung der thermischen und hygrischen Eigenschaften bereits bei der Material-Entwicklung können zu gegen Aufwuchs resistenteren Baustoffen führen. Bei der Auswahl der Materialien im Einzelfall sollten die hygrothermischen Eigenschaften und ihre Eignung für den geplanten Einsatzort und –zweck berücksichtigt werden.
- Chemischer Ansatz: Bei Einsatz von Bioziden muss die Zusammensetzung der Fassadenbeschichtung hinsichtlich Art und Menge der Wirkstoffe optimiert werden. Ebenso sollten bevorzugt Materialien zum Einsatz kommen, deren Inhaltsstoffe nicht als Nährboden für Mikroorganismen geeignet sind.

Welche Kombination der unterschiedlichen Ansätze im Einzelfall sinnvoll ist, muss an Hand der geografischen, klimatischen und konstruktiven Gegebenheiten vor Ort entschieden werden [Hofbauer 2006], [Fitz 2010], [Venzmer 2009].

2.1.5 Rechtslage

An Fassadenbeschichtungen werden, neben den technischen, dem Schutz der Fassade dienenden, auch hohe optische Anforderungen gestellt, die über möglichst lange Zeit einwandfrei erfüllt werden sollen. Ein mit bloßem Auge sichtbarer Bewuchs mit Mikroorganismen kann daher durchaus eine optische Beeinträchtigung darstellen. So urteilte im Jahr 1999 das Landgericht Frankfurt am Main (Aktenzeichen 3-13 O 104/96), dass mit dem Auftreten eines optischen Mangels auch ein Sachmangel

vorliegt. Da das Risiko eines Algen- und Pilzbefalls bei Wärmedämm-Verbundsystemen (WDVS) bekannt ist, sei es die Pflicht des Planers oder des ausführenden Handwerksbetriebes, auf diese Gefahr hinzuweisen und geeignete Maßnahmen zu treffen, sei es konstruktiv, bauphysikalisch oder chemisch. Sowohl Planer als auch das ausführende Unternehmen müssten den Bauherrn / Auftraggeber darauf hinweisen, wenn das Risiko eines Algenbefalls auch bei fachgerechter Ausführung nicht auszuschließen sei. Als Konsequenz des Urteils wurde empfohlen, den Bauherren generell auf das Bewuchsrisiko von Fassaden hinzuweisen und biozid ausgerüstete Produkte zu empfehlen.

Es zeigte sich jedoch, dass auch eine biozide Ausrüstung nicht ohne Weiteres eine Algenfreiheit der Fassade über die im BGB verankerte Gewährleistungsfrist von fünf Jahren (BGB Werkvertragsrecht § 631 ff.) garantieren kann. Im Jahre 2004 urteilte daher das Oberlandesgericht Frankfurt sinngemäß, dass trotz fachgerechter Verwendung von Bioziden keine dauerhafte Vermeidung von Algenbefall garantiert werden kann (Aktenzeichen 17 U 124/02).

Über optische Mängel urteilte 2005 auch das Oberlandesgericht Frankfurt (Aktenzeichen 12 U 241/3). Von Algenbewuchs betroffen waren hier Dachflächen. Das Gericht befand, dass ein lediglich optischer Mangel in der Regel keinen Anspruch auf Neuherstellung des gesamten Werkes begründet; dies sei unverhältnismäßig.

Am Landgericht Darmstadt urteilten Richter im August 2007 (Aktenzeichen 14 O 615/05), dass die Installation eines WDVS mit mineralischem Oberputz den anerkannten Regeln der Technik entspricht und die Leistung auch dann nicht mangelhaft ist, wenn sich bereits nach zwei Jahren Verfärbungen infolge mikrobiellen Bewuchses zeigen. Auch Biozide seien zeitlich nur begrenzt wirksam und darüber hinaus aus Umwelt-Gesichtspunkten bedenklich. Ebenso würden die komplexen Umweltfaktoren, denen eine Fassade ausgesetzt ist, bewirken, dass sich die eingesetzten Materialien mal schneller, mal langsamer verändern. Vorhersagen über einen möglichen Befall von Algen oder Pilzen einer Beschichtung sowie über deren Ausmaß und Umfang seien nicht möglich, ebenso die Fortdauer eines ehemals weißen Gesamtzustands für alle Zeiten. Deshalb müsste der Auftragnehmer auch nicht auf eine solche Möglichkeit bei Auftragserteilung hinweisen.

Auch ein aktueller Beschluss des OLG Frankfurt am Main vom 7. Juli 2010 (Aktenzeichen 7 U 76/09) „Zur Mangelhaftigkeit einer wärme gedämmten Wohnhausfassade, die großflächigen Algen- und Pilzbewuchs aufweist“ verdient Aufmerksamkeit. Er lautet (auszugsweise): „...Die allmähliche Verfärbung einer Fassade infolge von Umwelteinflüssen ist für sich genommen zwar kein Mangel...Es ist aber nicht üblich ..., dass die Verschmutzung der Fassade ohne besondere, den Bewuchs fördernde Umgebungsbedingungen so schnell voranschreitet, dass bereits nach 2 bis 3 Jahren eine großflächige Reinigung der Fassade erforderlich wird. ...Diese Erscheinung beruht nicht auf besonderen Umweltbedingungen, sondern darauf, dass das streitige Gebäude eine wärme gedämmte Fassade hat. Die Erwerber können vielmehr unabhängig von dieser Besonderheit der Üblichkeit entsprechende Zeiträume erwarten. Dass dieser Erfolg aufgrund der in der Leistungsbeschreibung vereinbarten Ausführungsart des Gebäudes möglicherweise nicht zu erreichen ist, ändert nichts an der Verantwortlichkeit der Beklagten für ein mangelfreies Werk. ...Deshalb kommt es nicht darauf an, dass der in der Leistungsbeschreibung vereinbarte mineralische Putz und das verwendete Wärmedämmsystem für sich genommen mangelfrei ausgeführt sind, dass es auch keine ... Vorschriften für die Verwendung eines biozid ausgerüsteten Putzes bzw. Anstrichs auf wärme gedämmten Fassaden gibt und dass, ..., ein solcher Anstrich den Bewuchs auch nicht dauerhaft verhindern könnte. ... die Beklagte schuldet im Verhältnis zu den Erwerbern nicht isoliert mangelfreie Verputzerarbeiten, sondern ein insgesamt funktionsfähiges Wohngebäude“. Als ursächlich für den Bewuchs wird hier die wärme gedämmte Fassade an sich gesehen. Unabhängig von technischen Gegebenheiten sowie fach- und vertragsgerecht ausgeführten Arbeiten wird das üblicherweise „mangelfreie Werk“ als maßgeblich betrachtet.

Die Rechtslage ist somit nicht völlig eindeutig und auch im Wandel begriffen. Technische Lösungen des Problems sind daher von hoher Bedeutung. Darüber hinaus rät z. B. der Maler- und Lackiererinnungsverband Nordrhein seinen Mitgliedern, an der „empfohlenen Praxis weiterhin festzuhalten, den Auftraggeber aufzuklären und ihn über die technischen Möglichkeiten zu informieren, die es ermöglichen, das Risiko eines Algenbefalls zu reduzieren“. Schließlich erwarte der Kunde dies von seinem Fachbetrieb: Kenntnis der neuesten Produkte und Entwicklungen und Abwägung deren Vor- und Nachteile [Gormanns 2008].

2.2 Biozide zur Bewuchsbekämpfung

Definitionen gemäß Chemikaliengesetz § 3b [ChemG]:

- Biozid-Produkte: „Biozid-Produkte sind Wirkstoffe und Zubereitungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, in der Form, in welcher sie zum Verwender gelangen, und die dazu bestimmt sind, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen...“
- Biozid-Wirkstoffe: „Stoffe mit allgemeiner oder spezifischer Wirkung auf oder gegen Schadorganismen, die zur Verwendung als Wirkstoff in Biozid-Produkten bestimmt sind...“

2.2.1 Die Biozidrichtlinie

Durch ihre Wirkung ist generell Vorsicht beim Umgang mit Bioziden geboten. Das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten wird daher durch die sog. Biozidrichtlinie von 1998 geregelt (englisch: Biocidal product directive, BPD) [RL 98/8/EG]. Zur Umsetzung dieser Richtlinie traten am 28. Juni 2002 das Biozidgesetz [Biozidgesetz] und das geänderte Chemikaliengesetz [ChemG] in Kraft. Die Biozidrichtlinie unterscheidet zwischen vier Hauptgruppen, die wiederum in insgesamt 23 Produkttypen (PT) gegliedert sind (Tabelle 1).

Tabelle 1:
Hauptgruppen und Produkttypen der Biozidrichtlinie

Hauptgruppe	Produkttyp
Desinfektionsmittel und allgemeine Biozid-Produkte	PT 1 – PT 5
Schutzmittel	PT 6 – PT 13, dabei PT 6: Topf-Konservierungsmittel PT 7: Beschichtungsschutzmittel PT 8: Holzschutzmittel PT 10: Schutzmittel für Mauerwerk
Schädlingsbekämpfungsmittel	PT 14 – PT 19
Sonstige Biozidprodukte	PT 20 – PT 23

Um die allgemeine Chemikaliensicherheit zu erhöhen und den Schutz für Verbraucher, Beschäftigte und Umwelt sicherzustellen, müssen alle Biozid-Produkte ein EU-

weit harmonisiertes Zulassungsverfahren durchlaufen bevor sie in den Handel gelangen dürfen. Neben der Zulassung ist auch die Kennzeichnung der Produkte im Handel in Bezug auf Einsatzbereich, Dosierung und gegebenenfalls Schutzmaßnahmen hoheitlich geregelt.

Die Zulassungsstelle in Deutschland ist die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). Eine Entscheidung über die Zulassung wird dabei in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt (UBA) und dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) gefällt. Je nachdem, in welchen Anwendungsbereichen die bioziden Wirkstoffe oder die Biozid-Produkte noch eingesetzt werden, werden unter Umständen auch das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), die Bundesanstalt für Materialschutz und -prüfung (BAM) sowie das Robert Koch-Institut (RKI) mit einbezogen.

Beim Zulassungsverfahren muss der Antragsteller für das individuelle Produkt ein Dossier einreichen, das eine Zusammenstellung aller wichtigen Informationen bezüglich der Wirkung auf die menschliche Gesundheit, die Umwelt, zur Belastungssituation und zu Schutzmaßnahmen von Mensch und Umwelt enthält. Nach der Beurteilung der Unterlagen wird das Ergebnis der Beurteilung durch die BAuA veröffentlicht. Die Entscheidung über die Zulassung wird auf europäischer Ebene gefällt und kann bei Vorliegen unannehmbarer Wirkungen auch abgelehnt oder nur teilweise gewährt werden. Generell gilt das Prinzip der gegenseitigen Anerkennung, d. h. ein in einem Mitgliedsstaat geprüftes Biozidprodukt kann in anderen Mitgliedsstaaten ohne weitere Prüfung zugelassen werden.

Zusätzlich gibt es für die sogenannten Niedrig-Risiko-Produkte ein einfacheres Verfahren. Biozidprodukte können dem sog. Registrierungs- anstelle des Zulassungsverfahrens unterworfen werden, wenn begründet angenommen werden kann, dass die von diesen Biozid-Produkten ausgehenden Risiken so eindeutig durch den Wirkstoff determiniert werden, dass auf eine individuelle Risikobewertung des jeweiligen Produktes verzichtet werden kann. In solchen Fällen wird lediglich die Zulässigkeit des Wirkstoffs und dessen im jeweiligen Spezialfall bestimmungsgemäße Anwendung geprüft. Die „zulässigen Wirkstoffe“ sind in der Richtlinie Anhang I A aufgeführt.

Für „Alt-Biozide“, die bereits vor dem 14. Mai 2000 auf dem Markt waren und die im Rahmen eines „Altwirkstoff-Programms“ gemeldet wurden, gilt hinsichtlich der Zulas-

sung eine Übergangsfrist. Bis über die Aufnahme der Stoffe in die „Liste zulässiger Stoffe“ (Anhang I A der Richtlinie 98/8/EG) entschieden ist, dürfen Produkte mit „alten“ bioziden Wirkstoffen ohne Zulassung oder Registrierung in Deutschland vermarktet werden. Das Ende dieses „Altwirkstoff-Programms“ war für den 13. Mai 2010 vorgesehen. Laut der Verordnung (EG) Nr. 1896/2000 [VO 1896/2000] aus dem Jahr 2000 mussten alle Wirkstoffe zentral registriert werden. Mit „Identifizierung“ wird dabei eine einfache Meldung an die zuständige Behörde bezeichnet, mit „Notifizierung“ eine ernsthafte Interessenbekundung. Für notifizierte Wirkstoffe hat die Bereitstellung sämtlicher für die Prüfung und Beurteilung nötigen Informationen zu erfolgen. Biozide Wirkstoffe, die weder identifiziert noch notifiziert, also nicht gemeldet wurden, dürfen seit dem 14. Dezember 2003 nicht mehr vermarktet werden. Biozidprodukte, die lediglich identifizierte Wirkstoffe enthielten, durften nur bis zum 1. September 2006 verwendet werden.

Eine Übersicht über die gemeldeten „alten“ Wirkstoffe ist in der Verordnung (EG) Nr. 2032/2003 [VO 2032/2003] veröffentlicht. Diese Verordnung regelt auch den zeitlichen und organisatorischen Ablauf der Wirkstoffprüfung. Inzwischen wurde sie durch die Verordnung (EG) Nr. 1451/2007 [VO 1451/2007] mit einer aktualisierten Übersicht über die zu prüfenden Wirkstoffe ersetzt.

Eine Besonderheit der Biozidrichtlinie ist das Prinzip der "Vergleichenden Bewertung". Definitionsgemäß haben biozide Wirkstoffe das Ziel, Schadorganismen zu zerstören und nehmen daher mehr oder weniger Einfluss auf die belebte Natur. Aus diesem Grund sollten prinzipiell bedenkliche Wirkstoffe nicht in die „Liste der zulässigen Wirkstoffe“ aufgenommen werden. Praktische Umstände, wie besonders gute Wirksamkeit oder mangelnde Alternativen, können aber zumindest vorübergehend zur Aufnahme in die „Liste der zulässigen Wirkstoffe“ führen. Es ist das Ziel der „Vergleichenden Bewertung“, diese Stoffe schnellstmöglich durch weniger bedenkliche Stoffe zu ersetzen.

Die Anhänge I bis IV der Biozidrichtlinie enthalten neben den zulässigen Stoffen auch die für die Zulassungsverfahren benötigten Kerndaten und zusätzlichen Datenanforderungen, die Angaben zu den Prüfanforderungen, Erläuterungen und Grundsätze [BMU 2007].

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind in der „Liste der zulässigen Stoffe“ (Anhang I A) 58 Stoffe und ihre jeweiligen Anwendungsbereiche enthalten, darunter die in dieser

Arbeit eingesetzten Wirkstoffe IPBC und DCOIT. Geprüft, jedoch nicht zulässig, sind in diesem Zusammenhang 594 Stoffe, darunter OIT, Carbendazim und Zink-Pyrithion. Für Biozid-Produkte, die diese Wirkstoffe enthalten, hat eine individuelle Risikobewertung und Zulassung zu erfolgen. Für Terbutryn, ebenfalls in Verordnung (EG) Nr. 1451/2007 erfasst, erfolgte noch keine Klassifizierung [JRC 2010].

Die Zulassungsverfahren für Biozidprodukte stehen noch am Anfang. So sind derzeit in Deutschland momentan nur ein Biozidprodukt (Produkttyp 14) registriert und ein Biozidprodukt (Produkttyp 8) zugelassen [BAuA 2010].

Als Folge der Biozidrichtlinie geht die Anzahl der auf dem Markt erhältlichen Wirkstoffe zurück. Schätzungen prophezeiten einen Rückgang von 1500 bis 2000 in Europa erhältlichen Wirkstoffen im Jahr 2005 auf schließlich nur noch 300 bis 500. Außerdem wird die Anzahl der Produkt-Neueinführungen sinken, da sich die Kosten der Registrierung inklusive aller nötigen toxikologischen Tests im einstelligen Millionenbereich bewegen. Schätzungen nennen 3 bis 4 Mio. Euro [Bruns 2005] bzw. 1 Mio. US-\$ [Lindner 2005] pro Wirkstoff. Die hohen Kosten fördern nach [Diehl 2000] selbst bei großen Chemieunternehmen nicht die Motivation zur Entwicklung „neuer, hochaktiver, umweltfreundlicher Biozidwirkstoffe“. Neben den bisher zugelassenen Bioziden ist bestenfalls die Übernahme bekannter Wirkstoffe aus benachbarten Bereichen denkbar. Auf den Verwender kommt daher eine eingeschränkte Auswahlmöglichkeit durch die verringerte Produktpalette zu [Diehl 2000], [Lindner 2005].

2.2.2 Stoffe zur Topf- bzw. Filmkonservierung

Die optische Gestaltung von Fassadenoberflächen weist regionale Unterschiede auf und ist zudem steten Veränderungen und auch Modeerscheinungen unterworfen. Die Auswahl der zu verwendenden Materialien erfolgt dabei in Abhängigkeit vom Substrat (Holz, Putz, Metall etc.) sowie dem gewünschten Erscheinungsbild (matt, Glanz, Hochglanz, Farbe, etc.). An die Beschichtungen werden daher unterschiedliche Anforderungen, auch hinsichtlich einer jeweils passenden Konservierung, gestellt. Fassadenbeschichtungen sind heute anfälliger gegenüber biologischem Bewuchs als früher. In den eingesetzten Materialien kommen keine biozid wirkenden Schwermetalle mehr zum Einsatz, viele Inhaltsstoffe sind biologisch, und somit auch durch Mi-

krorganismen, abbaubar, und biogene Rezepturbestandteile finden Verwendung [Lindner 2005].

Im Bereich der Fassadenbeschichtungen sind unterschiedliche Wirkstoffe gebräuchlich. Generell werden die Wirkstoffe in Form einer an die jeweilige Beschichtung angepassten Formulierung als Pulver, Lösung oder Dispersion eingesetzt. Für den Schutz gegenüber mikrobiellem Befall des nassen Produkts im Gebinde werden Topfkonservierer zugegeben, die teilweise andere Eigenschaften aufweisen müssen als Filmkonservierer, die den Bewuchs der fertigen, trockenen Fassadenbeschichtung verzögern bzw. verhindern. Sowohl Topf- als auch Filmkonservierer sollen ein breites Wirkungsspektrum aufweisen und ein möglichst günstiges Preis/Leistungsverhältnis haben, sowie einfach und sicher zu handhaben sein. Es dürfen keine Wechselwirkungen mit anderen Rezepturbestandteilen oder ein Einfluss auf die Verarbeitbarkeit (Viskosität) auftreten. Wichtig ist die pH-Stabilität im alkalischen Bereich, da z. B. Silikatfarben pH-Werte bis 13 aufweisen können.

Generell sollten Topfkonservierer eine hohe Wasserlöslichkeit sowie einen niedrigen *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten aufweisen und schnell wirksam sein. Abweichend zu den Topfkonservierern sollen Filmkonservierer hohe *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten besitzen und ihre Wasserlöslichkeit darf nur relativ gering sein. An Filmkonservierer werden auch noch weitere Anforderungen gestellt. Sie müssen unter der Einwirkung von Witterungseinflüssen lang anhaltende Wirkung gegen mikrobiellen Bewuchs zeigen, d. h. sie sollen möglichst stabil gegen Hydrolyse und UV-Strahlung sowie gegen Luftschadstoffe sein. Auch die geringe Flüchtigkeit und Auswaschbarkeit ist ein wichtiger Aspekt [Gillatt 2003], [Lindner 2005]. Ein Wirkstoff sollte idealerweise ein breites Wirkungsspektrum gegen eine Vielzahl an Organismen aufweisen und dabei einen Langzeitschutz ermöglichen, ohne „Non-Target-Spezies“ zu beeinträchtigen [Paulus 2005].

Als Topfkonservierer kommen z. B. zum Einsatz [Lindner 2005]:

- Chloroacetamid
- Isothiazolinone, wie CIT (5-Chloro-methylisothiazolin-3-on), MIT (2-Methylisothiazolin-3-on), BIT (1,2-Benzisothiazolin-3-on)
- Bronopol (2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol)
- DBDCB (1,2-Dibromo-2,4-dicyanobutan)

- Salze, wie Silberchlorid und Kupfernitrat
- Glycole, wie Phenoxyethanol
- Alkohole, wie Benzylalkohol
- Quarternäre Ammoniumsalze, wie Benzalkoniumchlorid
- Phenolderivate, wie *o*-Phenylphenol oder *p*-Chloro-*m*-kresol

Gebräuchliche Filmkonservierer sind im allgemeinen organische Moleküle mit Molekülmassen von 200 - 500 g/mol, geringer Flüchtigkeit, Wasserlöslichkeiten von 2 bis 300 mg/L sowie einem *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient von $\log K_{OW}$ 2,5 bis 4 [Lindner 2000].

Verwendung als Filmkonservierer finden [Lindner 2005]:

- Carbamate, wie IPBC (breites Wirkungsspektrum, fungizid, auch in stark reglementierten Ländern zugelassen, verhältnismäßig preisgünstig, allerdings instabil bei UV-Strahlung und hohen pH-Werten, sowie bei Anwesenheit von Katalysatoren (Metallen wie Co), hohe Wasserlöslichkeit, hoher $\log K_{OW}$).
- Triazole, wie Tebuconazol und Propiconazol (fungizid, aber Wirkungslücke gegen *Penicillium*, Hydrolyse-stabil bei hohen pH-Werten).
- Benzimidazol-Derivate, wie Carbendazim (fungizid, Wirkungslücke gegen *Alternaria*, ansonsten hohe Wirksamkeit, chemisch sehr stabil).
- Isothiazolinone, wie OIT (2-*n*-Octyl-isothiazolin-3-on, breites Wirkungsspektrum, aber hohe Wasserlöslichkeit und Mobilität), und DCOIT (4, 5-Dichloro-2-*n*-octyl-isothiazolin-3-on (breites Wirkungsspektrum, aber hohe Flüchtigkeit, hohes Sensibilisierungsrisiko, instabil, Hydrolyse bei pH-Werten > 8,5).
- Pyridin-Derivate, wie Zink-Pyrithion (sehr breites Wirkungsspektrum, fungizid und algizid, in alkalischen Systemen Umkomplexieren mit Calcium möglich, auch Verfärbungen mit anderen Metallen, schwer auswaschbar bei pH 9, darüber Hydrolyse).
- Dithiocarbamate, wie Thiuram oder Ziram (Verfärbungen mit Schwermetallen in alkalischen Systemen möglich).
- Phenylharnstoff-Derivate wie Diuron (DMCU) (algizid, inert, Hydrolyse nur bei hohen pH-Werten, in der Landwirtschaft allerdings eingestuft als stark gewässergefährdend).

- Triazin-Derivate wie Irgarol (Cybutryn) und Terbutryn (kostengünstiger) (algizid, hohe Aktivität, geringe Auswaschbarkeit, Austrag durch Sublimation möglich, je nach Mikroorganismen sind teilweise hohe Einsatzkonzentrationen nötig, da sonst Resistenzen entstehen können und die Wirkstoffe verstoffwechselt werden).

Biozide Wirkstoffe weisen aufgrund ihrer chemischen Struktur charakteristische Wirkmechanismen auf, d. h. sie sind je nach Zielorganismus unterschiedlich stark wirksam. Deshalb ist es häufig nötig, Kombinationen aus mehreren Bioziden in Fassadenbeschichtungen einzusetzen. Nur so kann die ganze Bandbreite der Zielorganismen wirksam bekämpft werden. Außerdem können bei manchen Wirkstoffen, die ansonsten hoch wirksam sind, auch sog. „Wirkungslücken“ gegenüber bestimmten Spezies auftreten, die jedoch durch Kombination mit Wirkstoffen anderer Wirkungsweise kompensiert werden können. Auch eine Absenkung der einzusetzenden Konzentrationen der Einzelwirkstoffe wird im günstigsten Fall möglich.

Die wichtigsten chemisch-physikalischen Daten der in dieser Arbeit untersuchten Wirkstoffe sind, soweit verfügbar, in Tabelle 2 zusammengestellt. Die einzelnen Wirkstoffe werden in den Kapiteln 2.2.2.1 bis 2.2.2.5 näher beschrieben.

Tabelle 2:
Eingesetzte Wirkstoffe und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften.

Wirkstoff	Terbutryn	OIT	Carbendazim	DCOIT	IPBC	Zink-Pyrithion
CAS-Nummer	886-50-0	26530-20-1	10605-21-7	64359-81-5	55406-53-6	13463-41-7
Summenformel	C ₁₀ H ₂₁ N ₅ S	C ₁₁ H ₁₉ NOS	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NOS	C ₈ H ₁₂ INO ₂	(C ₅ H ₄ NOS) ₂ Zn
Molare Masse [g/Mol]	241,35	213,34	191,19	282,23	281,09	317,69
Dichte [g/cm ³]	1,45	1,04	1,5	1,27	--*	1,782
Aggregatzustand	fest	flüssig	fest	fest	fest	fest
Farbe	weiß	gelblich	farblos	weiß	farblos	weiß
Schmelzpunkt [°C]	104 -105	--*	302 - 307 (Zersetzung)	41,1 – 41,7	66,7	262 (Zersetzung)
Siedepunkt [°C]	274	120 (1,5 Pa)	> 300 (Zersetzung)	> 300 (Zersetzung)	100 (Zersetzung)	240 (Zersetzung)
Dampfdruck [mPa]	0,128	4,9	0,09	0,98	--*	--*
Löslichkeit in Wasser [g/L]	0,025	4,8	0,008	0,0035	0,17	< 1
log K _{ow}	3,74	2,45	1,43	--*	--*	--*
Wirkung	algizid	fungizid	fungizid	fungizid	fungizid	fungizid, antibakteriell
Gefahrstoff- kennzeichnung	Xi, N	T, N	T, N	--*	X	T+

* keine Daten verfügbar

2.2.2.1 Terbutryn

Die chemische Bezeichnung des unter dem Trivialnamen Terbutryn bekannten Wirkstoffes lautet 2-tert-Butylamino-4-ethylamino-6-methylthio-s-triazin oder 2-Methylthio-4-tert-butylamino-1,3,5-triazin. Die Verbindung zählt zu den Triazin-Derivaten, deren Grundstruktur ein aromatischer Heterozyklus ist (Bild 2). Terbutryn zeichnet sich durch seine hohe Wirksamkeit gegenüber Algen aus. Auch in hochalkalischen Beschichtungen wie Silikatfarben und -putzen ist es hydrolysebeständig. Bei hohen Temperaturen, zum Beispiel auf der Sonne zugewandten Fassaden, kann der hohe Dampfdruck und somit die Flüchtigkeit der Verbindung von Nachteil sein [IVA 1990], [Lindner 2000]. Terbutryn und andere strukturell ähnliche Chlortriazine wie Terbutylazin, Atrazin oder Simazin sind gegen Algen wirksam. Sie hemmen bereits bei geringer Lichteinstrahlung die Verarbeitung von Lichtquanten und somit die Photosynthese der Pflanzen. Im Grundwasser sind sie persistent. Für Wasserorganismen sind

die Chlortriazine giftig, wohingegen sie auf Bodenlebewesen keine Wirkung ausüben. Triazine reichern sich in der Nahrungskette nicht an. Im „International Programme on Chemical Safety“ (IPCS) der WHO (World Health Organisation), des UNEP (United Nations Environment Programme) und der ILO (International Labour Organization) wird Terbutryn als „unlikely to present acute hazard in normal use“ eingestuft [IPCS 2002]. Neben der Anwendung als Algizid in Gebäudebeschichtungen wird es z. B. auch als Herbizid in der Landwirtschaft oder in der Entkrautung von Gewässern eingesetzt [Riemer 1980], [Lindner 2005].

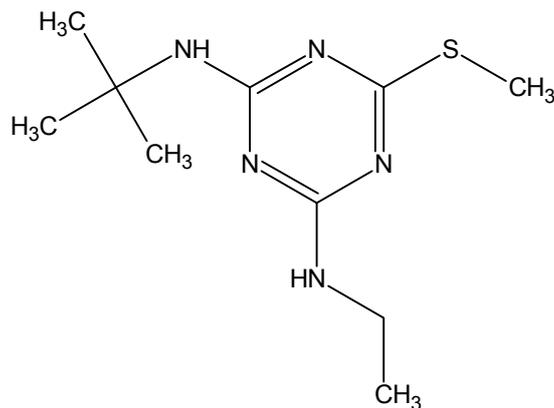


Bild 2:
Strukturformel von Terbutryn.

2.2.2.2 OIT und DCOIT

2-*n*-Octyl-4-isothiazolin-3-on (Octylisothiazolinon, OIT) und 4,5-Dichlor-2-*n*-octyl-4-isothiazolin-3-on (Dichlorooctylisothiazolinon, DCOIT) sind heterozyklische Verbindungen und gehören zur chemischen Gruppe der Isothiazolinone (Bild 3). Die *n*-Octyl-derivate sind dabei die günstigsten Kompromisse bezüglich antimikrobieller Wirksamkeit, Immobilität und Zugänglichkeit der Rohstoffe [Lindner 2000]. Beide Wirkstoffe zeichnen sich durch ihre fungizide Wirkung aus. Ihre hemmende Wirkung auf Mikroorganismen entsteht durch eine Interaktion mit Thiol-Gruppen (Nucleophilie) von Enzymen und der Freisetzung von Radikalen im Zellplasma lebender Zellen [Collier 1990], [Collier 1991], [Nicoletti 1993], [Williams 2007].

Das IPCS belegt OIT in Bezug auf sein Gefährdungspotential dabei mit dem Prädikat „slightly hazardous“ [IPCS 2002]. Generell können Stoffe aus der Gruppe der Isothiazolinone allergene Wirkung aufweisen und hautsensibilisierend wirken. Problematisch kann dies vor allem in frisch renovierten Innenräumen werden, in denen Isothi-

azolinon-haltige Wandfarbe zum Einsatz kam. Es wurde gezeigt, dass die Emission geringer Mengen Wirkstoff bei empfindlichen Personen zu Hautausschlägen führen kann [Binder 2001].

OIT, auch Othilidon genannt, ist nicht nur als Topfkonservierer, sondern auch als Filmkonservierungsmittel weit verbreitet. In der Umwelt ist ein rascher Abbau des Wirkstoffes durch Hydrolyse oder Photolyse möglich. Neben dem ebenfalls möglichen chemischen Angriff durch Nucleophile, z. B. durch ein hohes Angebot an organischen Verbindungen mit Thiol-Gruppen (wie Glutathion) können auch Mikroorganismen zur Zerstörung des Wirkstoffes beitragen [Jacobson 2000a]. Der Einsatz als Filmkonservierer wird zusätzlich durch die relativ hohe Wasserlöslichkeit der Verbindung erschwert. Für DCOIT, das als „Antifouling Agent“ vor allem in Schiffsanstrichen unter dem Namen „Sea-Nine 211“ zum Einsatz kommt, gelten prinzipiell die gleichen Abbaumechanismen. Die Abbauprodukte sind dabei weniger toxisch als die Ausgangsstoffe [Steen 2004], [Jacobson 2000b]. Im Vergleich zum OIT kann DCOIT jedoch besser in Beschichtungen immobilisiert werden, ist aber weniger hydrolysebeständig und reagiert bereits bei relativ niedrigen pH-Werten mit Nucleophilen [Lindner 2000].

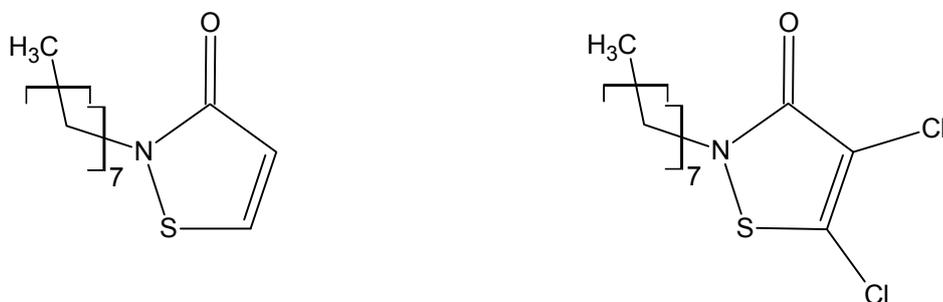


Bild 3:
Strukturformel von OIT (links) und DCOIT (rechts).

2.2.2.3 Carbendazim

Die chemische Bezeichnung für Carbendazim lautet Methyl-N-benzimidazol-2-yl-carbamat oder N-Benzimidazol-2-yl-carbaminsäure-methylester (Bild 4). Der Wirkstoff wird der chemischen Gruppe der Benzimidazol-Derivate zugeordnet. Es handelt sich dabei um einen kristallinen, farblosen Feststoff, der eine äußerst geringe Löslichkeit aufweist.

Eingesetzt wird Carbendazim seit seiner Entwicklung Anfang der 1970er-Jahre weltweit in der Landwirtschaft [Hicks 1998], inzwischen jedoch ist es ein wichtiges Fungizid für die Filmkonservierung, das sich durch seine hohe Wirksamkeit gegen Bläue- und Schimmelpilze auszeichnet. Allerdings bestehen Wirkungslücken gegen einige Pilze, wie z. B. *Alternaria* spp., *Ulocladium* spp., *Fusarium* spp., *Botrytis cinerea*, *Venturia inaequalis* [Hassal 1990], [Bollen 1983], [Deising 2008]. Gegen Bakterien und Algen besteht keine Wirksamkeit. Der Wirkstoff ist auch bei hohen pH-Werten hydrolysebeständig und daher in Silikatfarben und –putzen einsetzbar [IVA 1990], [Lindner 2000].

Die Wirkung von Carbendazim resultiert aus seinem Einfluss auf die Zellteilung der Pilze. Dabei wird die Polymerisation des für die Teilung der Chromosomen nötige Proteins Tubulin gestört [Hammerschlag 1973], [Pfeil 2005]. Carbendazim besitzt eine geringe akute Toxizität. Im IPCS wird der Wirkstoff als „unlikely to present acute hazard in normal use“ eingestuft [IPCS 2002]. Allerdings haben diverse Untersuchungen gezeigt, dass der Wirkstoff auch für Säugetiere eine gewisse Genomtoxizität dahingehend aufweist, dass er die Spindel-Proteine bei der Mitose beeinflusst [Lim 1997]. Als Folge davon können fehlerhafte Chromosomenzahlen in den Zellen auftreten (Aneuploidie). Das Auftreten dieses Effektes ist laut [Pfeil 2005] ein „Schwellenwert-Phänomen“. Mittlerweile wird Carbendazim als Keimzellmutagen Kategorie 3A eingestuft, d. h. es zählt zu den Substanzen, bei denen eine Schädigung von Keimzellen im Tierversuch nachgewiesen wurde. Daher geht man davon aus, dass seine Verwendung stark zurückgehen wird.

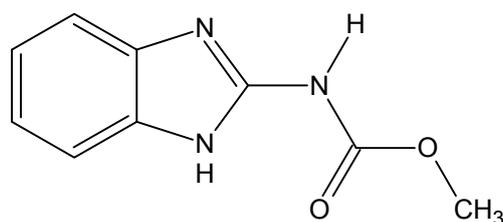


Bild 4:
Strukturformel von Carbendazim.

2.2.2.4 IPBC

Bei dem Wirkstoff IPBC handelt es sich um 3-Iodoprop-2-ynyl-N-butylcarbamate, einen Ester der Carbaminsäure (Bild 5). Carbamate wirken prinzipiell durch Hemmung des Enzyms Cholinesterase. Hingegen ist die Ursache der fungizide Wirkung des

IPBC noch nicht vollständig geklärt, aber wahrscheinlich in der Toxizität des Iods begründet. Der durch Hydrolyse entstehende Metabolit PBC, Propargyl-butyl-carbamate, enthält kein Iod mehr und ist ca. 1000-fach weniger toxisch. Der Wirkstoff ist in Wasser löslich, der pH-Wert bestimmt dabei maßgeblich die Geschwindigkeit des Abbaus durch Hydrolyse [Juergensen 2000]. IPBC hat eine lange Tradition bei der Verwendung als Holzschutzmittel. Beim Einsatz in Bautenbeschichtungen konnte teilweise eine Gelbfärbung von Fassaden durch Freisetzung von elementarem Iod beobachtet werden. IPBC findet auch in Kosmetikprodukten wie z. B. feuchten Hygienetüchern Verwendung, da es sich durch seine gute Wirksamkeit bei geringen Konzentrationen und seine gute technische Handhabbarkeit auszeichnet [Frauen 2001].

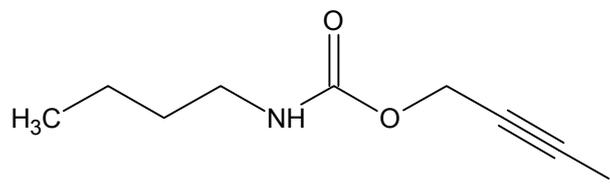


Bild 5:
Strukturformel von IPBC.

2.2.2.5 Zink-Pyrithion

Zink-Pyrithion ist das Zink-Chelat des 1-Hydroxy-2-pyridinethions (Pyrithion) (Bild 6). Seit den 1950er Jahren ist der Wirkstoff für seine hohe fungizide und bakterizide Wirkung bekannt. Ursächlich für die Toxizität ist die Unterbrechung des Stofftransports an der Zellmembran [Chandler 1978]. Neben seiner Verwendung in Fassadenbeschichtungen liegen weitere Einsatzbereiche seit Jahren auch in der Kosmetik, wo der Wirkstoff z. B. in Anti-Schuppen-Shampoos, eingesetzt wird. Diverse Produkte werden gegenwärtig massiv unter Nennung des Wirkstoffs im Fernsehen beworben. Einsatzkonzentrationen betragen hier bis zu 2 % [Gagliardi 1998], [Fenn 1988]. Auch in der Schifffahrt wird der Wirkstoff als „Anti-Fouling-Agent“ (bewuchshemmender Zusatz in Anstrichen für Schiffsrümpfe) verwendet [Thomas 1999], [Ranke 2009]. In Wasser findet, in Abhängigkeit von Konzentration, pH-Wert, Salzgehalt, Wassertiefe etc. Photodegradation unter Bildung von weniger toxischen Abbauprodukten statt. Die angegebenen Halbwertszeiten betragen dabei zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden [Neihof 1979], [Thomas 1999], [Dahlöf 2005]. Zink-Pyrithion kann in komplexen Matrices unter Umwelteinflüssen wie Sonneneinstrahlung Oxidations- und Trans-Metallisierungs-Prozessen unterliegen, die zu ebenfalls biozid wirksamen

Transformationsprodukten führen können [Doose 2003], [Doose 2004], [Paulus 2005], [Ranke 2009].

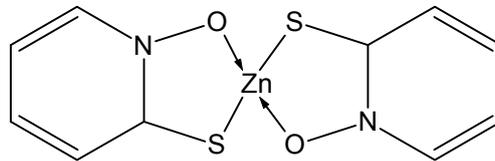


Bild 6:
Strukturformel von Zink-Pyrithion.

2.2.3 Der Markt für Biozide in Fassadenbeschichtungen

Aussagekräftiges Zahlenmaterial, das den Markt bzgl. verbauter Fassadenbeschichtung, Anteil der ausgerüsteten Flächen, Einsatzmengen von Bioziden und Finanzvolumen etc. beschreibt, ist nicht verfügbar. Das Statistische Bundesamt erhebt keine Markt- und Verkaufszahlen konkreter Produkte. Teilweise stehen inländische Produktionszahlen oder Außenhandelsdaten zur Verfügung. Auch der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) liegen keine Absatzzahlen und Finanzdaten zu den in Fassadenbeschichtungen Verwendung findenden Biozid-Produkten vor. Allerdings steht dort unter dem Link <https://www.biozid-meldeverordnung.de/offen/index.php> ein Verzeichnis aller gemeldeten Produkte zur Verfügung. Dort besteht die Möglichkeit, durch die Eingabe von Handelsnamen, Registriernummer, Wirkstoffnamen, CAS-Nummer oder EC-Nummer nach Produkten zu recherchieren. Bei Angabe der CAS-Nummer erhält man eine Liste mit den Handelsnamen und BAuA-Registriernummern verschiedener Produkte, die den zugehörigen Wirkstoff enthalten. Damit ist jedoch noch keine Information darüber verbunden, ob diese Produkte der gesuchten Produktart zuzuordnen sind bzw. welches Einsatzgebiet sie haben.

Nach Angaben des Fachverbands Wärmedämm-Verbundsystem e. V. wurden in Deutschland in den letzten 50 Jahren ca. 740 Mio. m² Wärmedämm-Verbundsystem verlegt. Jährlich kommen ca. 40 Mio. m² neu hinzu [WDVS 2010]. Der Verbrauch an Fassadenfarben betrug im Jahr 2009 in Deutschland 136000 Tonnen. Insgesamt wurden Farben und Lacke im Wert von 3.050.214 T€ produziert. Die Produktion war damit deutlich geringer als in den vorangegangenen Jahren, zum Vergleich betrug der Wert der Produktion im Jahr 2007 5.050.000 T€ [VDL 2010]. Angaben über die

Art und Mengen der in der Produktion eingesetzten Topfkonservierer sind nicht verfügbar, ebenso wenig über die den Fassadenfarben zugesetzten Filmkonservierer.

Nach einer Zusammenstellung von [Wunder 2007] verteilt sich der Einsatz von Bioziden auf eine Vielzahl kleiner und hochspezialisierter Anwendungen. Die Gesamteinsatzmenge an Bioziden, die zudem im Gegensatz zu Pflanzenschutzmitteln nicht direkt in die Umwelt ausgebracht werden, beträgt einen Bruchteil des Einsatzes an Pflanzenschutzmitteln. So wurden 2004 in Westeuropa 7040 Tonnen Biozide in Farben eingesetzt. Davon waren über die Hälfte, 3840 Tonnen, Topfkonservierer und 3200 Tonnen Filmkonservierer. Im Vergleich dazu wurden 61400 Tonnen und damit fast das Zehnfache an Pflanzenschutzmitteln verbraucht.

Schweizer Studien schätzen den jährlichen Biozidverbrauch in kunststoffgebundenen Putzen und Farben in der Schweiz auf 60 bis 300 Tonnen [Burkhardt 2009a]. Im Jahr 2005 wurde nach Umfragen des Schweizer Maler- und Gipser Verbandes e.V. mehr als die Hälfte von insgesamt bis zu 20 Mio. m² sanierter Fläche mit biozider Ausrüstung ausgeführt [Burkhardt 2006]. Trotz dieser Zahlen bleibt offen, wie viel von welchem Wirkstoff in welchen Beschichtungen eingesetzt und wie viel Fläche damit beschichtet wird.

Hinsichtlich einer möglichen Freisetzung von Wirkstoffen aus den Beschichtungen und des Eintrags in die Umwelt ist ohne detailliertes Zahlenmaterial eine Beurteilung der ökologische Relevanz von biozid ausgerüsteten Fassadenbeschichtungen nicht möglich. Neben ökologischen sind aber auch finanzielle Aspekte von Bedeutung. Besonders eine optimierte Dauerhaftigkeit in der Beschichtung würde zu einer Reduzierung der eingesetzten Wirkstoffmenge und somit zu einer Kostenersparnis an dieser Stelle führen.

2.2.4 Auslaugung von Inhaltsstoffen

Biozide Wirkstoffe in Fassadenbeschichtungen müssen in bestimmtem Maße wasserlöslich sein, damit sie von den Zielorganismen aufgenommen werden können. Die Wasserlöslichkeit wiederum ist Voraussetzung für die Auslaugung durch Regen. Sie hat Einfluss auf die Verweildauer der Wirkstoffe in der Beschichtung.

Beschichtungsbestandteile wie organische und anorganische Anionen und Kationen und nicht ionogen vorliegende organische Verbindungen können durch ablaufendes Regenwasser ausgewaschen werden. Nach [Schießl 1995] finden dabei folgende Transportvorgänge statt:

- Ist die Fassadenoberfläche zu Beginn des Regenereignisses trocken, dringt das Regenwasser durch kapillares Saugen in den Baustoff ein. Hierbei können wasserlösliche Verbindungen, die in den oberflächennahen Zonen auskristallisiert sind, in das Baustoffinnere transportiert werden.
- Gleichzeitig werden auch Salze, Schwermetalle und Biozide von der Oberfläche abgewaschen.
- Erst bei längerer Regendauer findet eine Auslaugung der Salze, Schwermetalle und Biozide aufgrund von Diffusionsprozessen (Konzentrationsgefälle vom Inneren des Baustoffes gegenüber der Oberfläche) statt.
- Nach Ende des Regenereignisses trocknet der Baustoff wieder aus. Solange das Wasser aus dem Inneren des Bauteils zur Oberfläche gelangt, werden Salze, Schwermetalle und Biozide mittransportiert. Nach dem Verdunsten des Wassers in die Umgebungsluft kristallisieren sie dann in oberflächennahen Zonen aus.

Der Stofftransport aus Fassadenbaustoffen stellt somit einen komplexen und auch mehrdimensionalen Vorgang dar, der nicht nur durch Diffusionsvorgänge, sondern auch sehr stark vom Austrocknungsverhalten der Baustoffe bestimmt wird.

2.3 Ansätze anderer Arbeitsgruppen

Es befassen sich derzeit noch andere Arbeitsgruppen mit dem Bewuchs von Außenbauteilen und in Fassadenbeschichtungen eingesetzten Bioziden. Einige davon werden im Folgenden genannt.

An der Hochschule Wismar und dem Dahlberg-Institut für Diagnostik und Instandsetzung historischer Bausubstanz e. V. (ebenfalls Wismar) wird in Zusammenhang mit Aspekten des Bautenschutzes die Entwicklung von Bewuchs und die Wirksamkeit von Bioziden in Fassaden untersucht. Unter anderem wurden ursprünglich stark bewachsene, anschließend gereinigte und mit neuen Farben gestaltete Giebelflächen beobachtet. Die Farben waren in unterschiedlichen Konzentrationen biozid eingestellt und wurden mehrere Jahre bewittert. Je niedriger dabei die Wirkstoffkonzentration war, desto stärker entwickelte sich der Bewuchs. Die Biozide bewirkten nur eine vorübergehende Hemmung der Besiedlung durch Mikroorganismen und werden daher als „Verlegenheitslösung“ betrachtet [Venzmer 2009].

Auch an der Bundesanstalt für Materialschutz und –prüfung (BAM) befasst man sich mit Bioziden. Es werden sowohl Gesichtspunkte des Materialschutzes hinsichtlich der generellen Wirksamkeit von Bioziden als auch der Freisetzung bearbeitet. Schoknecht untersuchte dabei die Freisetzung von Wirkstoffen aus Beschichtungen im Labor mittels Tauch- und Beregnungsversuchen [Schoknecht 2008], [Schoknecht 2009]. Es zeigte sich, dass das Auslaugverhalten der Biozide wirkstoff- und zeitabhängig ist und unter Diffusionskontrolle abläuft. Ausschlaggebend sind die Wasserlöslichkeiten und *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Ebenso wurde der Einfluss von UV-Strahlung auf die Beschichtungen deutlich: so führte UV-Exposition der Beschichtungen vor dem Auswaschversuch auf verminderte Wirkstoffkonzentrationen im Eluat. Weitere Einflussgrößen waren die Rezepturen der Beschichtungen, die Einsatzkonzentrationen der Wirkstoffe sowie die Verfügbarkeit von Wasser.

Das Dr. Robert-Murjahn-Institut (RMI) in Ober-Ramstadt beschäftigt sich mit Untersuchungen auf den Gebieten der Beschichtungsstoffe, Fassadensysteme, Wärmedämmung und Bautenschutz sowie Gesundheits- und Umweltaspekten. Das Ergebnis gemeinsamer Arbeiten von Borho (RMI) und Schoknecht (BAM) fand Eingang in

den im Mai 2010 veröffentlichten Normentwurf E DIN EN 16105:2010-05 (D) [prEN 16105:2010], in dem eine Labormethode zur Bestimmung des Auswaschverhaltens von Substanzen aus Beschichtungsstoffen beschrieben wird. Prüfkörper durchlaufen dabei neun definierte, aus Tauch- und Trocknungsperioden bestehende Zyklen. Nach jedem Zyklus erfolgt die Bestimmung der Konzentrationen der Zielsubstanzen im Tauchwasser, aus denen spezifische Emissionsraten ermittelt werden. Im Normentwurf selbst wird explizit darauf hingewiesen, dass die Freisetzung von Stoffen aus Beschichtungen unter realen Umweltbedingungen mit der Labormethode nicht erfasst werden kann.

Mit den ökologischen Aspekten des Eintrags von Bioziden in die Umwelt befasste sich bereits im Jahr 2004 Menge im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen [Menge 2005]. Untersucht wurde die Gewässerbelastung durch Eintrag von Bioziden aus Dachfarben. Zu diesem Zweck führte man u. A. Laborversuche zur Simulation der Auswaschung durch. Diese bildeten die Basis zur Modellierung des Eintrags in die Umwelt. Eine Risikoabschätzung unter Einbeziehung von Literaturdaten führte zu dem Schluss, „dass von biozidhaltigen Dachfarben durch die Auswaschung der Biozide und ihre Freisetzung in die Umwelt ein Risiko für die Umwelt ausgeht“.

In diesem Zusammenhang erregte auch das in der Schweiz an der Eawag, einem Forschungsinstitut des ETH-Bereichs, unter der Leitung von Burkhardt durchgeführte Projekt „Urbic“ große Aufmerksamkeit. Hier wurde der Eintrag von Bioziden aus Fassaden in die Umwelt (Vorfluter, Oberflächengewässer) als Folge der Siedlungsentwässerung betrachtet [Eawag 2010], [Burkhardt 2008], [Burkhardt 2009a], [Burkhardt 2009b]. Ausgangspunkt war die Belastung von Gewässern durch Biozide, deren Herkunft nach Ausschluss der Landwirtschaft als Eintragsquelle unklar war. Die Untersuchungen sowohl in Gebieten mit Wohnbebauung als auch im Labor im Beregnungsversuch zeigten, dass Biozide je nach Art des Wirkstoffs in unterschiedlichen Mengen mit Fassadenablaufwasser ausgetragen werden können. Besonders bei neuen, wärme gedämmten Fassaden sind demnach Biozide im Ablaufwasser zu erwarten. Als eine Einflussgröße wurde die Temperatur identifiziert: im Laborversuch stieg nach Temperaturerhöhung auch die Auswaschung. Bezüglich der ökotoxischen

Effekte und der Stabilität in der Umwelt wird empfohlen, Risikoabschätzungen wirkstoffspezifisch vorzunehmen.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass unterschiedliche Aspekte des Biozideinsatzes in Fassadenbeschichtungen im Fokus stehen. Neben der generellen Wirksamkeit ist dies hauptsächlich die Freisetzung durch Auswaschung. So wurden allgemeine Faktoren identifiziert, die den Austrag der Wirkstoffe durch Wasser beeinflussen. Risikoabschätzungen bezüglich des Gefährdungspotentials bei Eintrag in die Umwelt haben wirkstoffspezifisch zu erfolgen.

Die Entwicklung der Wirkstoffgehalte in den Beschichtungen selbst bleibt jedoch offen. Insbesondere existiert kein Datenmaterial aus langfristig angelegten Freilandversuchen, ebenso wenig zum Wirkstoffaustrag unter Realbedingungen. Dies ist jedoch von wesentlicher Bedeutung, um den Wirkstoffeinsatz in Beschichtungen sowohl unter ökonomischen als auch ökologischen Gesichtspunkten optimieren zu können.

3 Methode und Durchführung

3.1 Methodische Vorgehensweise

Die Kenntnis des Verweilverhaltens der Wirkstoffe in der Beschichtung ist entscheidend für die Optimierung und die Neuentwicklung von biozid ausgerüsteten Fassadenbeschichtungen. Systematische, realitätsnahe Untersuchungen hierzu liegen bislang nicht vor. Umfangreiche, langfristig angelegte und praxisorientierte Untersuchungen an Prüfkörpern mit unterschiedlichen Beschichtungen unter natürlichen Witterungsbedingungen sollten den Status Quo erfassen, abbilden und Ansatzmöglichkeiten für Verbesserungen schaffen.

Wesentliche Elemente der Untersuchungen waren:

- Komplexität: Prüfkörper wurden unter komplexen realen Bedingungen im Freiland bewittert. Durch Exposition an zwei verschiedenen Standorten sollte der Einfluss unterschiedlicher klimatischer Bedingungen auf das Verhalten der eingesetzten Materialien erkennbar werden.
- Praxisnähe: Sowohl die Beschichtungen als auch die eingesetzten Wirkstoffe und deren Kombinationen wurden in Zusammenarbeit mit der Industrie praxisorientiert ausgewählt. Es kamen spezielle Richtrezepturen zum Einsatz. Prüfkörper auf Basis von WDVS simulierten wesentliche Elemente der tatsächlichen Einbausituation.
- Systematik: Durch Kombination verschiedener Beschichtungen mit unterschiedlichen Wirkstoffgemischen entstand eine Vielzahl an Varianten. Neben den biozid ausgerüsteten Beschichtungen wurden biozidfreie Vergleichsvarianten erstellt.
- Langfristigkeit: Da die biologische Besiedelung von Fassaden ein langsam einsetzender Vorgang ist und die Entwicklung von Algen, Pilzen etc. oft erst nach Jahren sichtbar wird, erstreckte sich der Untersuchungszeitraum über vier Jahre.
- Kontinuität: Die Untersuchungen an den Beschichtungen erfolgten in regelmäßigen Abständen. Dadurch wurde die zeitliche Veränderung der Stoffeigenschaften erkennbar.

In definierten Zeitabständen wurden die Wirkstoff-Gehalte der Beschichtungen untersucht. Nach Schlagregenereignissen wurden zusätzlich die mit dem abgelaufenen Regenwasser ausgetragenen Wirkstoffe bestimmt. Aus den so gewonnenen Daten wurde die Bedeutung anderer Austragspfade und der Umwandlung der Wirkstoffe in Transformationsprodukte abgeschätzt. Die Verteilung der Wirkstoffe innerhalb des Beschichtungssystems (Armierungsputz / Deckputz) sowie innerhalb des Deckputzes wurden exemplarisch untersucht. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden Vorversuche für ein Laborverfahren zur zeitraffenden Bewitterung durchgeführt. Zur Absicherung der Analyseergebnisse aus der Untersuchung der Beschichtungen und zur Identifizierung kritischer Verfahrensschritte der Analytik wurde zudem ein Laborvergleich geplant und durchgeführt.

3.2 Durchführung

3.2.1 Materialauswahl: Putze und Farben

Ein Kalk-Zement-Putz, ein Silikat-Putz und drei organisch gebundene Putze auf Basis von Styrolacrylat, Terpolymer und Silikonharz kamen als Beschichtungen zum Einsatz. Eine Dispersionssilikatfarbe, eine Dispersionsfarbe (Styrolacrylat) und eine Silikonharzfarbe wurden als Anstrich verwendet (Tabelle 3). Sowohl bei den Putzen als auch bei den Farben handelte es sich um realitätsnahe Modellrezepturen (Rezepturen s. Kapitel 7.14).

Tabelle 3:
Verwendete Beschichtungen.

Material	Bindemitteltyp	Bezeichnung
Mineralischer Putz	Kalk-Zement	M
Dispersionsputz 1	Styrolacrylat	KH1
Dispersionsputz 2	Terpolymer	KH2
Silikonharzputz	Silikonharz	SH
Silikatputz	Wasserglas	S
Dispersionssilikatfarbe	Wasserglas	F1
Dispersionsfarbe	Styrolacrylat	F2
Silikonharzfarbe	Silikonharz	F3

3.2.2 Wirkstoffe

Vier Wirkstoffkombinationen aus jeweils drei Wirkstoffen wurden untersucht. Jede Kombination enthielt das Algizid Terbutryn und das Fungizid OIT. Der dritte Wirkstoff variierte, es fanden entweder Carbendazim, DCOIT, IPBC oder Zink-Pyrithion Verwendung (Tabelle 4).

Den Putzen wurden 0,5 M-% der Wirkstoffgemische, den Farben 1,0 M-% zugesetzt.

Tabelle 4:
Eingesetzte Wirkstoffgemische.

Wirkstoffgemisch	Wirkstoff 1	Wirkstoff 2	Wirkstoff 3
B2	Terbutryn	OIT	Carbendazim
B3	Terbutryn	OIT	DCOIT
B4	Terbutryn	OIT	IPBC
B5	Terbutryn	OIT	Zink-Pyrithion

In den Wirkstoffgemischen selbst lagen für jedes Biozid unterschiedliche Einsatzmengen vor: Direkt vor der Herstellung der Prüfkörper wurden in den nassen Farben Massenkonzentrationen der einzelnen Wirkstoffe zwischen 0,05 M-% und 0,15 M-% eingestellt (Tabelle 5). Die Massenkonzentrationen in den frischen Putzen betragen zwischen 0,025 M-% und 0,075 M-%.

Tabelle 5:
Wirkstoffkonzentrationen in den nassen Materialien.

	Carbendazim [M-%]	DCOIT [M-%]	IPBC [M-%]	Zink-Pyrithion [M-%]	Terbutryn [M-%]	OIT [M-%]
In Farbe						
B2	0,1				0,1	0,05
B3		0,15			0,1	0,05
B4			0,15		0,1	0,05
B5				0,1	0,1	0,05
In Putz						
B2	0,05				0,05	0,025
B3		0,075			0,05	0,025
B4			0,075		0,05	0,025
B5				0,05	0,05	0,025

3.2.3 Variantenplan

Die biozid ausgerüsteten Putze wurden ohne weiteren Deckanstrich ausgeführt. Für die Untersuchung der Farben wurden biozidfreie Putze mit biozid ausgerüsteten Farben versehen. Bei allen Varianten wurde zusätzlich jeweils eine identisch aufgebaute, biozidfreie Vergleichsvariante (Referenz) hergestellt (Tabelle 6).

Tabelle 6:
Variantenplan.

Putz / Bindemitteltyp	Wirkstoffgemisch	Anstrich	Wirkstoffgemisch	Bezeichnung
Mineralisch (M)	B2	ohne	-	M-B2
Mineralisch (M)	ohne	ohne	-	M-B0 (Referenz)
Mineralisch (M)	ohne	Dispersionssilikatfarbe	B2	M-B0-F1-B2
Mineralisch (M)	ohne	Dispersionssilikatfarbe	ohne	M-B0-F1-B0 (Referenz)
Mineralisch (M)	ohne	Dispersionsfarbe	B2	M-B0-F2-B2
Mineralisch (M)	ohne	Dispersionsfarbe	ohne	M-B0-F2-B0 (Referenz)
Mineralisch (M)	ohne	Silikonharzfarbe	B2	M-B0-F3-B2
Mineralisch (M)	ohne	Silikonharzfarbe	B3	M-B0-F3-B3
Mineralisch (M)	ohne	Silikonharzfarbe	B4	M-B0-F3-B4
Mineralisch (M)	ohne	Silikonharzfarbe	B5	M-B0-F3-B5
Mineralisch (M)	ohne	Silikonharzfarbe	ohne	M-B0-F3-B0
Styrolacrylat (KH1)	B2	ohne	-	KH1-B2
Styrolacrylat (KH1)	B3	ohne	-	KH1-B3
Styrolacrylat (KH1)	B4	ohne	-	KH1-B4
Styrolacrylat (KH1)	B5	ohne	-	KH1-B5
Styrolacrylat (KH1)	ohne	ohne	-	KH1-B0 (Referenz)
Styrolacrylat (KH1)	ohne	Dispersionsfarbe	B2	KH1-B0-F2-B2
Styrolacrylat (KH1)	ohne	Dispersionsfarbe	B3	KH1-B0-F2-B3
Styrolacrylat (KH1)	ohne	Dispersionsfarbe	B4	KH1-B0-F2-B4
Styrolacrylat (KH1)	ohne	Dispersionsfarbe	B5	KH1-B0-F2-B5
Styrolacrylat (KH1)	ohne	Dispersionsfarbe	ohne	KH1-B0-F2-B0 (Referenz)
Terpolymer (KH2)	B2	ohne	-	KH2-B2
Terpolymer (KH2)	B3	ohne	-	KH2-B3
Terpolymer (KH2)	B4	ohne	-	KH2-B4
Terpolymer (KH2)	B5	ohne	-	KH2-B5
Terpolymer (KH2)	ohne	ohne	-	KH2-B0 (Referenz)
Silikonharz (SH)	B2	ohne	-	SH-B2
Silikonharz (SH)	B3	ohne	-	SH-B3
Silikonharz (SH)	B4	ohne	-	SH-B4
Silikonharz (SH)	B5	ohne	-	SH-B5
Silikonharz (SH)	ohne	ohne	-	SH-B0 (Referenz)
Silikatputz (S)	B2	ohne	-	S-B2
Silikatputz (S)	ohne	ohne	-	S-B0 (Referenz)

3.2.4 Prüfkörperaufbau

Die Putze und Farben wurden auf spezielle Prüfkörper auf der Basis von Wärmedämm-Verbundsystemen aufgebracht (Bild 7 und Bild 8). Die Prüfkörper bestanden aus einer rückwärtigen Faserzement-Platte mit den Abmessungen 30 cm x 30 cm. In der Mitte der Platte befand sich eine Bohrung, in die eine Einleimmuffe geklebt wurde. Auf die Platte wurde Polystyrol-Dämmung (35 cm x 30 cm, 5 cm dick) mit Klebemörtel aufgebracht. Die Dämmung war nach oben hinten, zur Platte hin, abgeschrägt, so dass die zu beschichtende Vorderseite der Prüfkörper 35 cm x 30 cm groß war. Die Vorderseite der Dämmung wurde mit Gewebearmierung versehen. Die Seitenflächen wurden nicht mit Gewebe armiert. An der oberen Kante wurde ein flexibler Eckwinkel und an der unteren Kante ein Tropfkantenprofil angesetzt. Als Armierungsmörtel wurde Capatect Klebe- und Spachtelmasse 190 verwendet. Der Armierungsmörtel wurde auf die Vorderseite und auf die Seitenflächen aufgetragen. Die Vorderseite wurde möglichst eben ausgeführt und die obere Kante möglichst gerade und dünn. Die Abschrägung oben und die Putzleiste unten dienten dazu, einen Wasserstau zu verhindern, der ansonsten konstruktionsbedingt zu einem verfrüht einsetzenden biologischen Bewuchs führen kann.

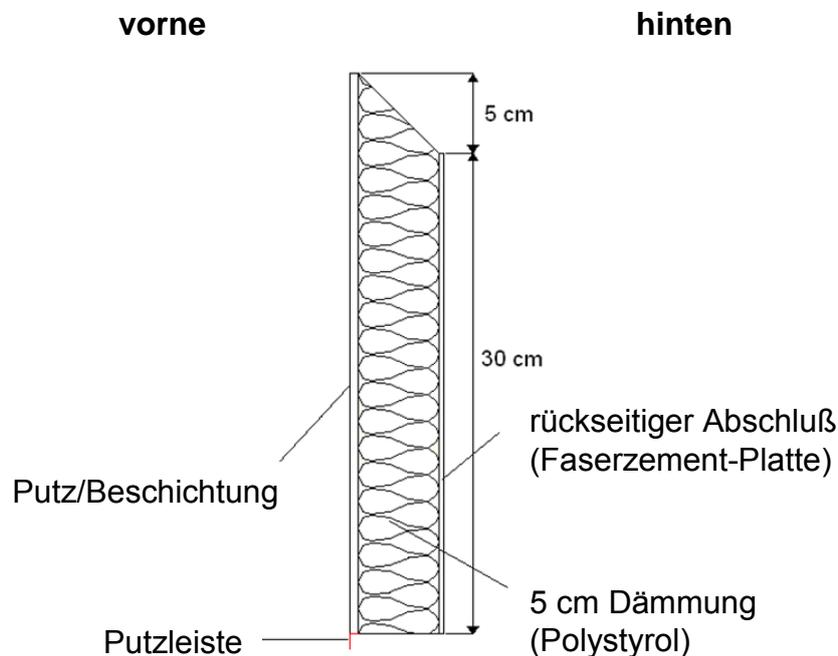


Bild 7:
Schematische Darstellung eines Prüfkörpers für die Exposition.

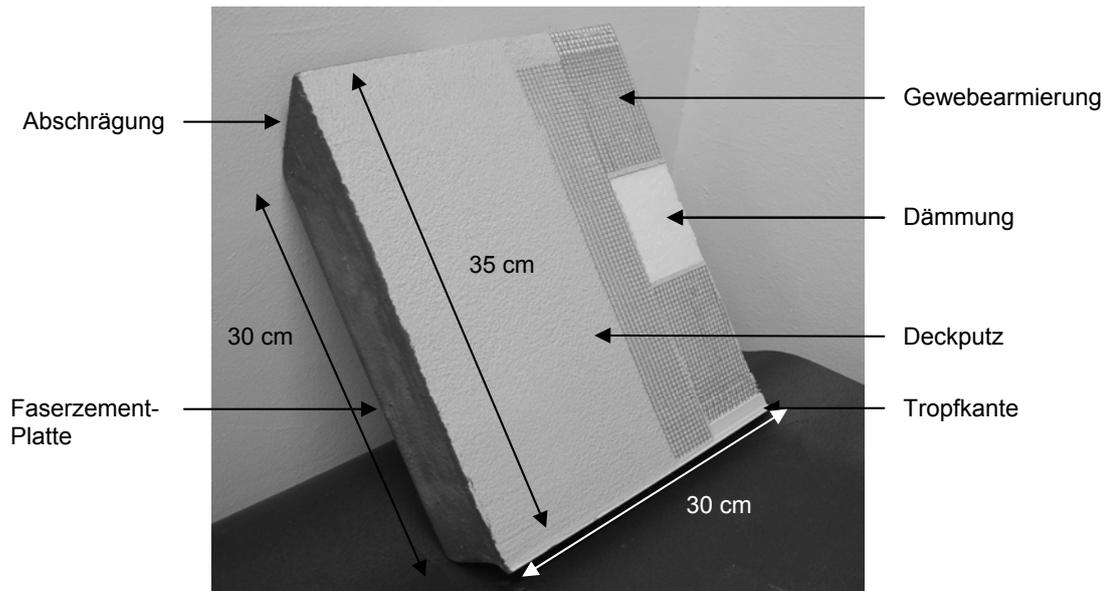


Bild 8:
Aufbau eines Prüfkörpers.

Auf diese Prüfkörper wurden die Putze und Farben fachgerecht durch Anwendungstechniker der Herstellerfirmen aufgebracht. Die Wirkstoffgemische wurden unmittelbar vor dem Auftragen des Putzes oder der Farbe eingemischt. Insgesamt wurden etwa 400 Prüfkörper für die Exposition hergestellt, von den biozidhaltigen Varianten je 13 Stück und von den biozidfreien Referenzen je 4 Stück. Zusätzlich wurden von jeder Variante mehrere Rückstellmuster für Laboruntersuchungen angefertigt.

3.2.5 Exposition

Im März 2005 wurden die Prüfkörper in Holzkirchen (8 pro Variante) und Ernsthofen (5 pro Variante) exponiert. Die beschichteten Oberflächen zeigten nach Westen und waren senkrecht ausgerichtet.

Holzkirchen liegt ca. 25 km südlich von München im bayerischen Voralpenland auf einer Hochebene auf ca. 680 m Meereshöhe. Das Klima wird von drei wesentlichen Phänomenen dominiert:

- Bei Föhnlagen kann die Temperaturdifferenz innerhalb eines Tages bis zu 35 K betragen.
- Die starke nächtliche Abstrahlung führt zu häufigen Taupunktunterschreitungen.

- Insbesondere im Sommerhalbjahr treten heftige Gewitter mit teils schweren Regenfällen bei starkem Westwind auf, so dass Holzkirchen in die höchste Schlagregenbelastungsgruppe eingeordnet wird.

Durch die Ausrichtung nach Westen auf freiem und ebenem Gelände waren die Prüfkörper starken Belastungen durch die Witterungseinflüsse ausgesetzt (Bild 9).



Bild 9:
Exposition der Prüfkörper auf dem Gelände des IBP Holzkirchen. Die Prüfkörper sind nach Westen ausgerichtet.

Im Gegensatz zu den frei stehenden Prüfkörpern in Holzkirchen wurden die Prüfkörper in Ernsthofen auf einer Waldlichtung in einer Talsenke nahe eines Bachlaufes exponiert. Das Gelände liegt in der Nähe von Darmstadt in einem Naturschutzgebiet (Bild 10).

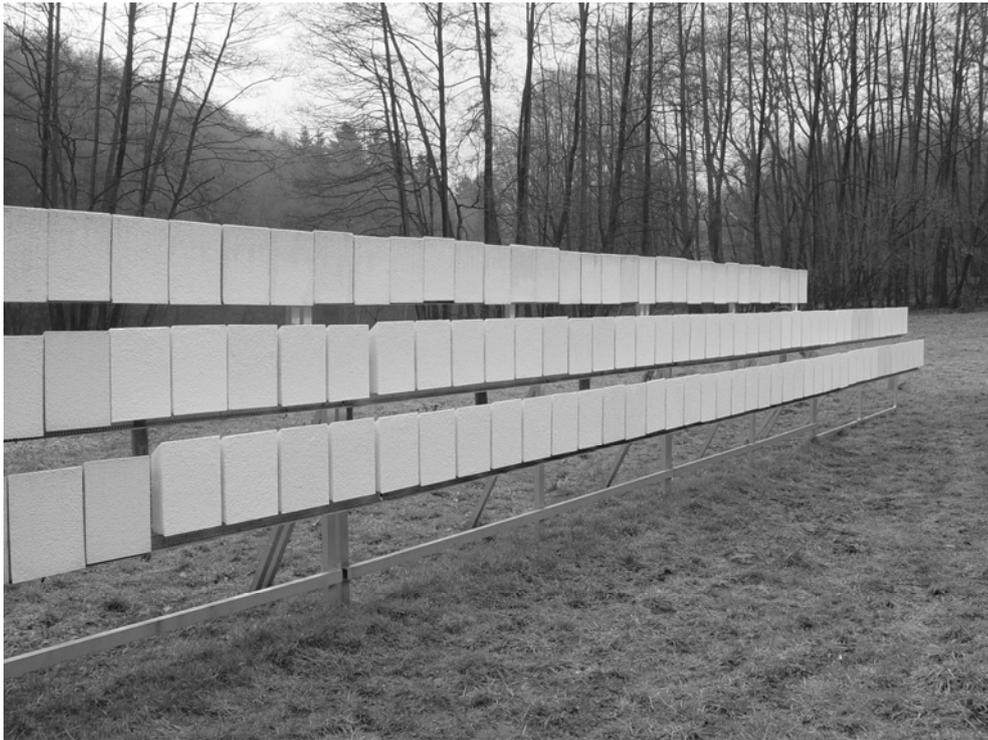


Bild 10:
Exposition der Prüfkörper in Ernsthofen auf einer Waldlichtung.

Extreme Klimaschwankungen sind hier seltener. Der Standort zeichnet sich eher durch hohe und langanhaltende Luftfeuchtigkeit nach Regenfällen aus, durch die die Prüfkörper langsamer abtrocknen. Es war zu klären, welche Rolle unterschiedliche klimatische Bedingungen bei der Entwicklung der Wirkstoffgehalte der Beschichtungen spielen.

3.2.6 Untersuchungsumfang

Die auf die Prüfkörper aufgetragenen Beschichtungen wurden in definierten Abständen auf ihren Wirkstoffgehalt hin untersucht. Die Beprobung der in Holzkirchen exponierten Prüfkörper erfolgte im ersten Expositionsjahr vierteljährlich, im zweiten und dritten Expositionsjahr halbjährlich und nach Vollendung des vierten Jahres. Die in Ernsthofen exponierten Prüfkörper wurden jeweils zum Ende des Expositionsjahres untersucht. Der Untersuchungszeitraum erstreckte sich von März 2005 bis März 2009 (Tabelle 7). Außerdem wurde der Biozidgehalt unbewitterter Rückstellmuster der Beschichtungen bestimmt. Die Aufbewahrung der Rückstellmuster fand unter kontrollierten klimatischen Bedingungen bei 23 °C und 50 % rel. Feuchte statt.

Tabelle 7:
 Probenahmeplan für die Beschichtungen in Holzkirchen und Ernsthofen.

Probenahmezeitpunkt	Expositonsdauer [Monate]	Holzkirchen	Ernsthofen
Juni 2005	3	X	-
September 2005	6	X	-
Dezember 2005	9	X	-
März 2006	12	X	X
September 2006	18	X	-
März 2007	24	X	X
September 2007	30	X	-
März 2008	36	X	X
März 2009	48	X	X

Während des vierjährigen Untersuchungszeitraums wurde auch das von den Prüfkörpern ablaufende Regenwasser untersucht. Die Probenahme erfolgte dabei zu Beginn der Exposition nach jedem Schlagregenereignis, ab Juni 2005 je nach Witterung zunächst etwa alle zwei Wochen und ab September 2005 ca. einmal pro Monat. Bei Frost und Schneefall im Winterhalbjahr wurde die Beprobung ausgesetzt. Gemessen wurden die Entwicklung des pH-Wertes sowie der Gehalt an Wirkstoffen im Ablaufwasser.

3.3 Chemische Untersuchungen

3.3.1 Beschichtungen

In festgelegten Zeitabständen wurden Prüfkörper aus der Exposition eingeholt und die Oberflächenbeschichtungen chemisch untersucht. Mit einer Oberflächenelektrode wurde der pH-Wert an der Prüfkörperoberfläche bestimmt. Um den Wirkstoffgehalt der Beschichtungen zu ermitteln, wurde mit einem Dremel Multitool auf einer definierten Fläche die Beschichtung (Deckputz bzw. Deckputz inkl. Farbe) bis auf den Armierungsmörtel abgefräst, d. h. bei Wirkstoff-ausgerüsteten Farben wurde auch der Edelputz mit abgetragen (Bild 11 und Bild 12).

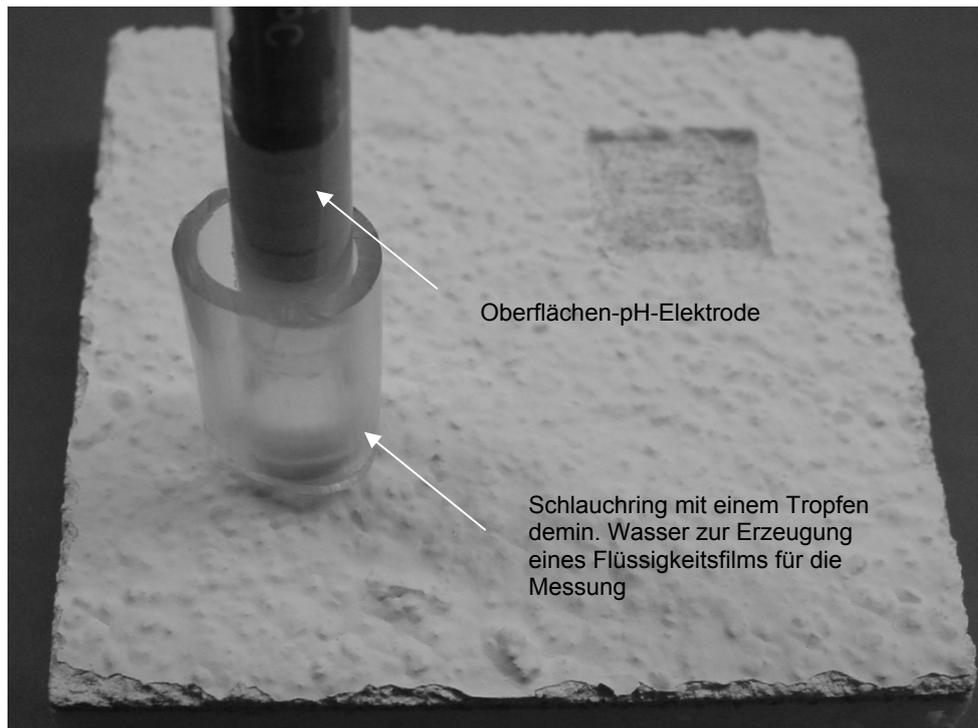


Bild 11:
Messung des pH-Werts mit einer Oberflächen-Elektrode auf einer Prüfkörper-Oberfläche.

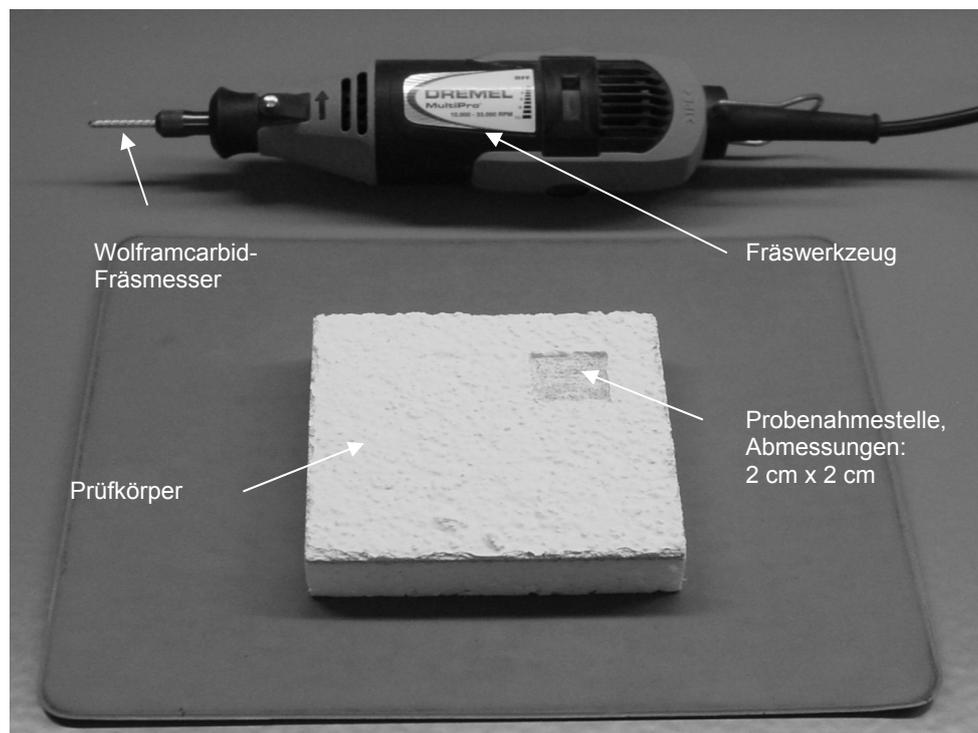


Bild 12:
Probenahme von der Beschichtung mittels eines Dremel Multitool durch Abfräsen.

Die Wirkstoffe wurden unter Zugabe von konzentrierter Essigsäure mit Methanol im Ultraschallbad aus dem gewonnenen Fräsgut extrahiert. Die Extrakte wurden nach Filtration direkt auf ihren Wirkstoffgehalt hin untersucht. Die Extraktion von Zink-

Pyrithion erfolgte mittels Natronlauge in Dimethylsulfoxid (DMSO) und nach Zugabe von Eisessig und Methanol unter Ultraschall. Die Derivatisierung des Wirkstoffs im Extrakt wurde nach Komplexierung mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) mit 4-Chlor-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBDCI) durchgeführt.

In der Anfangsphase des Projekts wurde auf jedem Prüfkörper nur eine Stelle exemplarisch abgetragen und untersucht. Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse wurde im weiteren Projektverlauf, beginnend mit der Probenahme nach 12 Monaten Exposition, die Analytik auf drei in einer Vertikalen verteilten Prüfkörperstellen ausgedehnt. In Bezug auf Zink-Pyrithion wurde weiterhin nur eine Stelle in der Mitte der Prüfkörper beprobt.

3.3.2 Ablaufwasser

Auch das von den Prüfkörpern ablaufende Regenwasser wurde hinsichtlich des Bioidgehalts untersucht. Das Volumen der Probenbehälter betrug 1 Liter. Dieses Volumen war ausreichend für das von der Prüfkörperoberfläche ablaufende Regenwasser und wurde nur bei extrem starken und ausdauernden Regenfällen überschritten. Die Proben wurden, soweit möglich, unmittelbar nach der Asservierung untersucht, bzw. nötigenfalls im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt.

3.3.2.1 Probenaufbereitung

In Erwartung geringer Wirkstoffgehalte im Ablaufwasser zum Ende der Projektlaufzeit hin wurden während der gesamten Versuchsdauer die Wirkstoffe mittels Festphasenextraktion (SPE: Solid Phase Extraction) (Bild 13) angereichert und die Extrakte bei Bedarf für die instrumentelle Analytik verdünnt, um eine gleichbleibende Behandlung der Proben sicherzustellen. Es wurden die gesamten Probenvolumina extrahiert (keine Entnahme von Aliquoten). Als Adsorbiermaterial diente ein polar modifiziertes Polystyrol-Divinylbenzol-Harz. Zur Abtrennung von im Ablaufwasser befindlichem Sediment (Blütenstaub, Kreidung der Prüfkörperoberfläche, etc.) wurden bei Bedarf die Schlauchadapter für die SPE-Kartuschen mit Glasfaserfiltern umwickelt. So konnte ein vorzeitiges Verstopfen der Kartuschen vermieden werden. Die Auswertung der Proben erfolgte durch Relation der Analyten auf einen zugesetzten internen Standard.

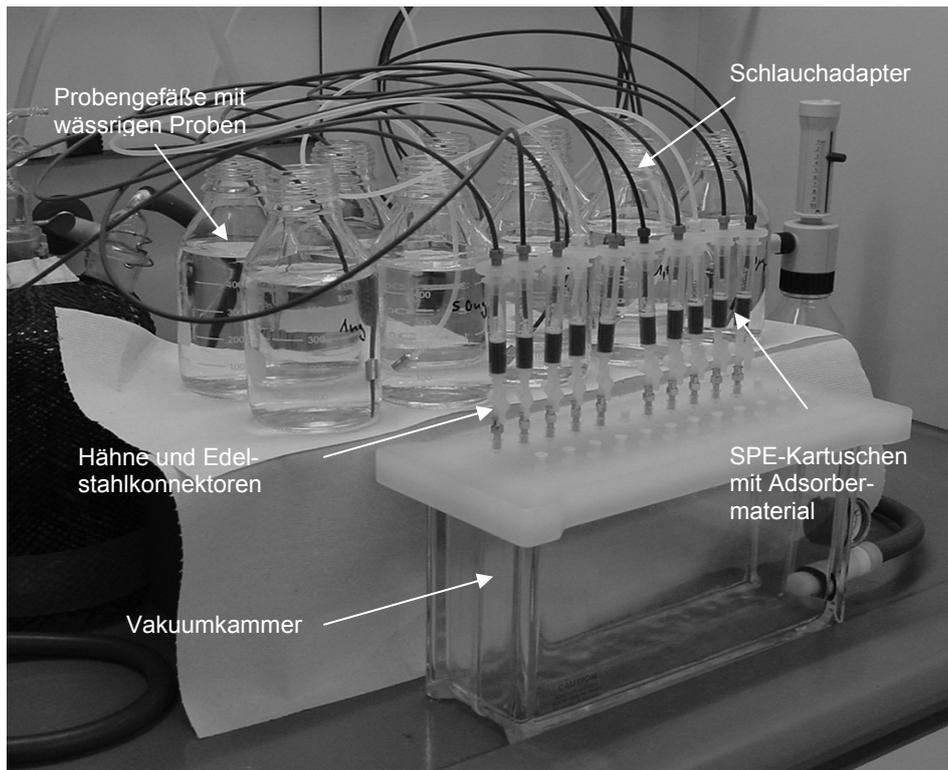


Bild 13:
Vorrichtung zur Anreicherung von Analyten aus Wasser mittels Festphasenextraktion (SPE).

Nach der Ermittlung des pH-Werts der Abwässer wurden die pH-Werte mit konzentrierter Salzsäure auf $\text{pH } 2 \pm 0,5$ eingestellt. Zu jeder Probe wurden als interner Standard 500 ng Terbutryn-d5 zugegeben. Als Adsorber kamen SPE-Kartuschen der Firma Varian (Bond Elut PPL) zum Einsatz, die Konditionierung erfolgte mit 3 mL Methanol und 3 mL demineralisiertem Wasser (eingestellt auf pH 2). Nach Beendigung der Extraktion wurden die Kartuschen mit 10 mL demineralisiertem Wasser (eingestellt auf pH 2) gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Die Wirkstoffe wurden mit 3 mL einer Mischung aus Methanol und Acetonitril (1/1 v/v) vom Adsorber eluiert und die Volumina auf 2 mL aufgefüllt. Die Aliquote des Extrakts wurden direkt mittels HPLC-Tandem-MS vermessen.

Für die Auswertung wurde aus im Labor hergestellten wässrigen Proben mit unterschiedlichen Wirkstoffkonzentrationen nach dem gleichen Verfahren eine Kalibrationsreihe erstellt.

3.3.2.2 Stabilität von Wirkstoffen in Wasser

Ablaufwässer von Fassaden können unterschiedliche Partikel enthalten. Zum Einen können mineralische Beschichtungsbestandteile von den Oberflächen abgewaschen werden, zum Anderen gelangen je nach Standort auch Blüten- oder Straßenstaub mit dem Regen in die Probengefäße. Das Regenwasser an sich kann durch die Aufnahme von Kohlendioxid und Schadstoffen aus der Luft unterschiedliche pH-Werte aufweisen. In Holzkirchen wurden bei Regenwässern pH-Werte zwischen 4,6 und 7,7 gemessen. Zusätzliche Lichteinstrahlung kann in den Probengefäßen Zersetzungsreaktionen der Wirkstoffe begünstigen.

In einem Versuch zur Bestimmung der Stabilität von Bioziden in Fassadenablaufwässern wurden Ablaufwässer von biozidfreien Prüfkörpern mit einem Biozid-Cocktail versetzt und an verschiedenen Standorten gelagert. Eine Hälfte der Proben wurde 14 Tage bei Raumtemperatur am Licht (Fenster) gelagert, die andere Hälfte 21 Tage bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

Um die zeitliche Entwicklung der Abbau-Reaktionen deutlich zu machen, wurden in einem weiteren Versuch reale Ablaufwässer biozidfreier Prüfkörper mit Biozid-Cocktail dotiert und ebenfalls der Einwirkung von Licht ausgesetzt. Nach definierten Zeitabständen wurden einzelne Proben aus dem Licht entfernt.

3.3.3 Instrumentelle Analytik

Die bioziden Wirkstoffe in Ablaufwasser und Beschichtung wurden mittels Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (Liquid-Chromatography-Tandem-Mass-Spectrometry: HPLC-Tandem-MS) identifiziert und quantifiziert.

3.3.3.1 HPLC-Tandem-MS

Bei der Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) werden die einzelnen Bestandteile der injizierten Probe aufgrund ihrer unterschiedlichen Polarität auf einer geeigneten Trennsäule separiert. Zum Einsatz kommt hier eine bifunktionale Umkehrphase mit Propylphenyl- und Octadecyl-Liganden (s. auch Kapitel 7.13.1). Die Trennwirkung basiert auf hydrophoben und π - π - Wechselwirkungen der Analytmoleküle mit den Liganden. Eluiert wird mit einem Ameisensäurem Gemisch aus Wasser und Acetonitril.

Die Identifizierung der chromatographisch aufgetrennten Analytmoleküle erfolgt nach Ionisierung im Massenspektrometer über die Molekülmasse und, nach Beschuss mit Kollisionsgas, auch charakteristischer Molekülfragmente (Tandem-MS) (Bild 14).

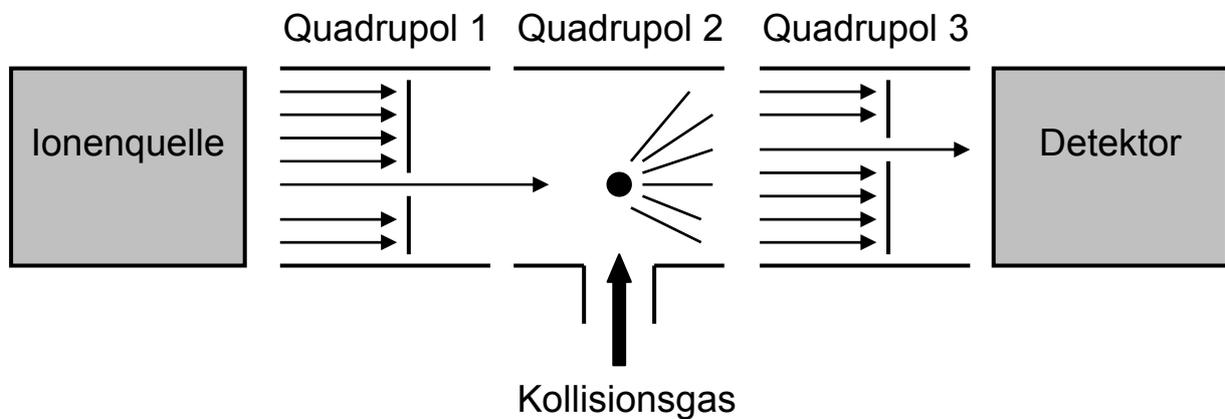


Bild 14:
Schematischer Aufbau eines Triplequadrupol-Massenspektrometers.

In der Ionenquelle werden auf schonende Weise durch Elektrospray-Ionisation positiv geladene Molekülionen erzeugt. Durch die zuvor ermittelten und am Gerät eingestellten Parameter wirkt der erste Quadrupol wie ein Massenfilter, den nur Teilchen bestimmter Masse/Ladungs-Verhältnisse (m/z) passieren können. Auf diese Weise wird eine Abtrennung der Analyten von der Matrix erreicht. Durch Beschuss mit einem nicht reaktiven Kollisionsgas, hier Argon, werden in der Kollisionszelle (zweiter Quadrupol) charakteristische Fragmentationen erzeugt, von denen wiederum nur bestimmte den nächsten Massenfilter (dritter Quadrupol) durchqueren können und vom Detektor detektiert werden. Die Messung erfolgt also im „Reaction-Monitoring-Modus“, bei dem für den ersten und den dritten Quadrupol feste m/z -Verhältnisse eingestellt werden.

Die Vorteile der HPLC-Tandem-MS liegen in der hohen Sicherheit der Analyten-Identifizierung durch sowohl Retentionszeit als auch Massenerkennung, sowie in den auf diese Weise erreichbaren sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen, die die Analytik im Spurenbereich ermöglichen.

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen wurden in Anlehnung an DIN 32645 [DIN 32643] unter Verwendung des Programms „DINTEST“ (Version 2004) nach der Kalibriergeradenmethode ermittelt (Tabelle 8).

Tabelle 8:
Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen gemäß DIN 32645 der untersuchten Wirkstoffe.

	Nachweisgrenze [ppb]	Erfassungsgrenze [ppb]	Bestimmungsgrenze [ppb]	Korrelation (7 Kalibrierproben)
Carbendazim	1,5	2,9	4,8	0,9994
DCOIT	3,3	6,7	9,7	0,9979
IPBC	26,8	53,6	81,5	0,9986
Pyrithion	22,4	44,8	67,9	0,9988
OIT	2,2	4,4	6,9	0,9991
Terbutryn	0,9	1,7	2,9	0,9998

3.3.3.2 Beeinflussung der Messungen durch Matrixeffekte?

Nach der chromatographischen Auftrennung der Analyt-Gemische werden im Interface des Massenspektrometers aus Analyt-Molekülen Ionen erzeugt, die in den Hochvakuumbereich des Massenspektrometers überführt werden. Eine Matrixbelastung der injizierten Eluate und damit eine mögliche Koelution mehrerer Komponenten des Extrakts kann bei der Ionisierung der Analyten störend wirken indem es zu massenspektrometrischen Konkurrenzeffekten kommt. Für die Analytmoleküle stehen dann weniger Ladungsträger zur Verfügung, was die Signalintensität herabsetzt und zu Unterbefunden bei niedrigen Konzentrationen führen kann. Bei der Extraktion von Bioziden aus pulverförmigen Beschichtungen werden Eluate gewonnen, die neben den Bioziden auch noch weitere lösliche Beschichtungsbestandteile enthalten können. Um eine mögliche Beeinflussung der Messungen durch solcherart verursachte Matrixeffekte identifizieren zu können, wurde eine biozidfreie Beschichtung (Terpolymerputz KH2-B0) extrahiert und geringe Mengen eines Biozid-Cocktails zudosiert. Der Biozid-Cocktail wurde dabei in einer Versuchsreihe nach der Extraktion zum Eluat zugegeben und die Wirkstoffwiederfindung ermittelt. In einer weiteren Versuchsreihe erfolgte die Zugabe bereits während der Extraktion. Im Vergleich mit den Wiederfindungen aus der ersten Versuchsreihe kann hier unter Umständen auch die „Vollständigkeit“ der Extraktion festgestellt werden, also ob durch die pulverförmige Probe Wirkstoff bei der Extraktion zurückgehalten wurde.

3.3.4 Vorversuche für ein zeitraffendes Bewitterungsverfahren

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden Vorversuche für die Entwicklung eines zeitraffenden Bewitterungsverfahrens durchgeführt (Mei Tang: „Untersuchungen zur Entwicklung eines Schnelltestverfahrens zur Abschätzung des Verweilhaltens von Bioziden in Fassadenbeschichtungen“ [Tang 2008]). Die Faktoren Auswaschung, Temperatur und Strahlung wurden mit einfachen Mitteln nachgestellt. Für die Versuche wurden Prüfkörper aus unbewitterten Rückstellmustern hergestellt. Der Durchmesser der Prüfkörper betrug 5 cm, die Ränder und die Rückseite wurden mit Aluminiumklebeband abgedichtet (Bild 15). Untersucht wurden der Styrolacrylatputz KH1 sowie die Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1. Eine Analytik hinsichtlich Zink-Pyrithion wurde nicht durchgeführt.

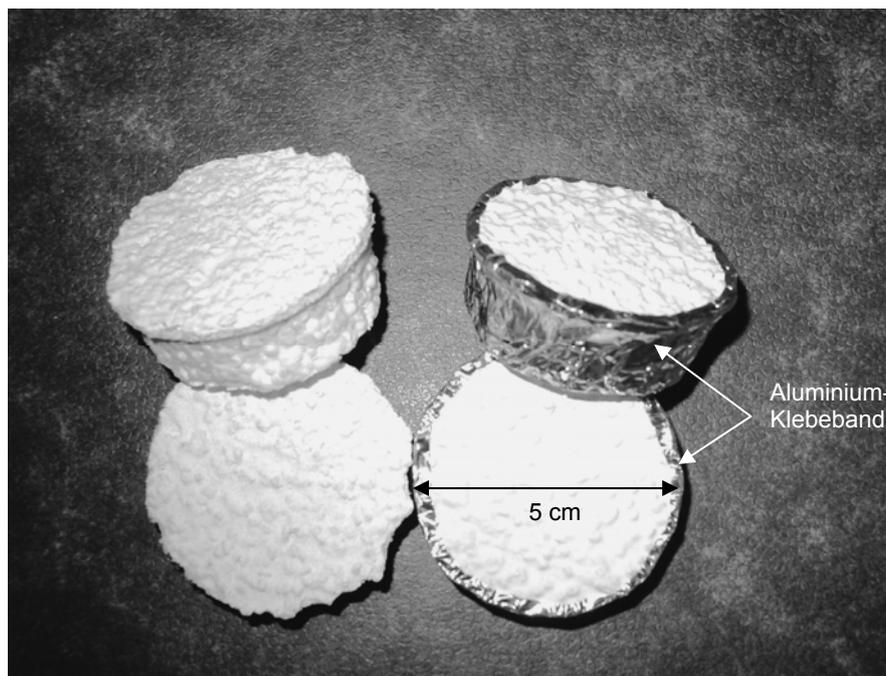


Bild 15:
Prüfkörper für die Vorversuche für die Entwicklung eines zeitraffenden Bewitterungsverfahrens.

Bei einer Raumtemperatur von 23 °C wurden zwei Versuchsreihen zur Auswaschung durchgeführt. In beiden Versuchsreihen wurden die beschichteten Oberflächen der Prüfkörper mit einer Tauchtiefe von ca. 0,5 cm in 200 mL demineralisiertes Wasser getaucht (Bild 16). In der ersten Versuchsreihe wurde während der Versuchsdauer kein Wechsel des Wassers vorgenommen. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde da-

gegen nach definierten Zeitabständen das Wasser analysiert und der Versuch nach einer Trocknungszeit der Prüfkörper von mindestens 24 Stunden mit frischem Wasser weitergeführt. Extraktion und Analyse aller Wässer erfolgten gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise. Zudem wurden nach jedem Wasserwechsel die Wirkstoff-Gehalte in den Beschichtungen bestimmt.

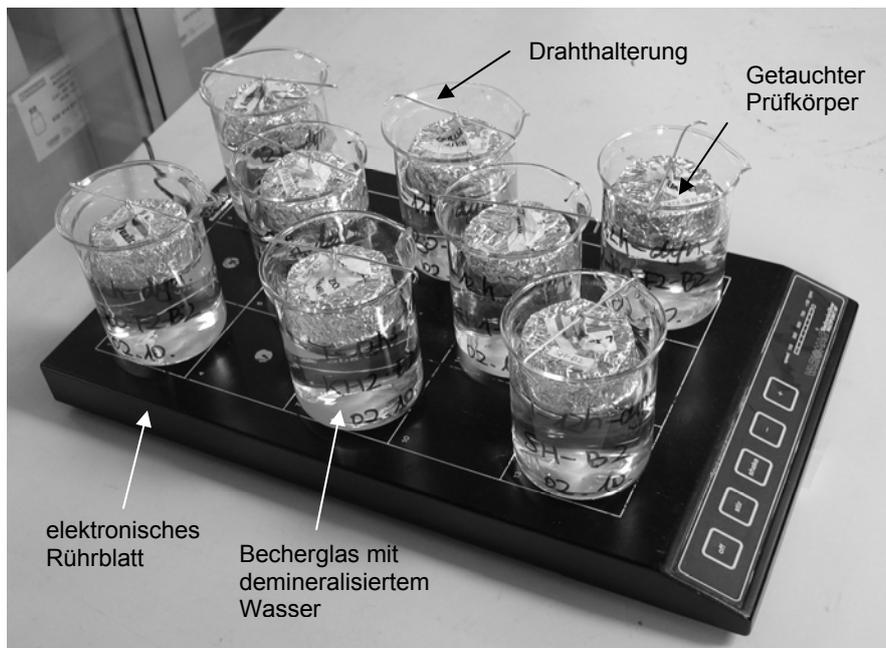


Bild 16:
Durchführung der Tauchversuche zur Entwicklung eines zeitraffenden Bewitterungsverfahrens.

Im zweiten Versuchsteil wurden Prüfkörper in einem steuerbaren belüfteten Trockenschrank (Vakuumtrockenschrank der Firma Binder) auf 40 °C bzw. 60 °C gelagert (Bild 17). Die Versuchsdauer betrug vier, sieben und zehn Tage.



Bild 17:
Durchführung der Wärmeversuche zur Entwicklung eines zeitraffenden Bewitterungsverfahrens.

Der Einfluss von Sonnenlicht auf den Wirkstoffgehalt in den Beschichtungen wurde mit Bestrahlungsversuchen abgeschätzt. Als Strahlungsquelle dienten ULTRA-VITALUX-Strahler der Firma Osram. Diese Strahler emittieren Licht mit einer dem Sonnenlicht sehr ähnlichen spektralen Verteilung. In einen Abzug wurden zwei Strahler eingebaut (Bild 18). Der Abstand zwischen Strahler und Prüfkörperoberfläche betrug ca. 50 cm. Bei maximaler Belüftung betragen die Temperatur ca. 40 °C und die Lichtintensität im Mittel 450 W/m². Die Prüfkörper wurden in Zeitabschnitten von acht Stunden bis zu einer maximalen Bestrahlungsdauer von 48 Stunden bestrahlt.

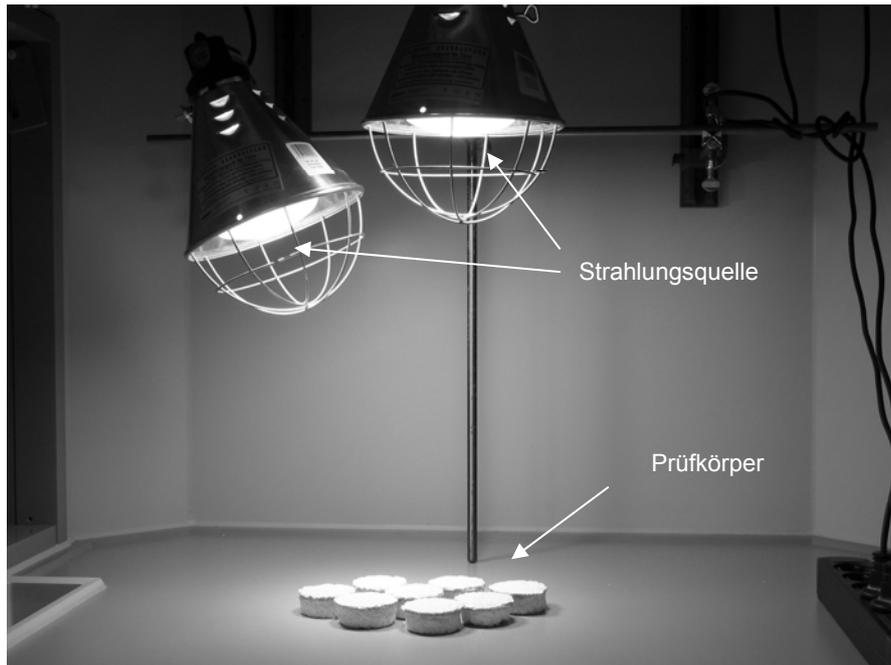


Bild 18:
Durchführung der Bestrahlungsversuche zur Entwicklung eines zeitraffenden Bewitterungsverfahrens.

Im letzten Versuchsteil wurden Tauch- und Bestrahlungsversuch kombiniert. Die Prüfkörper wurden zunächst sechs Stunden getaucht und nach einer mindestens zwölfstündigen Trocknungszeit acht Stunden lang bestrahlt. Diese Intervalle wurden bis zu einer gesamten Tauch- und Bestrahlungsdauer von je 24 Stunden wiederholt.

3.4 Durchführung eines Laborvergleichs

Zur Absicherung der Analysenergebnisse aus der Untersuchung der Beschichtungen wurde unter Mitwirkung der Projektpartner ein dreistufiger Laborvergleich durchgeführt (Tabelle 9). In der ersten Stufe des Laborvergleichs wurden am IBP die methanolischen Extrakte definierter Beschichtungen, der KH1-Reihe, hergestellt, und den teilnehmenden Laboratorien zur Analyse übersandt. In der zweiten Stufe wurde Fräsgut der gleichen Beschichtungen an die Labore geschickt. Die Vorbereitung der Proben erfolgte dann nach den jeweiligen hausinternen Verfahren, ebenso wie die instrumentelle Analytik. Die dritte Stufe umfasste den kompletten analytischen Prozess von der Probenahme über die Aufarbeitung bis hin zur chemischen Analyse nach den hausinternen Methoden der teilnehmenden Laboratorien. An den verschiedenen Stufen beteiligten sich sechs bis acht Labore. Die Ergebnisse wurden am IBP ausgewertet und interpretiert.

Tabelle 9:
Dreistufiger Aufbau des Laborvergleichs: Vorgehensweise.

Stufe	Umfang
Stufe 1	Vergleich der Ergebnisse der instrumentellen Analytik
Stufe 2	Vergleich der Ergebnisse nach Probenaufbereitung und instrumenteller Analytik
Stufe 3	Vergleich der Ergebnisse nach Probenahme, Probenaufbereitung und instrumenteller Analytik

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen an exponierten Prüfkörpern

4.1.1 pH-Werte der Beschichtungen

Um einen eventuellen Einfluss des pH-Wertes auf die Biozidgehalte in den Beschichtungen abschätzen zu können, wurden bei jeder Probenahme die Oberflächen-pH-Werte gemessen. Zudem wurden unbewitterte Materialproben untersucht. Als erstes wurden die pH-Werte der verarbeitungsfertigen pastösen Beschichtungen gemessen, die zu diesem Zweck mit Wasser aufgeschlämmt wurden. Dann wurde reines, in Petrischalen eingebrachtes abgebundenes Probenmaterial zerkleinert und aufgeschlämmt und ebenfalls vermessen. Mit einer speziellen pH-Elektrode für Messungen an Oberflächen wurde zusätzlich der pH-Wert auf abgebundenen Oberflächen von unbewitterten Rückstellmustern ermittelt.

Die drei eingesetzten Farben weisen im aufgeschlämmten Zustand alkalische pH-Werte im Bereich von 9,3 bis 10,7 auf (Tabelle 10). Nach Trocknung, Zerkleinerung und Aufschlämmung bleiben diese Werte nahezu unverändert. Auch auf der Prüfkörperoberfläche zeigt sich bei der Dispersionsilikatfarbe F1 und der Dispersionsfarbe F2 kaum eine Änderung der Werte. Bei der auf mineralischem Putz aufgetragenen Silikonharzfarbe F3 wird dagegen ein um eine pH-Stufe erhöhter Wert von 10,8 gemessen.

Bei den aufgeschlämmten Putzproben zeigt der Styrolacrylatputz KH1 mit 9,3 den niedrigsten Wert, der Silikatputz S liegt mit 10,6 über eine pH-Stufe darüber. Der mineralische Putz M wurde in frisch angerührtem Zustand nicht vermessen, angesichts des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalts im System ist jedoch von hohen pH-Werten über 13 auszugehen. Die Messung der abgebundenen und wieder aufgeschlämmten reinen Materialien ergibt für alle Putze um ca. eine pH-Stufe erhöhte Werte, für den mineralischen Putz M wird ein relativ niedriger Wert von 12,4 gemessen. Die unbewitterten Prüfkörperoberflächen weisen pH-Werte zwischen 9,9 (Terpolymerputz KH2) und 11,5 (mineralischer Putz M und Silikatputz S) auf. Die Werte liegen damit innerhalb einer sehr engen Spannbreite.

Die vergleichsweise niedrigen Oberflächen-pH-Werte der mineralischen Systeme M und S sind auf das angewandte Messprinzip zurückzuführen. Da auch bei einer Oberflächen-Elektrode zur Messung des pH-Wertes definitionsgemäß gelöste Ionen vorliegen müssen, wird auf die getrockneten Proben ein Tropfen Wasser zur Herstellung eines Flüssigkeitsfilms aufgegeben. In diesem Flüssigkeitsfilm stellt sich durch Lösung eine Ionenkonzentration ein, die den Messwert liefert. Die Messung erstreckt sich daher nur auf die oberste Materialschicht, die bei den mineralischen Systemen durch Carbonatisierung bereits herabgesetzte pH-Werte aufweist.

Tabelle 10:
pH-Werte der eingesetzten Materialien.

	Material aufgeschlämmt	Material abgebunden und aufgeschlämmt, unbewittert	System Oberfläche, unbewittert
Dispersionssilikatfarbe F1	10,7	11,0	11,2 auf M-B0
Dispensionsfarbe F2	9,3	9,3	9,4 auf M-B0
			9,8 auf KH1-B0
Silikonharzfarbe F3	9,4	9,7	10,8 auf M-B0
Mineralischer Putz M	-	12,4	11,5
Styrolacrylatputz KH1	9,3	10,2	10,2
Terpolymerputz KH2	9,8	11,6	9,9
Silikonharzputz SH	10,1	11,3	10,0
Silikatputz S	10,6	11,2	11,5

Die Entwicklung der Oberflächen-pH-Werte im Laufe der Exposition wurde für alle Varianten mit der Wirkstoffkombination B2 (Carbendazim, Terbutryn, OIT) verfolgt (Bild 19 und Bild 20). Die einzelnen Varianten zeigen zu den verschiedenen Probenahme-Zeitpunkten ein inkonsistentes Verhalten ihrer Oberflächen-pH-Werte. Dies kann auf die Witterungsbedingungen vor den jeweiligen Beprobungszeitpunkten zurückgeführt werden. Konnte die Beschichtung nach einer längeren Trockenperiode vollständig austrocknen, so stehen bei einem folgenden Schlagregenereignis keine gelösten Beschichtungskomponenten an der Oberfläche zur Auswaschung zur Verfügung. Nach feuchter Witterung hingegen ist die Schicht komplett durchfeuchtet, Beschichtungsbestandteile können in Lösung gehen und entlang des Konzentrationsgefälles an die Oberfläche der Schicht diffundieren, wo sie zur Auswaschung zur Verfügung stehen.

Ganz allgemein kann im untersuchten Expositionszeitraum eine geringe Abnahme der pH-Werte von ca. 9,5 bis 11 auf pH 9 bis 10 festgestellt werden. Nach zweieinhalb Jahren (Probenahme im Herbst 2007) werden für alle drei eingesetzten Farben auf mineralischem Putz sogar Werte zwischen 5,8 (Silikonharzfarbe, F3) und 6,9 (Dispersionssilikatfarbe F1) gemessen.

Beim mineralischen Putz M und beim Silikatputz S sinkt der pH-Wert an der Oberfläche über die Zeit von 11,5 auf 8,5 bzw. 8,2. Die Oberflächen-pH-Werte aller Varianten bewegen sich also tendenziell im leicht alkalischen bis alkalischen Bereich.

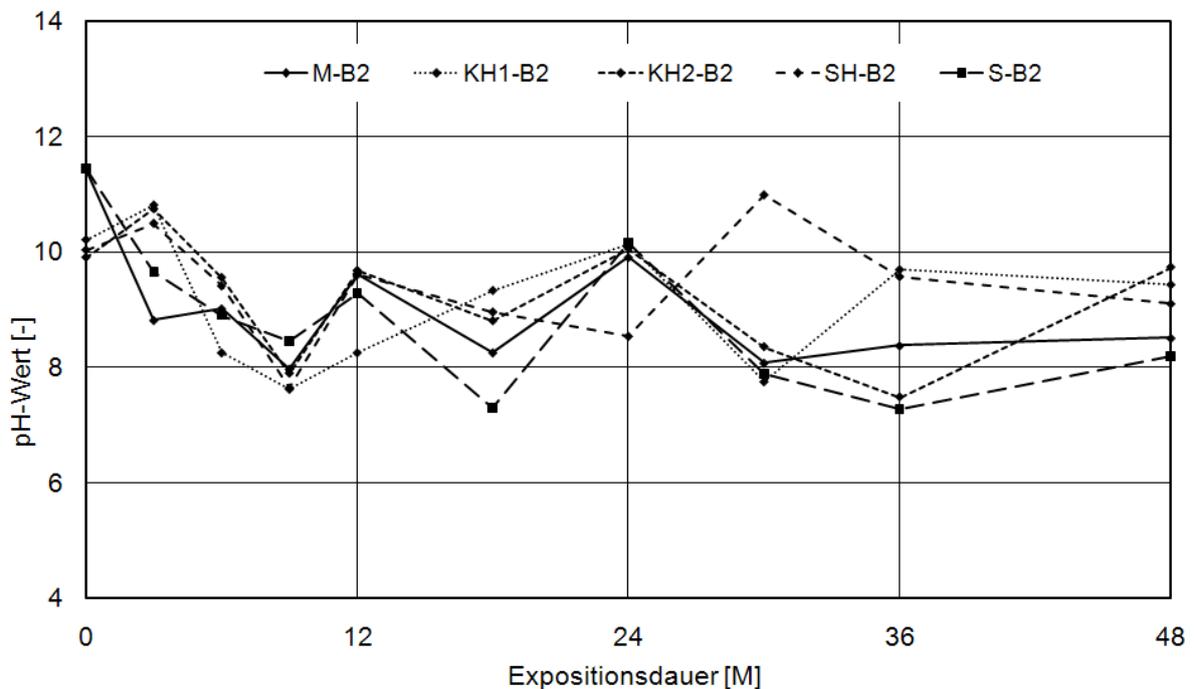


Bild 19:
Entwicklung der pH-Werte der Prüfkörper-Oberflächen. Putze.

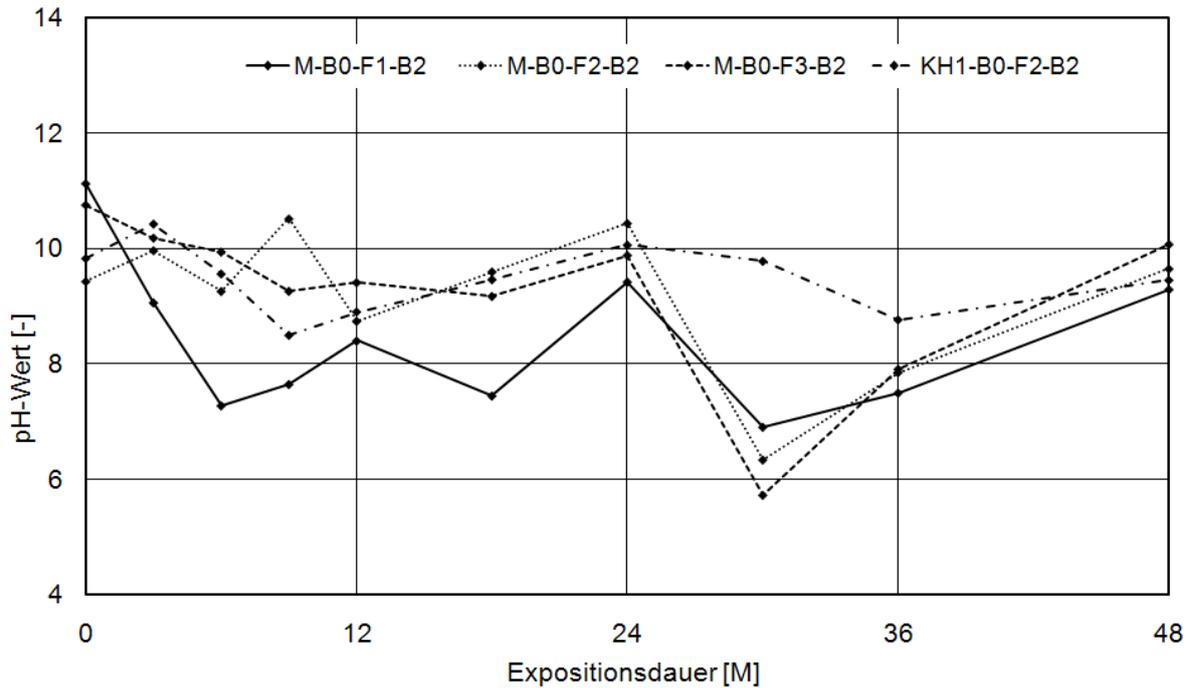


Bild 20:
Entwicklung der pH-Werte der Prüfkörper-Oberflächen. Verputzte Prüfkörper mit Farbanstrich.

4.1.2 pH-Werte des Ablaufwassers

Während der Laufzeit des Projekts wurde das von den im Freiland exponierten biozid-ausgerüsteten Prüfkörpern ablaufende Regenwasser analysiert. Das erste untersuchte Regenereignis fand am 19. März 2005, die letzte Probenahme am 19. Juni 2009 statt.

Zu Beginn des Versuchszeitraumes waren die meisten Probenwässer stark sedimenthaltig, da von den frischen Prüfkörperoberflächen durch den Schlagregen Partikel mit abgewaschen wurden und in die Probengefäße gelangten. Im weiteren Verlauf der Exponierung im Freiland wurde zudem bei einigen Varianten eine mehr oder weniger starke Abwitterung der Prüfkörper beobachtet. Bei extrem warmen Wetterlagen im Frühjahr war ein Eintrag von Blütenstaub in die Ablaufwässer zu beobachten. Bedingt durch die Konstruktion der Beprobungsvorrichtungen wurden teilweise auch Insekten in den Wasserproben gefunden.

Unter der Annahme, dass die verschiedenen Wirkstoffe keinen Einfluss auf die pH-Werte der Ablaufwässer haben, wurden nur die pH-Werte der Ablaufwässer der Varianten mit der Wirkstoffkombination B2 (Carbendazim, Terbutryn, OIT) bestimmt

(Bild 21 und Bild 22). Zu Beginn der Exposition liegen die pH-Werte der Ablaufwässer zwischen 9,2 und 10,8. Bereits nach drei Monaten sind die Werte im Mittel auf ca. 7,2 abgesunken. Im weiteren Verlauf der Exposition sind bei fast allen Beschichtungen mit Ausnahme von M-B2 nur noch leichte Schwankungen um diesen pH-Wert festzustellen, die Einzelwerte liegen im Bereich von 6,5 bis 8. Beim letzten untersuchten Regenereignis nach 51 Monaten (4 ¼ Jahre) wird bei der Variante M-B0-F3-B2 (Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M) der relativ niedrige pH-Wert von 5,9 gemessen.

Auch der biozid ausgerüstete mineralische Putz M-B2 zeigt im ersten Bewitterungshalbjahr kein von den anderen Varianten abweichendes Verhalten. Nach den ersten acht Monaten Exposition jedoch liegen die pH-Werte des Ablaufwassers dieses Systems durchgängig über denen der anderen Beschichtungen; maximal wird pH 8,9 (nach zweieinhalb Jahren) erreicht. Zurückgeführt wird diese Beobachtung auf geringe Mengen gelöstes $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das aus der durchfeuchteten Matrix ausgewaschen werden kann. pH-Wert-Messungen an reinem Regenwasser am Standort Holzkirchen ergeben Werte von 4,6 bis 7,7, wobei die niedrigen Werte vor allem im Sommerhalbjahr gemessen werden. Durch den Kontakt mit der Prüfkörperoberfläche erhöhte sich bei allen Varianten der pH-Wert des ablaufenden Regenwassers.

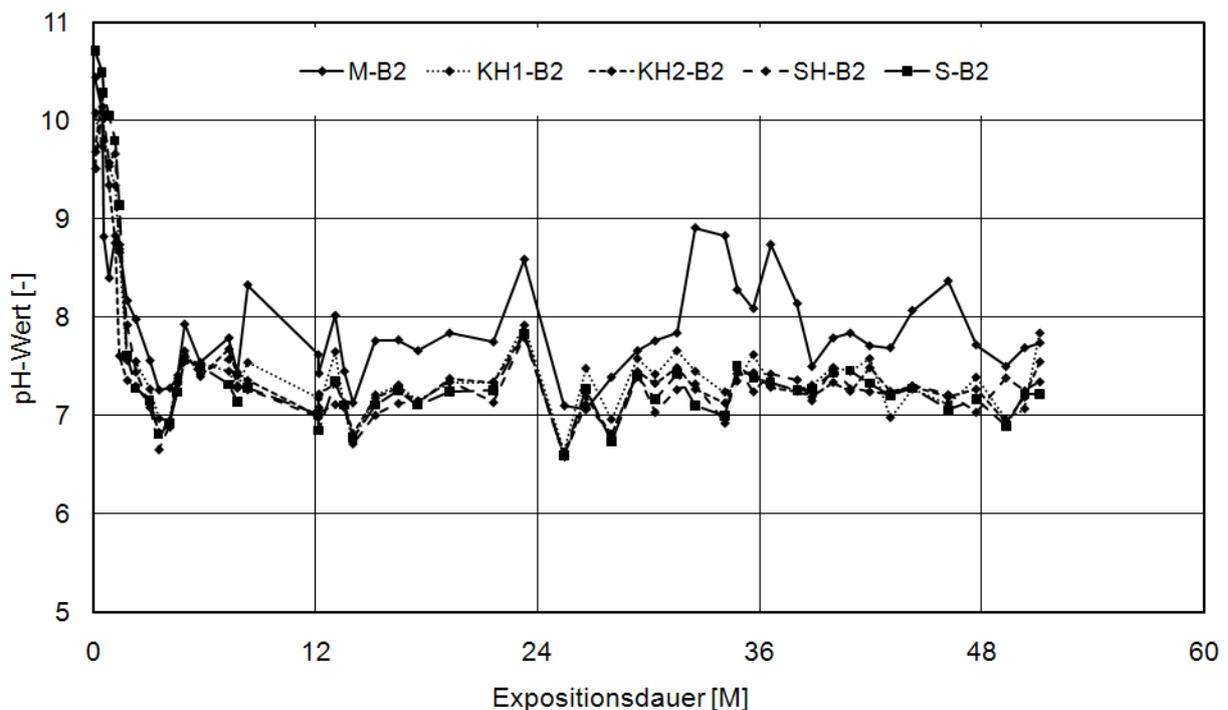


Bild 21:
pH-Werte der Ablaufwässer von verputzten Prüfkörpern.

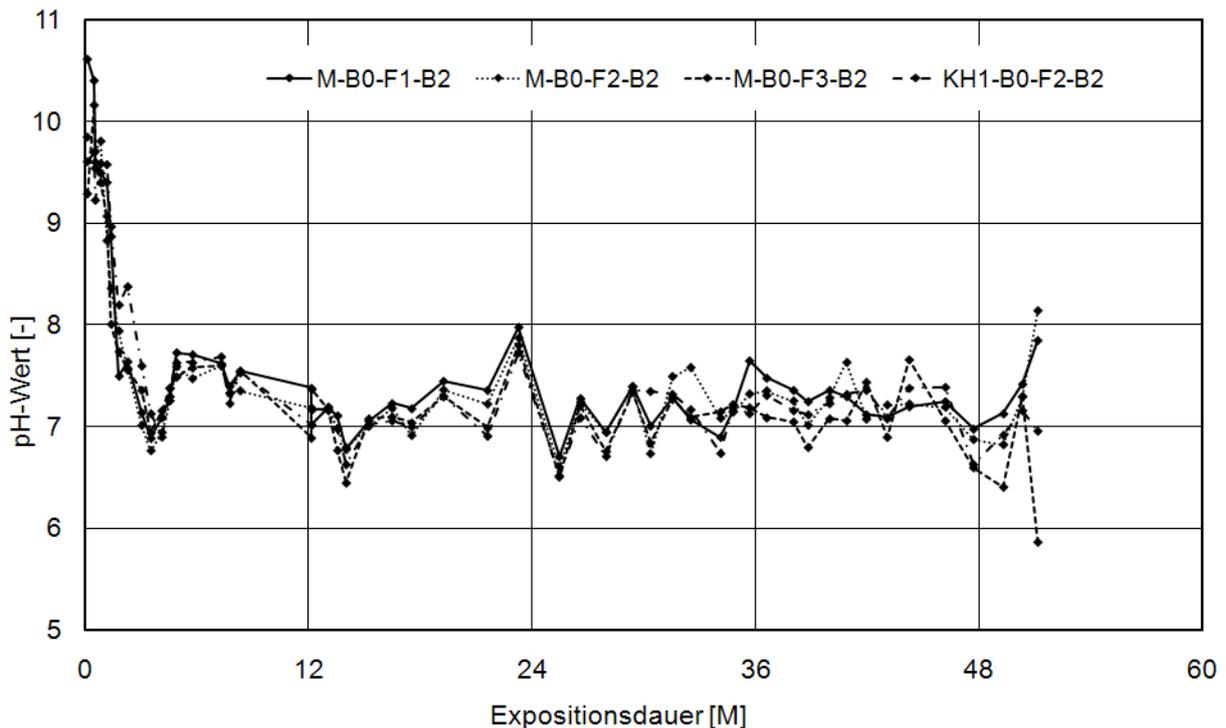


Bild 22:
pH-Werte der Ablaufwässer von verputzten Prüfkörpern mit Farbanstrich.

4.1.3 Gegenüberstellung der Wirkstoffmengen in Beschichtung und Ablaufwasser

Die Bestimmung der Wirkstoffmengen in den Beschichtungen und in den Ablaufwässern stellt einen zentralen Punkt der Untersuchungen dar. Im Folgenden werden die Ergebnisse für Beschichtung und Ablaufwasser nach Wirkstoff geordnet einander gegenübergestellt. Angegeben sind die gefundenen Mengen relativ zu den ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmengen. Auf diese Weise ist auch eine grobe Abschätzung zur Bilanzierung möglich.

Bei den zugrundeliegenden Ausgangskonzentrationen handelt es sich um errechnete Werte. Bei der Herstellung der Prüfkörper wurden in den aufzutragenden Farben Massenkonzentrationen der Wirkstoffe zwischen 0,05 und 0,15 M-% eingestellt (Tabelle 5). Die Massenkonzentrationen in den Putzen betragen zwischen 0,025 und 0,075 M-%.

Bei jedem Beschichtungstyp wurden drei Prüfkörper sofort nach der Herstellung und noch einmal in abgebundenem Zustand gewogen und so die mittleren Auftragsmengen der Beschichtungen sowie die Trocknungsfaktoren ermittelt (Tabelle 11).

Tabelle 11:
Auftragsmengen und Trocknungsfaktoren der Beschichtungen.

	Auftragsmenge nass [g]	Auftragsmenge trocken [g]	Trocknungsfaktor
Dispersionssilikatfarbe F1	71,6	50,3	1,42
Dispersionsfarbe F2	78,9	51,7	1,53
Silikonharzfarbe F3	69,6	47,9	1,45
Mineralischer Putz M	338,5	294,7	1,15
Styrolacrylatputz KH1	349,2	316,9	1,10
Terpolymerputz KH2	271,7	225,0	1,21
Silikonharzputz SH	325,1	276,0	1,18
Silikatputz S	344,5	283,5	1,22

Unter der Annahme, dass während des Abbindens und Trocknens der Beschichtungen keine Wirkstoffe aus den Beschichtungen in die Umgebungsluft übergehen, liegen in den abgebundenen Beschichtungen erhöhte Wirkstoffkonzentrationen im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien vor. Die Wirkstoffkonzentrationen in den abgebundenen Beschichtungen werden durch Multiplikation der Ausgangskonzentrationen mit dem Trocknungsfaktor errechnet (Tabelle 12).

Wie weiter oben beschrieben wurden bei den Probenahmen die Beschichtungen auf einer definierten Fläche bis auf den Armierungsmörtel abgefräst und das gewonnene Fräsgut gewogen. Mittels der errechneten Wirkstoffkonzentrationen (Tabelle 12) können so die theoretisch zu findenden Wirkstoffmengen (100 %) bestimmt werden. Bei den Varianten mit Farbanstrich wird zusätzlich die aufgetragene Farbmenge berücksichtigt, d. h. die Wirkstoffkonzentration im Farbanteil des gewonnenen Fräsguts, ermittelt.

Tabelle 12:
Errechnete Wirkstoffkonzentrationen in den abgeordneten Beschichtungen.

	Carbendazim [M-%]	DCOIT [M-%]	IBP [M-%]	Zink- Pyrithion [M-%]	Terbutryn [M-%]	OIT [M-%]
Dispersionssilikatfarbe F1 B2	0,142				0,142	0,071
Dispersionsfarbe F2 B2, B3, B4, B5	0,153	0,229	0,229	0,153	0,153	0,076
Silikonharzfarbe F3 B2, B3, B4, B5	0,145	0,218	0,218	0,145	0,145	0,073
Mineralischer Putz M B2	0,057				0,057	0,029
Styrolacrylatputz KH1 B2, B3, B4, B5	0,055	0,083	0,083	0,055	0,055	0,028
Terpolymerputz KH2 B2, B3, B4, B5	0,060	0,091	0,091	0,060	0,060	0,030
Silikonharzputz SH B2, B3, B4, B5	0,059	0,088	0,088	0,059	0,059	0,029
Silikatputz S B2	0,061				0,061	0,030

Die beschriebene Vorgehensweise bedingt über Mittelungen und Annahmen eine gewisse Ungenauigkeit der errechneten Werte. Sie ermöglicht jedoch eine Einschätzung der Größenordnungen der in den Beschichtungen vorliegenden Wirkstoffgehalte.

Die Witterungsverhältnisse kurz vor einer Probenahme sind ausschlaggebend für die an der Oberfläche zur Auswaschung zur Verfügung stehenden Beschichtungskomponenten. Diese Tatsache sowie die jeweilige Regenmenge bedingen stark schwankende Konzentrationen in den Ablaufwässern der einzelnen Regenereignisse. Die herrschenden Anströmungsverhältnisse (Windstärke und -richtung) können zu starken Volumenschwankungen der Ablaufwässer benachbarter Prüfkörper führen. Aus diesen Gründen sind für die Auswaschungen Summenkurven dargestellt, da mit diesen eine bessere Auflösung der Graphen erreicht werden kann. Da nach der Anfangsphase, in der jedes Einzelregenereignis beprobt wurde, nur noch in regelmäßigen Abständen Proben genommen wurden, liegen die dargestellten Summenkurven unter den tatsächlichen Werten. Wie aus den Ergebnissen deutlich wird, fanden die stärksten Auswaschungen jedoch zu Beginn der Exposition statt. Die Vorgehensweise hat daher nur einen geringen Einfluss auf das Gesamtergebnis.

In der Anfangsphase der Exposition wurde auf jedem Prüfkörper nur eine Stelle exemplarisch abgetragen und untersucht. Im weiteren Projektverlauf, beginnend mit der Probenahme nach 12 Monaten Exposition, wurde die Analytik auf drei in einer Vertikalen verteilten Prüfkörperstellen ausgedehnt. In den folgenden Diagrammen sind daher für die frühen Probenahmezeitpunkte (< 12 Monate) die Einzelwerte, später dann Mittelwerte aus den drei Beprobungs-Stellen dargestellt. Abweichend von dieser Vorgehensweise wurde zur Analyse von Zink-Pyrithion im gesamten Projektverlauf nur jeweils eine Probe genommen.

Zudem konnten beim Abfräsen der Beschichtungen Unterschiede zwischen den verschiedenen Beschichtungstypen und Veränderungen im Laufe der Zeit betreffs Härte und Elastizität festgestellt werden, die auf Änderungen des Gefüges und damit der Matrix schließen lassen.

4.1.3.1 Terbutryn

Alle untersuchten Varianten sind mit dem algiziden Wirkstoff Terbutryn ausgerüstet. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse für die Farben und anschließend für die Putze aufgezeigt.

Für die Dispersionssilikatfarbe F1 und die Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M wird eine deutliche Abnahme der Wirkstoffgehalte in der Beschichtung innerhalb des ersten Expositionsjahres beobachtet (Bild 23). Im weiteren Zeitverlauf sinkt der Wirkstoffgehalt in diesen Varianten unter 5 % des ursprünglichen Wertes. In der Dispersionsfarbe F2 nimmt der Terbutryn-Gehalt langsamer ab, nach zwei Jahren Exposition bleiben die Gehalte annähernd konstant. Zudem wird ein Einfluss des Unterputzes erkennbar. In der Dispersionsfarbe auf mineralischem Putz M liegen die gefundenen Terbutryn-Gehalte generell niedriger als in der Dispersionsfarbe auf Styrolacrylatputz KH1. Auf dem mineralischen Putzsystem beträgt der Gehalt der unbewitterten Rückstellmuster 115 %, im Projektverlauf nimmt der Gehalt auf Werte zwischen 18 % (nach 24 Monaten) und 38 % (nach 48 Monaten) ab. Auf Styrolacrylatputz KH1 werden sehr hohe Gehalte des unbewitterten Rückstellmusters zwischen 160 % und 200 % ermittelt. Diese sind wahrscheinlich auf Migrationsvorgänge innerhalb der Beschichtung und damit Anreicherung an bestimmten Prüfkörperstellen zu-

rückzuführen. Nach einer Expositionsdauer von zwei Jahren ergeben sich noch Gehalte zwischen 40 und 60 %, diese sinken nach vier Jahren auf ca. 40 %.

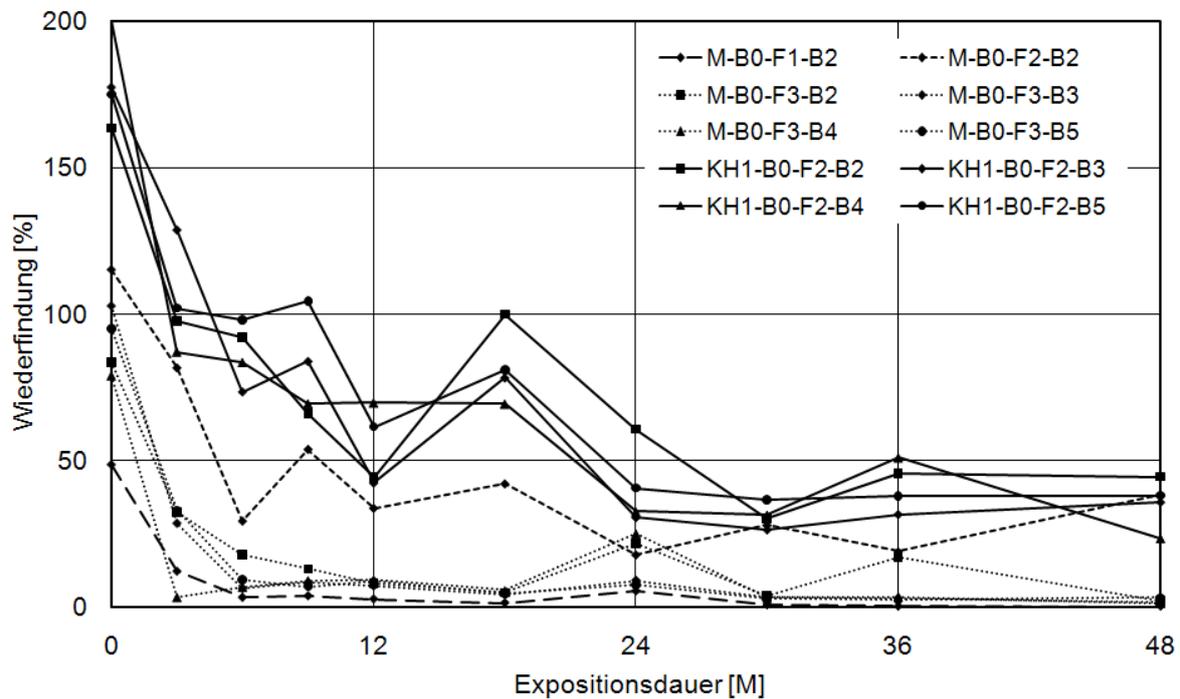


Bild 23:
Entwicklung des Terbutryn-Gehaltes in den Farben.

Auch hinsichtlich der Auswaschung von Terbutryn kann ein charakteristisches Verhalten abhängig von der Beschichtung festgestellt werden (Bild 24). Aus der Dispersionsfarbe F2 werden innerhalb von sechs Monaten maximal 3,5 % des ursprünglich eingesetzten Wirkstoffes ausgewaschen. Die im weiteren Zeitverlauf ausgewaschenen Wirkstoffmengen sind so gering, dass sie keinen Einfluss mehr auf die insgesamt ausgetragene Menge haben. Auch ist kein Einfluss der unterschiedlichen Unterputze zu erkennen. Bei der Variante M-B0-F1-B2 (Dispersionssilikatfarbe auf mineralischem Putz) belief sich der ausgewaschene Wirkstoffanteil nach vier Jahren auf 4,6 %.

Die Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund M weist die höchsten Auswaschungen auf. Im ersten Halbjahr werden aus dieser Farbe bis zu 10,4 % der ursprünglichen Wirkstoffmenge ausgewaschen.

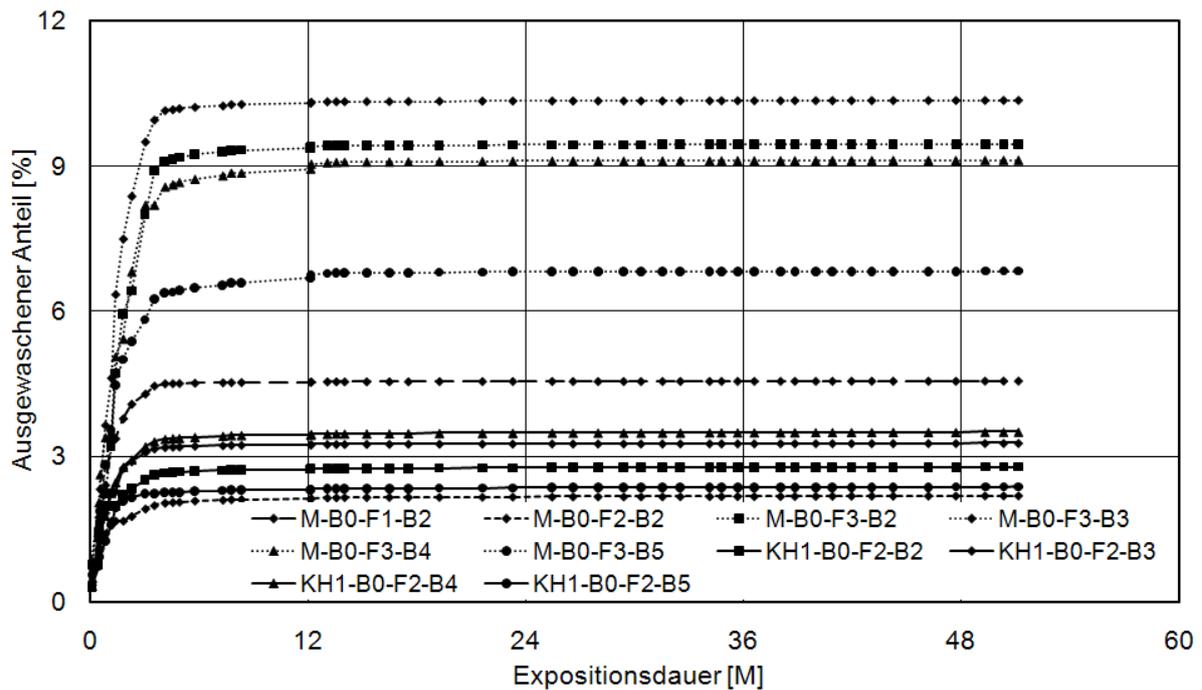


Bild 24:
Aus den Farben ausgewaschener Anteil des eingesetzten Terbutryns, Summenkurven.

Wie bei den Farben sind auch bei den Putzen charakteristische Verläufe der Terbutryn-Gehalte in Abhängigkeit von der Beschichtung zu erkennen (Bild 25). Die niedrigsten Wirkstoffgehalte weist der mineralische Putz M auf. In dem unbewitterten Rückstellmuster werden 60 % der eingesetzten Wirkstoffmenge gefunden. Bereits nach drei Monaten Exposition liegt der Gehalt nur noch bei 30 %. Nach weiteren drei Monaten sinkt der Wirkstoffgehalt unter 10 %, nach vier Jahren ist kein Terbutryn in der Beschichtung mehr nachweisbar.

Im Silikonharzputz SH verläuft die Abnahme des Terbutryn-Gehalts langsamer. Die eingangs gemessenen Werte liegen bei 110 % der errechneten Ausgangskonzentration, nach vier Jahren Exposition werden noch 1 bis 3 % nachgewiesen. Die stärkste Wirkstoff-Abnahme findet im ersten Expositionsjahr statt, an dessen Ende der Gehalt noch ca. 30 % beträgt.

Beim Styrolacrylatputz KH1, beim Terpolymerputz KH2 sowie beim Silikatputz S werden für die unbewitterten Rückstellmuster Gehalte ermittelt, die mit bis zu 175 % deutlich über den Erwartungswerten liegen. In einem Zeitraum von zwei Jahren sinken die Gehalte auf Werte zwischen 20 % (Silikatputz S) und ca. 50 % (Styrolacrylatputz KH1 ca. 50 % und Terpolymerputz KH2 ca. 40 %). Im weiteren Verlauf ändern sich diese Werte nicht mehr. Auffällig sind jedoch die extrem hohen Gehalte nach 18

Monaten Exposition. Besonders betroffen ist der Styrolacrylatputz KH1, deutlich weniger der Terpolymerputz KH2 und der Silikatputz S. Die restlichen Beschichtungen zeigen keine Besonderheiten, so dass analytische Probleme ausgeschlossen werden können. Vorstellbar sind jedoch dreidimensionale Migrationsvorgänge innerhalb der Beschichtung, die beim Styrolacrylatputz KH1 durch die Matrix und die vor der Probenahme herrschenden Witterungsbedingungen begünstigt wurden.

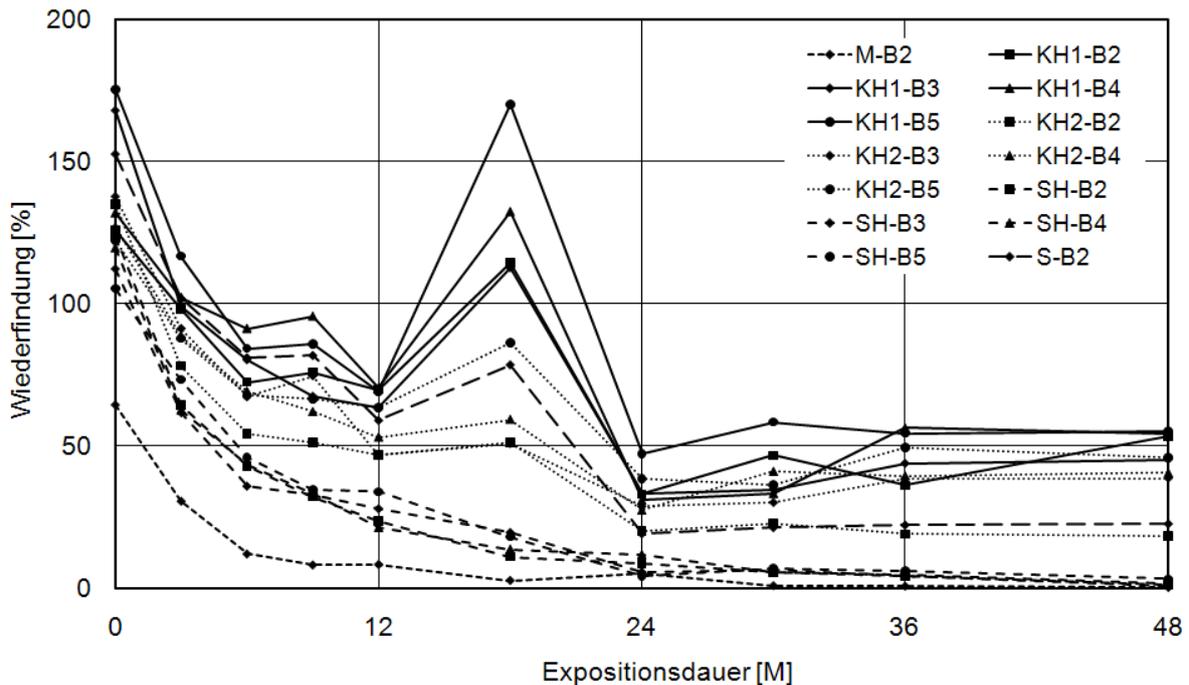


Bild 25:
Entwicklung des Terbutryn-Gehaltes in den Putzen.

Den Gehalten in den Beschichtungen können die Auswaschungen gegenübergestellt werden (Bild 26). Die größten Terbutryn-Auswaschungen weisen der mineralische Putz M und der Silikonharzputz SH mit Summenwerten bis zu 5,4 % auf. Der Silikatputz S nimmt mit einer Auswaschung von 3,7 % eine Zwischenstellung ein, für den Terpolymerputz KH2 ergeben sich Auswaschungen, die ca. 3 % der ursprünglich eingesetzten Terbutrynmenge betragen. Beim Styrolacrylatputz KH1 werden im Beobachtungszeitraum ca. 2 % des Wirkstoffs ausgewaschen.

Der für die Auswaschung maßgebliche Zeitraum ist für alle untersuchten Putze mit Ausnahme des Silikonharzputzes SH das erste Halbjahr. Beim Silikonharzputz SH werden auch im zweiten Halbjahr deutliche Auswaschungen ermittelt, erst im weite-

ren Verlauf sind die ausgewaschenen Mengen nur sehr gering und tragen nicht mehr wesentlich zum Endwert bei.

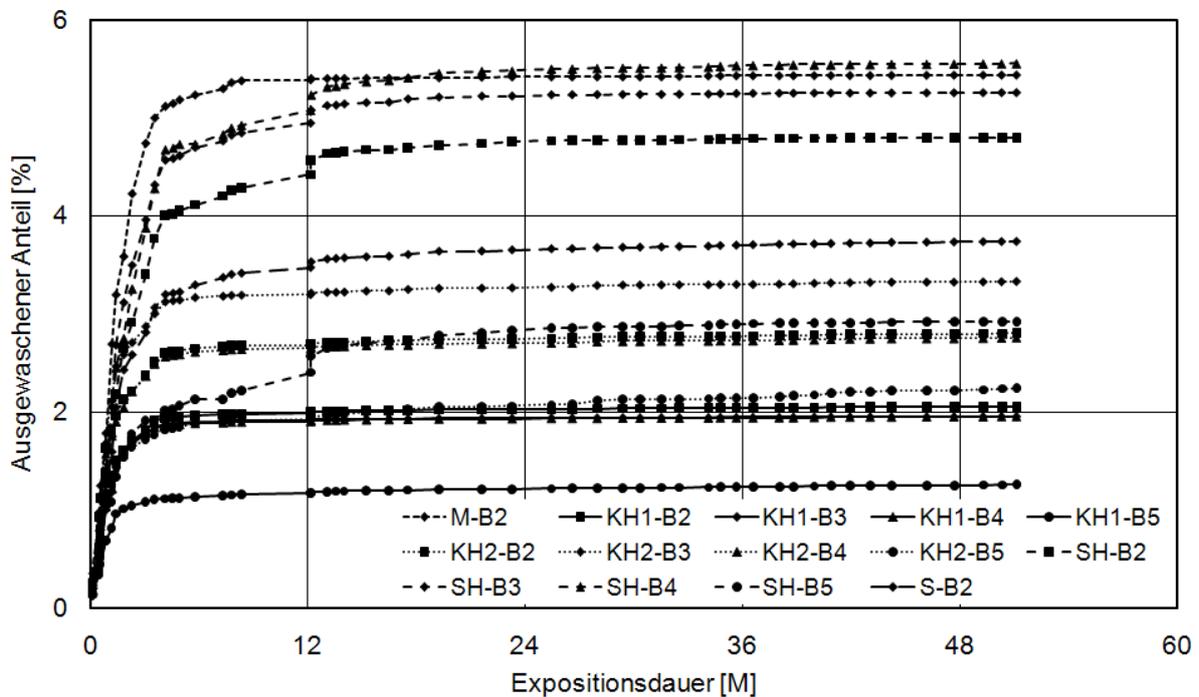


Bild 26:
Aus den Putzen ausgewaschener Anteil des eingesetzten Terbutryns, Summenkurven.

4.1.3.2 OIT

Neben Terbutryn enthalten alle Varianten den Wirkstoff OIT. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt wieder separiert in Putze und Farben. Bei allen drei untersuchten Farben auf mineralischem Untergrund sind die Gehalte von Beginn an äußerst gering, auch in den unbewitterten Rückstellmustern können nur zwischen 20 % und 40 % des ursprünglich eingesetzten Wirkstoffes nachgewiesen werden (Bild 27). Nach drei Monaten werden nur noch maximal 4 % gefunden (Dispersionsfarbe F2 auf mineralischem Putz M). Dagegen werden bei den mit Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz beschichteten unbewitterten Rückstellmustern Gehalte zwischen 132 % und 163 % ermittelt. Nach drei Monaten sind die Gehalte deutlich auf 24 % bis 44 % abgefallen, im weiteren Beobachtungszeitraum sinken die Gehalte allmählich weiter ab, bis nach vier Jahren Werte von 6 bis 11 % erreicht werden. Wie bei Terbutryn ist auch bei OIT der Einfluss des Untergrundes auf die Biozidgehalte der Oberflächenbeschichtungen erkennbar.

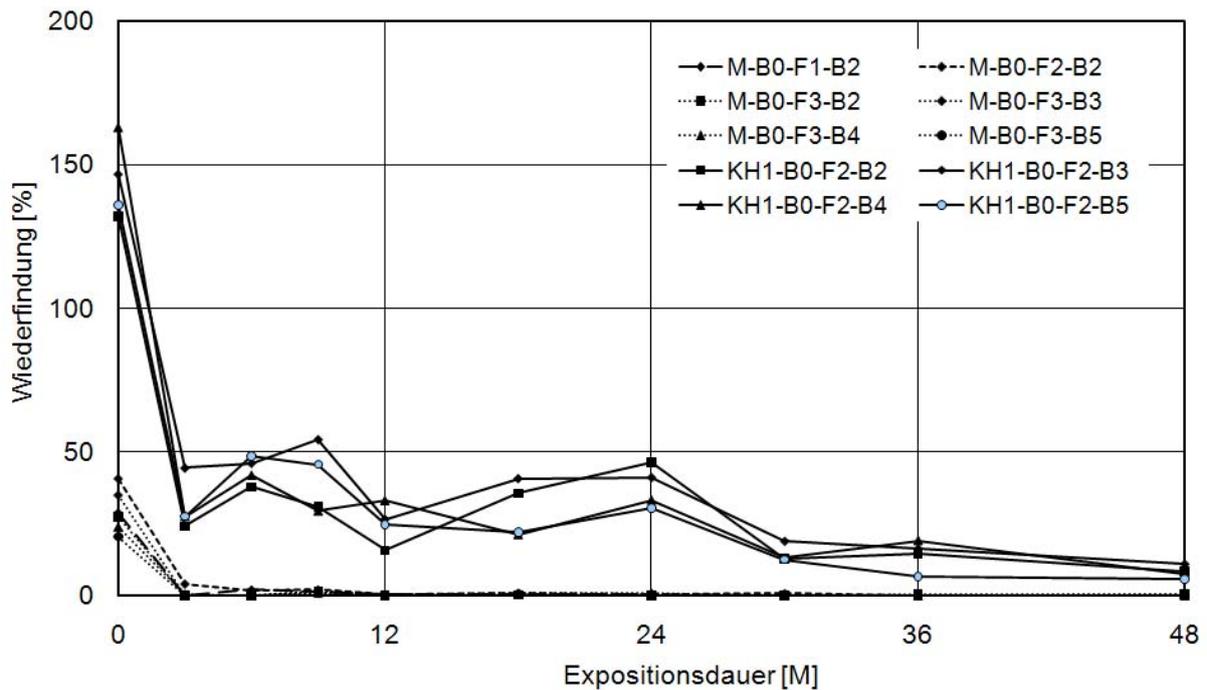


Bild 27:
Entwicklung des OIT-Gehaltes in den Farben.

Es zeigt sich, dass der maßgebliche Zeitraum für die Auswaschung sehr kurz ist (Bild 28). Nach einer Expositionsdauer von drei Monaten sind kaum mehr Änderungen der Summenkurven zu beobachten. Auffällig ist, dass zwei Varianten mit 12,4 % und 12,5 % besonders hohe Auswaschungen aufweisen (KH1-B0-F2-B2 und KH1-B0-F2-B4), während für alle anderen Varianten, darunter auch weitere mit der gleichen Putz/Farbe-Kombination, Werte zwischen 3,3 % und 5,9 % ermittelt werden. Eine mögliche Ursache für die sehr unterschiedlichen Auswaschungen kann die Position der Prüfkörper auf dem Probengestell sein. Aufgrund der am Prüfkörper selbst herrschenden Anströmungsverhältnisse (durch Windstärke und -richtung) des Schlagregens bei extremen Wetterlagen können selbst bei benachbart exponierten Prüfkörpern große Volumenunterschiede an ablaufendem Regenwasser festgestellt werden. In Kombination mit der hohen Wasserlöslichkeit des Wirkstoffs und der noch relativ frischen Farboberfläche kann eine im Einzelfall extreme Regeneinwirkung daher zur Auswaschung erhöhter Wirkstoffmengen aus einzelnen Prüfkörpern führen.

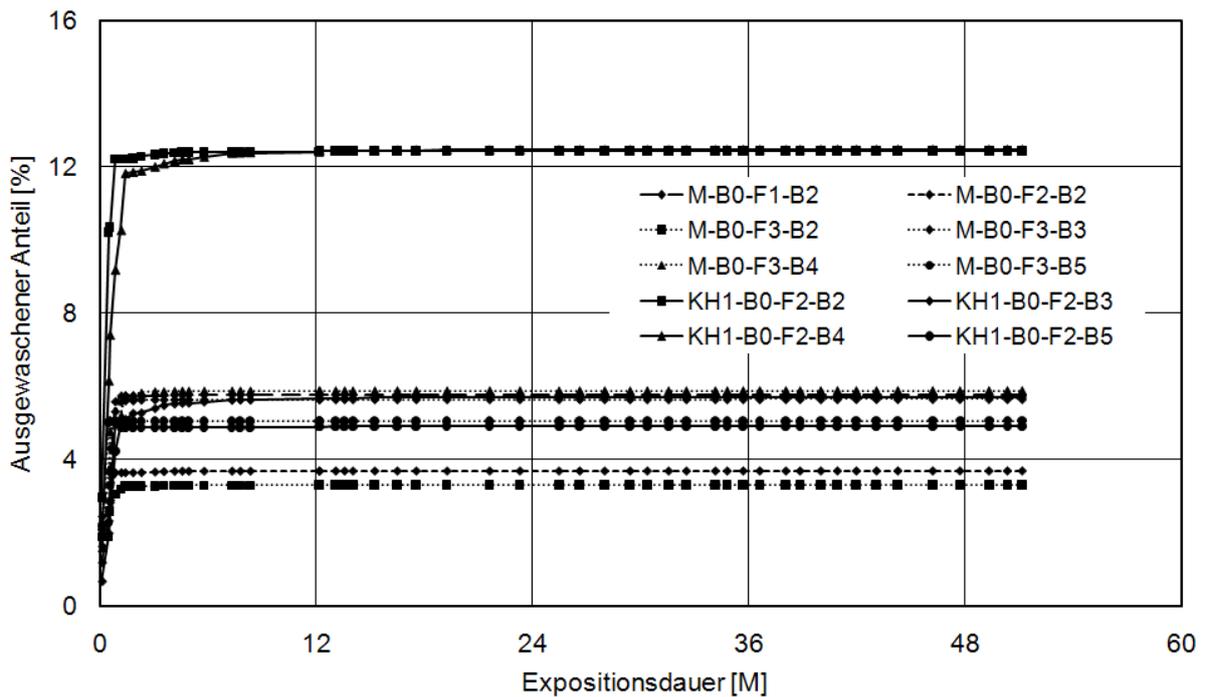


Bild 28:
Aus den Farben ausgewaschener Anteil des eingesetzten OITs, Summenkurven.

Die Putze zeigen ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme der OIT-Gehalte in den Beschichtungen (Bild 29). Die Abhängigkeit von der Art der Beschichtung ist deutlich erkennbar. Den niedrigsten Gehalt mit zu Beginn 22 % weist die mineralische Variante M-B2 auf. Beim Silikonharzputz SH liegen die Anfangswerte zwischen 50 % und 58 %; wie bei M-B2 sinken die Gehalte innerhalb von drei Monaten jedoch unter 5 %, nach 18 Monaten ist kein OIT mehr nachweisbar. Im Silikatputz S verläuft die Wirkstoffabnahme nach ähnlichen Anfangswerten langsamer, erst nach zweieinhalb Jahren sinkt die Konzentration unter die Nachweisgrenze. Der Styrolacrylatputz KH1 und der Terpolymerputz KH2 zeigen ähnliches Verhalten hinsichtlich ihres Wirkstoffgehalts. Die Anfangswerte verteilen sich auf einen Bereich von 62 % bis 98 %, die stärkste Abnahme findet auch bei diesen beiden Beschichtungstypen innerhalb der ersten drei Monate statt. Nach vier Jahren werden Gehalte unter 10 % ermittelt. Der Styrolacrylatputz KH1 zeigt im gesamten Expositionsverlauf leicht über dem Terpolymerputz KH2 liegende OIT-Gehalte.

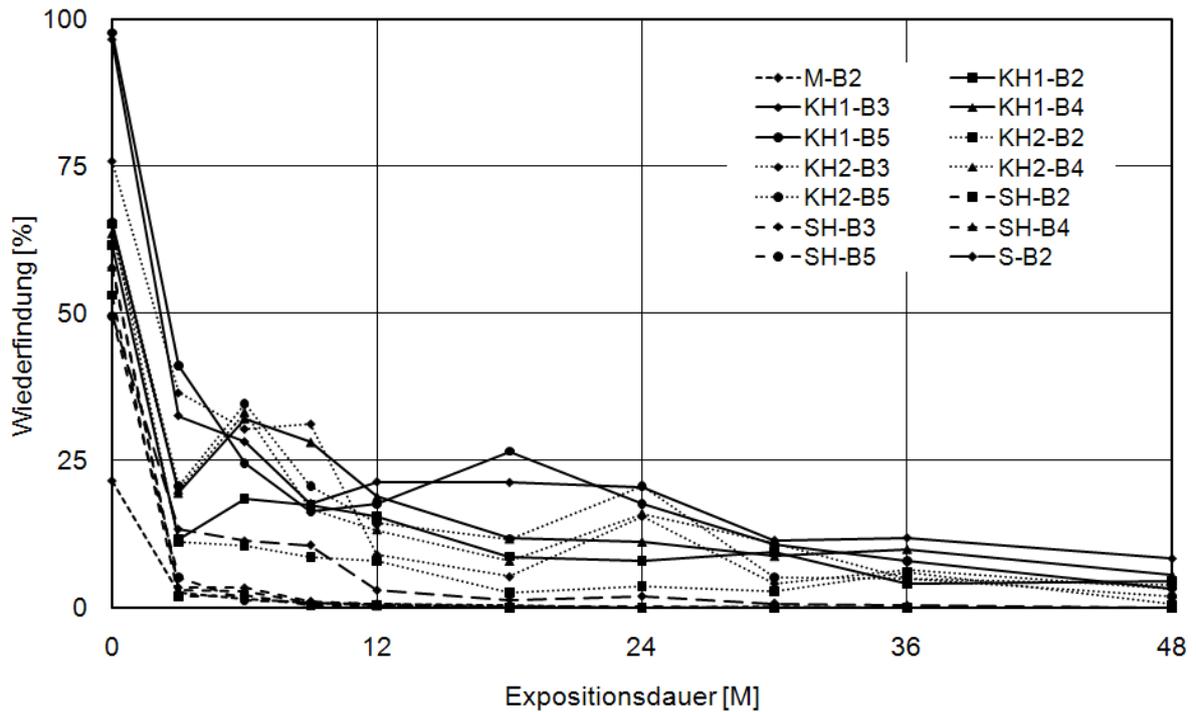


Bild 29:
Entwicklung des OIT-Gehaltes in den Putzen.

Die mineralische Variante M-B2 weist mit 0,8 % die geringste Auswaschung von OIT auf (Bild 30). Aus dem Silikatputz S werden in Summe 2,7 % der eingesetzten OIT-Menge ausgewaschen. Die Auswaschungen aus den restlichen Varianten belaufen sich wie oben bei den Farben auf Werte zwischen 2,4 % und 5,7 %. In diesem relativ schmalen Wertebereich werden kein charakteristisches Verhalten einzelner Beschichtungstypen deutlich.

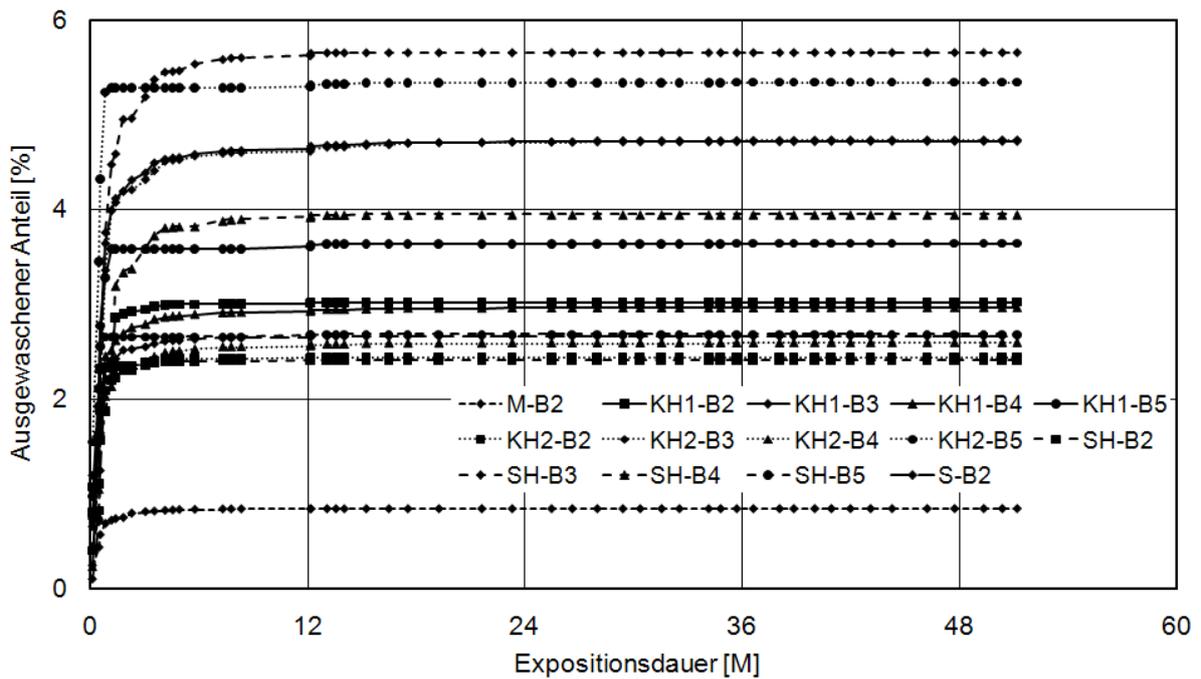


Bild 30:
Aus den Putzen ausgewaschener Anteil des eingesetzten OITs, Summenkurven.

4.1.3.3 Carbendazim

In neun der untersuchten Varianten war Carbendazim enthalten. Bei allen vier Farben (Bild 31) weisen die Gehalte im zeitlichen Verlauf starke Schwankungen auf. Bei den Varianten M-B0-F2-B2 und KH1-B0-F2-B2 (Dispersionsfarbe auf mineralischen bzw. Stryrolacrylatputz) entsprachen die Gehalte nach vier Jahren Exposition den Gehalten der unbewitterten Rückstellmuster. Bei M-B0-F1-B2 und M-B0-F3-B2 (Dispersionssilikatfarbe und Silikonharzfarbe auf mineralischem Untergrund) ist eine Wirkstoffabnahme im Vergleich zum Ausgangswert auf 83 % und 57 % erkennbar.

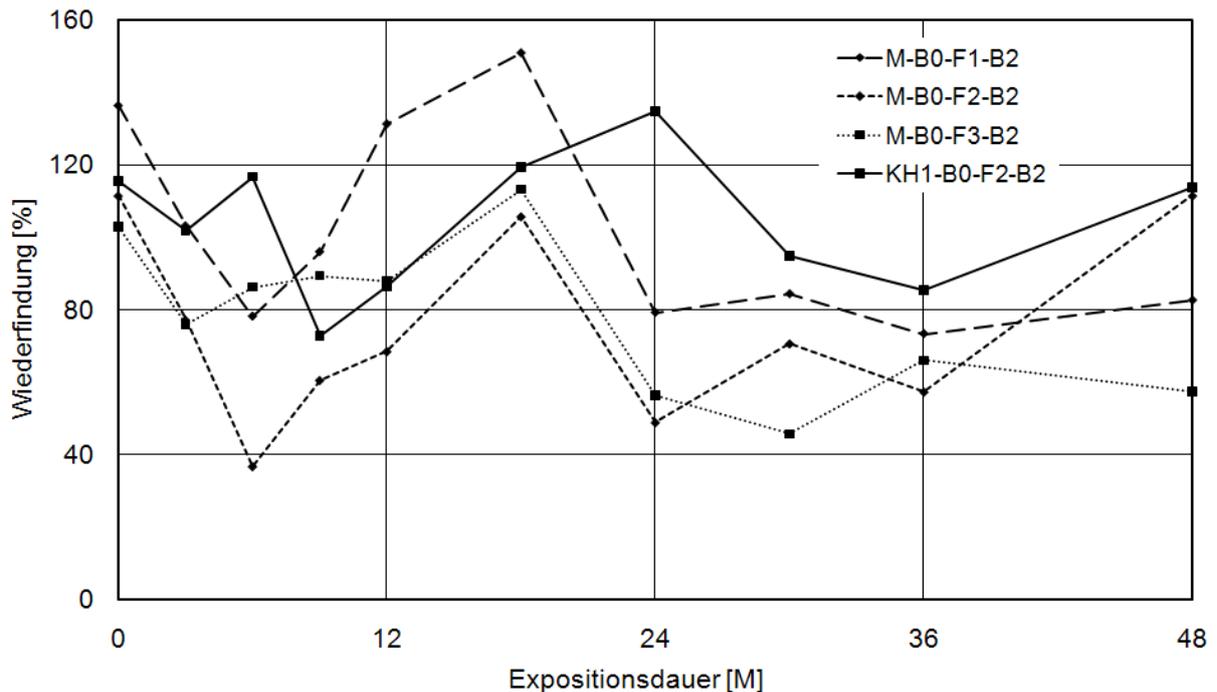


Bild 31:
Entwicklung des Carbendazim-Gehaltes in den Farben.

Die größten Wirkstoffmengen werden innerhalb der ersten sechs Monate (Bild 32) ausgewaschen. Auch im weiteren Zeitverlauf wird im Gegensatz zu den anderen Bi-ziden noch Wirkstoff ausgewaschen. Am deutlichsten erkennbar ist dies bei der Si-likonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die dargestellte Kurve wegen der nur stichpunktartigen Beprobung nach der An-fangsphase sogar unter den tatsächlichen Auswaschungen bleibt, d. h. der ausge-waschene Anteil an Carbendazim lag in der Realität nach vier Jahren höher als die dargestellten 7,2 %. Gleiches gilt für die anderen Varianten, obwohl die Abweichung vom realen Wert wegen der geringeren Steigungen hier niedriger ausfällt.

Die Varianten M-B0-F2-B2 und KH1-B0-F2-B2 (Dispersionsfarbe auf mineralischem bzw. Stryrolacrylatputz) geben einen Hinweis auf den Einfluss des Untergrundes. So wird aus der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 innerhalb des ersten Halbjahres ca. 2 % mehr Carbendazim ausgewaschen (Endwert 5 %) als aus der gleichen Farbe auf mineralischem Untergrund M (Endwert 3,3 %). Da diese Ergeb-nisse jedoch nur aus einer Einzelmessung stammen und keine weiteren Werte von Vergleichsprüfkörpern mit identischer Beschichtung zur Überprüfung vorliegen, kann keine abschließende Aussage getroffen werden.

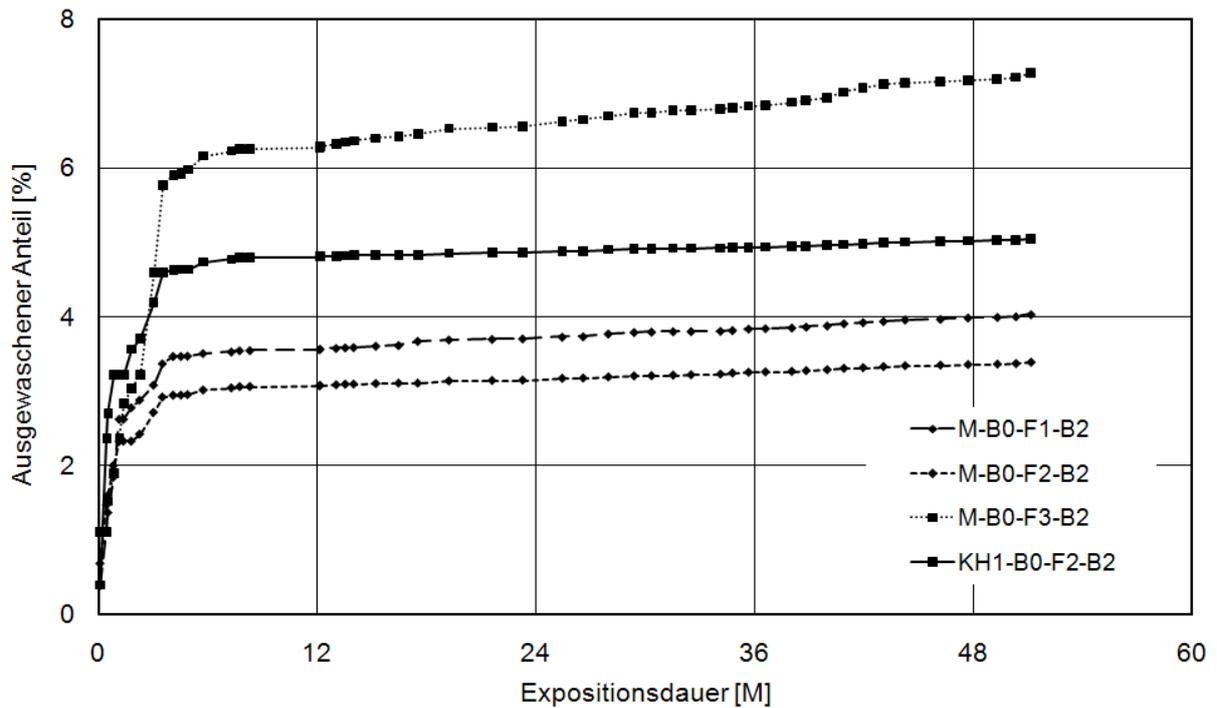


Bild 32:
Aus den Farben ausgewaschener Anteil des eingesetzten Carbendazims, Summenkurven.

Eine deutliche Abnahme des Carbendazim-Gehaltes von 62 % auf 6 % ist für den mineralischen Putz M (Bild 33) zu erkennen. Alle anderen mit bioziden Wirkstoffen ausgerüsteten Putze weisen schwankende, jedoch nicht abnehmende, Wirkstoffgehalte auf. Die ermittelten Endgehalte nach vier Jahren liegen teilweise über den anfangs gefundenen Werten.

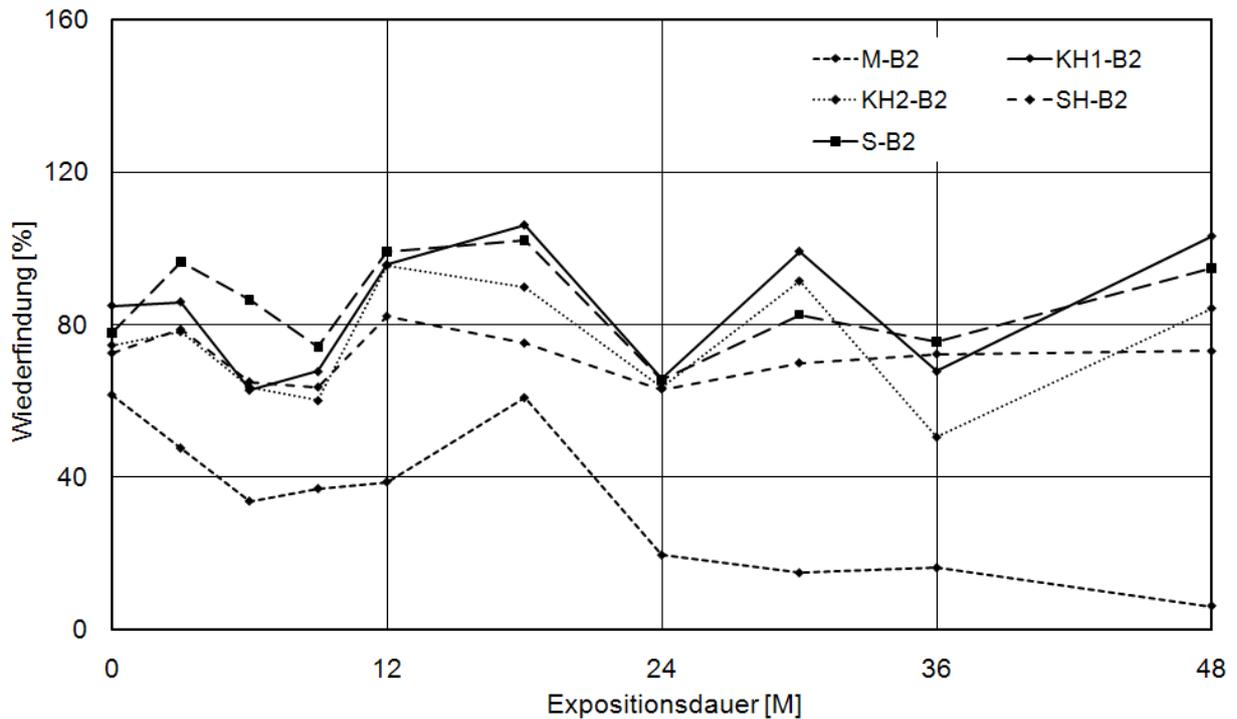


Bild 33:
Entwicklung des Carbendazim-Gehaltes in den Putzen.

Wie bei den Farben werden auch bei den Putzen (Bild 34) die größten Mengen innerhalb des ersten Halbjahres ausgewaschen. Beim Terpolymerputz KH2, dem Styrolacrylatputz KH1, dem Silikatputz S und dem Silikonharzputz SH werden dabei zwischen 2,9 % und 4,1 % der ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmenge ausgewaschen. Der mineralische Putz M zeigt mit ca. 7,5 % eine besonders hohe Auswaschung im ersten Halbjahr. In der Folgezeit kann bei dieser Variante eine deutlich stärkere Auswaschung von Carbendazim als bei den anderen Putzen beobachtet werden. Der ermittelte Summenwert beträgt dabei 9,1 %. Wie bei den Farben beschrieben, ist auch bei dieser Variante der tatsächliche Summenwert der Kurve höher als die dargestellten 9,1 %, d.h. der Fehler, der bei dieser Art der Abschätzung gemacht wird, ist bei dieser Variante am höchsten. Der dargestellte Wert kann als grobe Abschätzung angesehen werden.

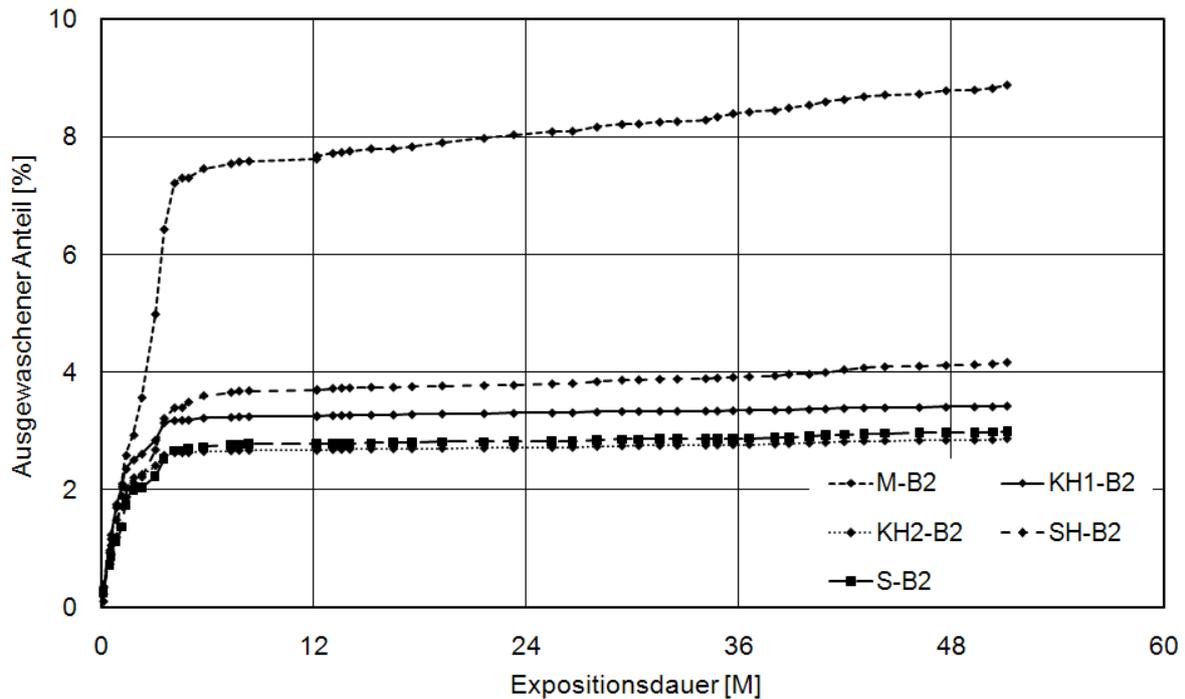


Bild 34:
Aus den Putzen ausgewaschener Anteil des eingesetzten Carbendazims, Summenkurven.

Mit Ausnahme der Variante M-B2 sind in allen untersuchten Varianten nach der vierjährigen Exposition noch hohe Gehalte an Carbendazim in den Beschichtungen nachweisbar. Im Zeitverlauf treten dabei teils starke Schwankungen auf. Als Ursache hierfür werden Migrationsvorgänge innerhalb der Beschichtung und im nicht untersuchten Armierungsmörtel angenommen (s. 4.1.5.2 Zwei- und dreidimensionale Wirkstoffverteilung). Bei Carbendazim werden die größten Wirkstoffmengen zu Beginn der Exposition aus der Beschichtung ausgewaschen. Im Gegensatz zu den anderen Bioziden ergeben sich jedoch bei einigen Varianten auch im weiteren Verlauf deutlich ansteigende Summenkurven. Wegen der stichpunktartig erfolgten Beprobung können die ermittelten Endwerte daher nur als grobe Abschätzung betrachtet werden.

4.1.3.4 DCOIT

Bereits in den unbewitterten Rückstellmustern werden in Abhängigkeit von den aufgetragenen Beschichtungen große Unterschiede der DCOIT-Gehalte (Bild 35) festgestellt. Den niedrigsten Gehalt weist die Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund M mit nur 3 % auf. Bereits nach drei Monaten Exposition ist im weiteren Zeitverlauf in dieser Variante kein DCOIT mehr nachweisbar. Im Silikonharzputz SH

liegt der Anfangswert bei 40 %, der Wirkstoffgehalt sinkt schnell weiter ab und fällt nach neun Monaten unter die Nachweisgrenze.

Die anderen untersuchten Varianten zeigen dagegen zu Beginn Gehalte, die über der eingesetzten Wirkstoffmenge lagen. Beim Terpolymerputz KH2 beträgt der Wirkstoffgehalt rechnerisch 129 %, im Styrolacrylatputz KH1 und in der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 160 % der eingesetzten Menge. Nach drei Monaten werden DCOIT-Gehalte zwischen 34 % und 55 % gemessen. Bis zur Probenahme nach zwei Jahren sinkt der Wirkstoffgehalt in allen drei Varianten auf Werte zwischen 10 % und 20 %, diese Werte verändern sich im weiteren Beobachtungszeitraum kaum. In Kenntnis dieser Entwicklungen und aufgrund unauffälliger Kurvenverläufe bei KH1-B3 und SH-B3 sind die sehr hohen Gehalte in KH1-B0-F2-B3 und KH2-B3 nach neun Monaten und bei KH1-B0-F2-B3 nach 18 Monaten als Ausreißer anzusehen.

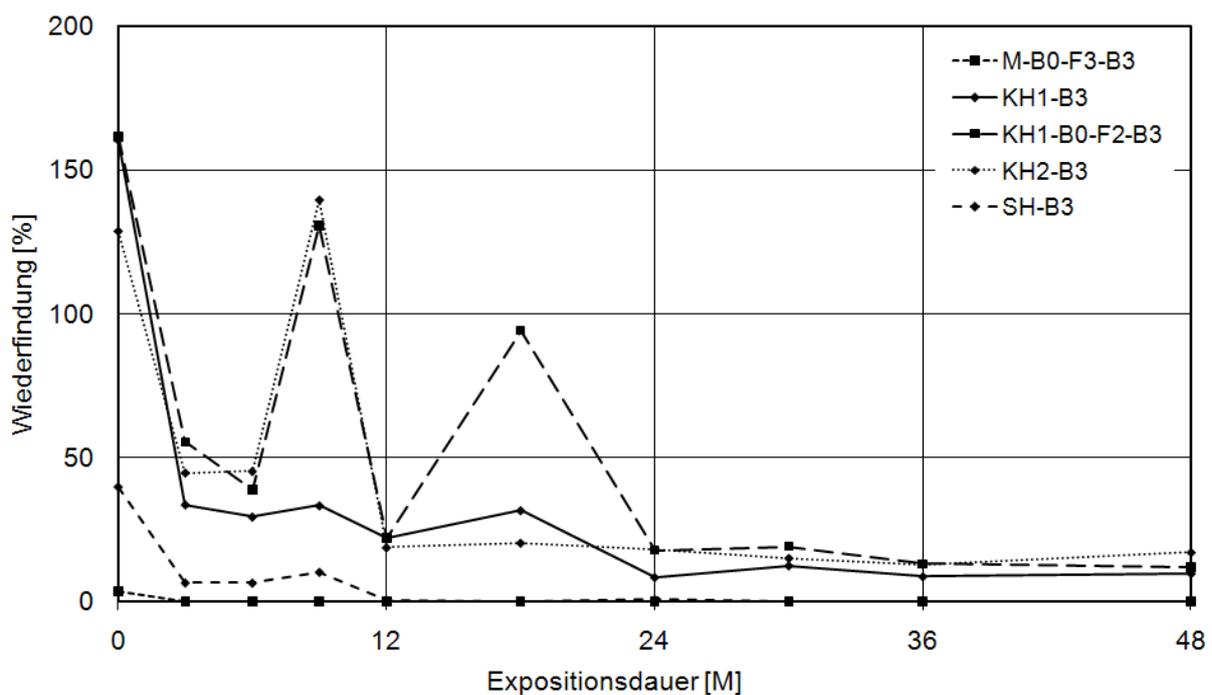


Bild 35:
Entwicklung des DCOIT-Gehaltes in den Beschichtungen.

Mit Endwerten von aufsummiert maximal 0,19 % bei KH1-B0-F2-B3 ist die Auswaschung von DCOIT mit dem Ablaufwasser äußerst gering (Bild 36). Die Auswaschung ist damit nicht der maßgeblich an der Reduktion von DCOIT in der Schicht beteiligte Mechanismus.

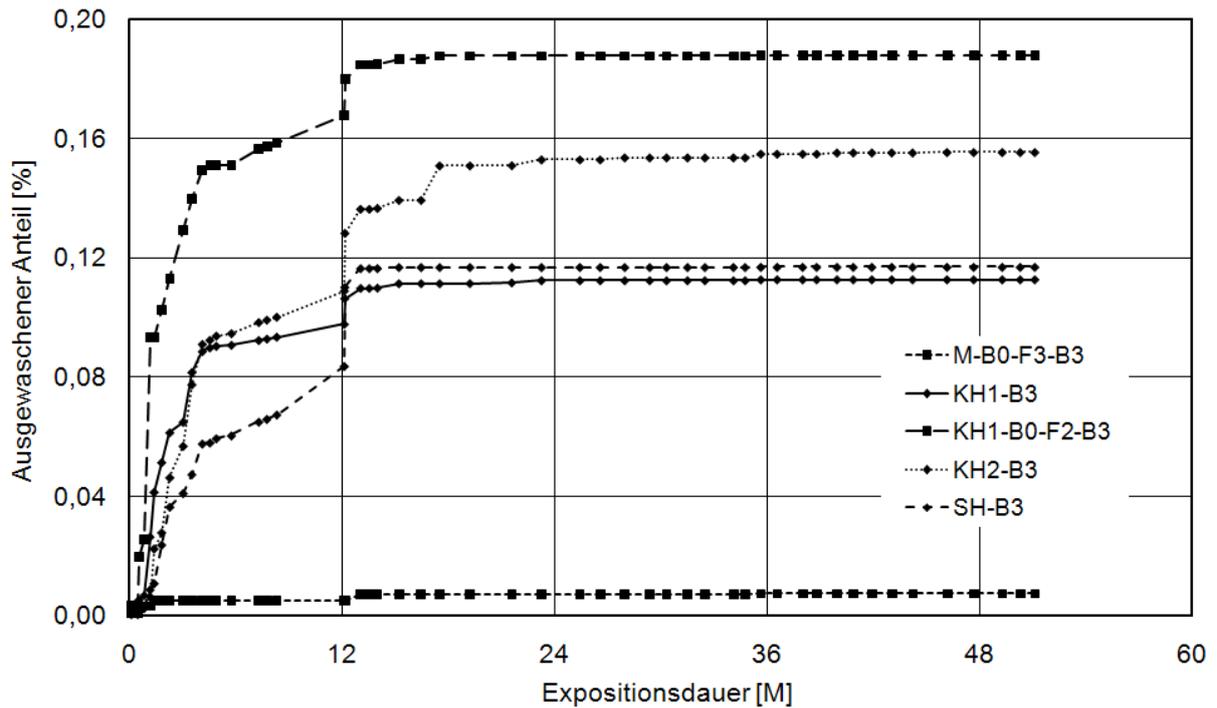


Bild 36:
Aus den Beschichtungen ausgewaschener Anteil des eingesetzten DCOITs, Summenkurven.

4.1.3.5 IPBC

Es fällt auf, dass auch bei IPBC der Wirkstoffgehalt der unbewitterten Rückstellmuster bei manchen Varianten deutlich unter 100 % beträgt (Bild 37). Im weiteren Zeitverlauf ist bei allen Varianten eine deutliche Abnahme der Wirkstoffgehalte zu beobachten. Bei der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund M kann bereits nach drei Monaten Expositionsdauer kein IPBC mehr in der Beschichtung nachgewiesen werden. Bei dem eingesetzten Silikonharzputz SH sinkt der Wirkstoffgehalt in der Beschichtung innerhalb eines Jahres auf Werte von ca. 2 %, nach zweieinhalb Jahren ist kein IPBC mehr messbar. Bei den anderen Varianten zeigt sich eine kontinuierliche Wirkstoffabnahme im Beobachtungszeitraum bis auf 20 % der eingesetzten Menge.

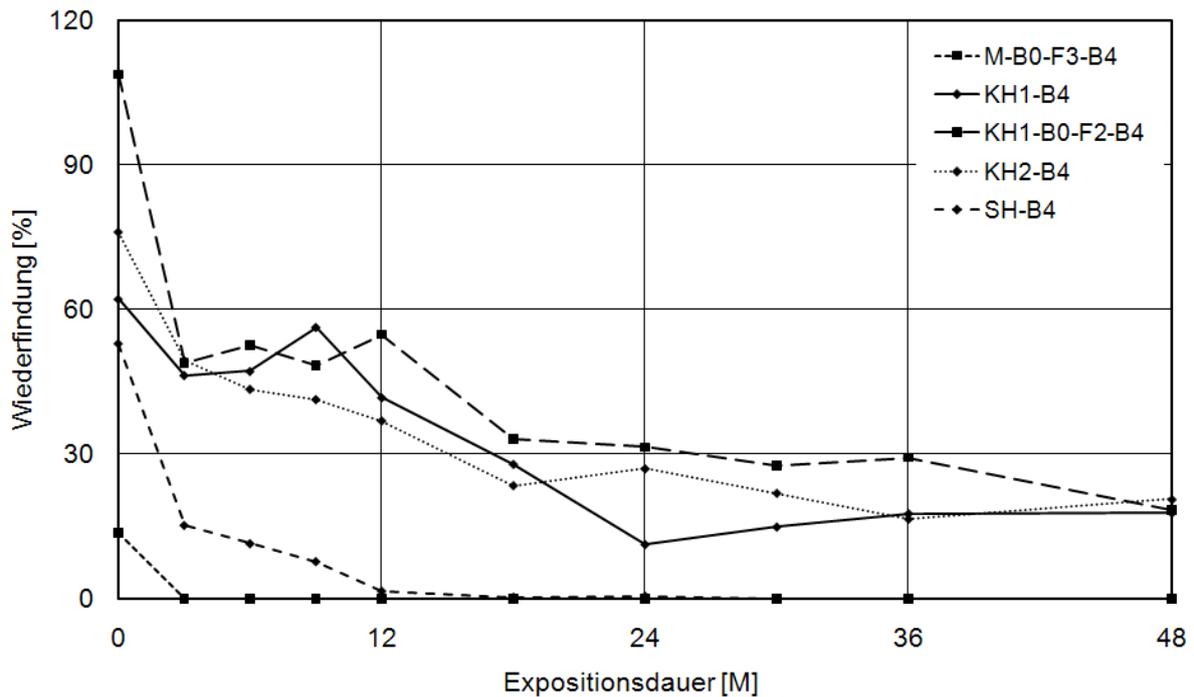


Bild 37:
Entwicklung des IPBC-Gehaltes in den Beschichtungen.

Je nach Art der Beschichtung sind bei der Auswaschung von IPBC charakteristische Verläufe zu beobachten (Bild 38). Allgemein kann festgestellt werden, dass sich nach dem ersten Expositionsjahr kaum mehr Änderungen der Auswaschungen mehr ergeben. Bei der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund wird dies bereits nach drei Monaten Expositionsdauer (Frühling und Frühsommer 2005) erreicht. Zu diesem Zeitpunkt ist auch in der Beschichtung kein IPBC mehr nachweisbar. In Summe ist bei dieser Variante der ausgewaschene Anteil mit 13,3 % der eingesetzten Wirkstoffmenge am größten. Bei der Silikonharzbeschichtung SH erreicht der insgesamt ausgewaschene Anteil 8,5 %, auch hier ist eine Korrelation zum Gehalt in der Beschichtung möglich.

Obwohl bei den restlichen Varianten auch nach dem ersten Expositionsjahr noch signifikante Wirkstoffgehalte in der Beschichtung nachgewiesen werden können, sind die ab diesem Zeitpunkt ausgewaschenen Wirkstoffmengen nur noch sehr gering und haben kaum Einfluss auf die Gesamtmenge. Bei dem verwendeten Styrolacrylatputz KH1 beträgt die Auswaschung 3,6 %, beim Terpolymerputz KH2 2,2 %. Aus der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 werden mit dem Regenwasser 6,5 % des Wirkstoffes ausgewaschen.

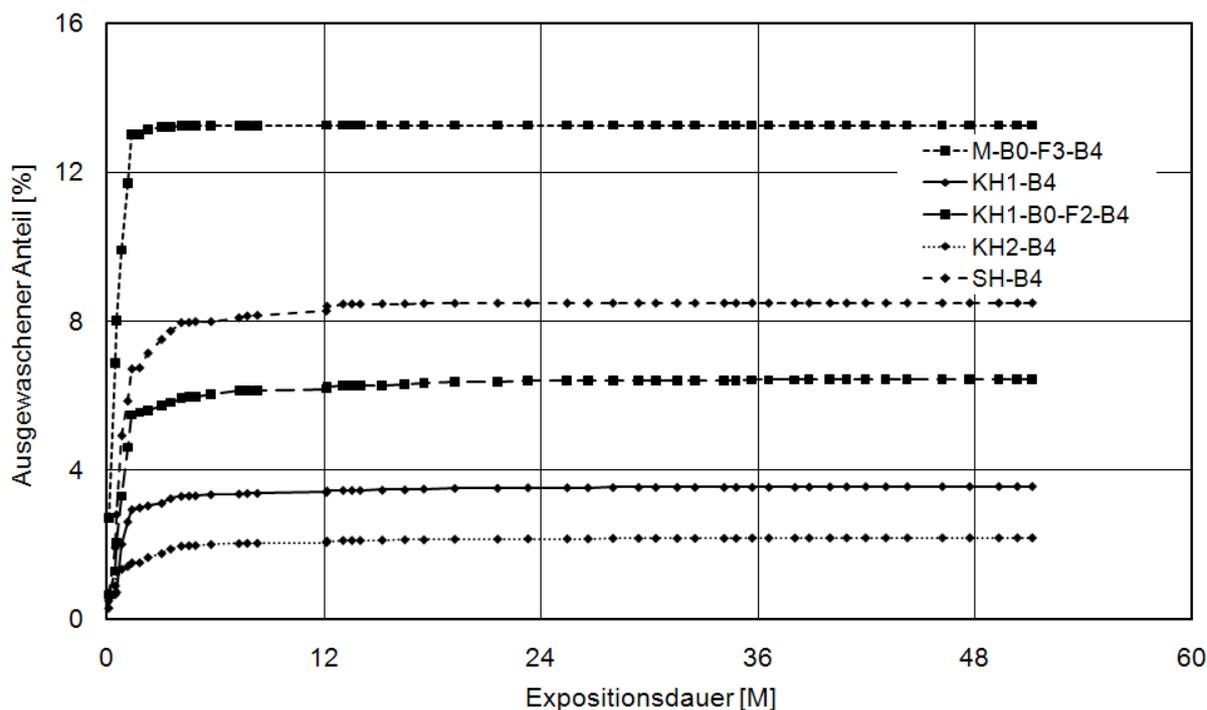


Bild 38:
Aus den Beschichtungen ausgewaschener Anteil des eingesetzten IPBCs, Summenkurven.

4.1.3.6 Zink-Pyrithion

Bei den Varianten mit dem Wirkstoffgemisch B5 werden die Beschichtungen auch auf ihren Zink-Pyrithion-Gehalt hin untersucht (Bild 39). Der aufgetragene Ausgangswert ist ein Mittelwert aus zwei untersuchten Bereichen eines unbewitterten Rückstellmusters, alle weiteren Messpunkte sind Werte aus Einzelmessungen. Bei der Analyse der unbewitterten Rückstellmuster ergeben sich bei allen untersuchten Varianten außer bei Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund M deutlich erhöhte Zink-Pyrithion-Gehalte. Bei den exponierten Prüfkörpern zeigt sich dagegen bereits nach drei Monaten eine massive Abnahme der Wirkstoffgehalte auf Werte unter 10 %. Nach neun Monaten unter realen Klimabedingungen ist in vier der fünf untersuchten Varianten kein Zink-Pyrithion mehr nachweisbar. Im Terpolymerputz erfolgt die Wirkstoffabnahme dagegen vergleichsweise langsam, nach drei Monaten liegt der Gehalt noch bei 37 % der eingesetzten Menge, und erst nach 18 Monaten (Gehalt 9 %) sinkt der Wirkstoffgehalt unter die Nachweisgrenze.

Die Bestimmung von Zink-Pyrithion in Wasser zur Ermittlung der Auswaschung ist prinzipiell möglich. Für Matrix-belastete Wässer unter Einstrahlung von Sonnenlicht

werden in der Literatur je nach Umgebungsbedingungen Halbwertszeiten von Zink-Pyrithion zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden angegeben [Neihof 1979], [Thomas 1999], [Dahlöf 2005]. Aus diesem Grund wurde der Gehalt an Zink-Pyrithion in den Ablaufwässern nicht bestimmt.

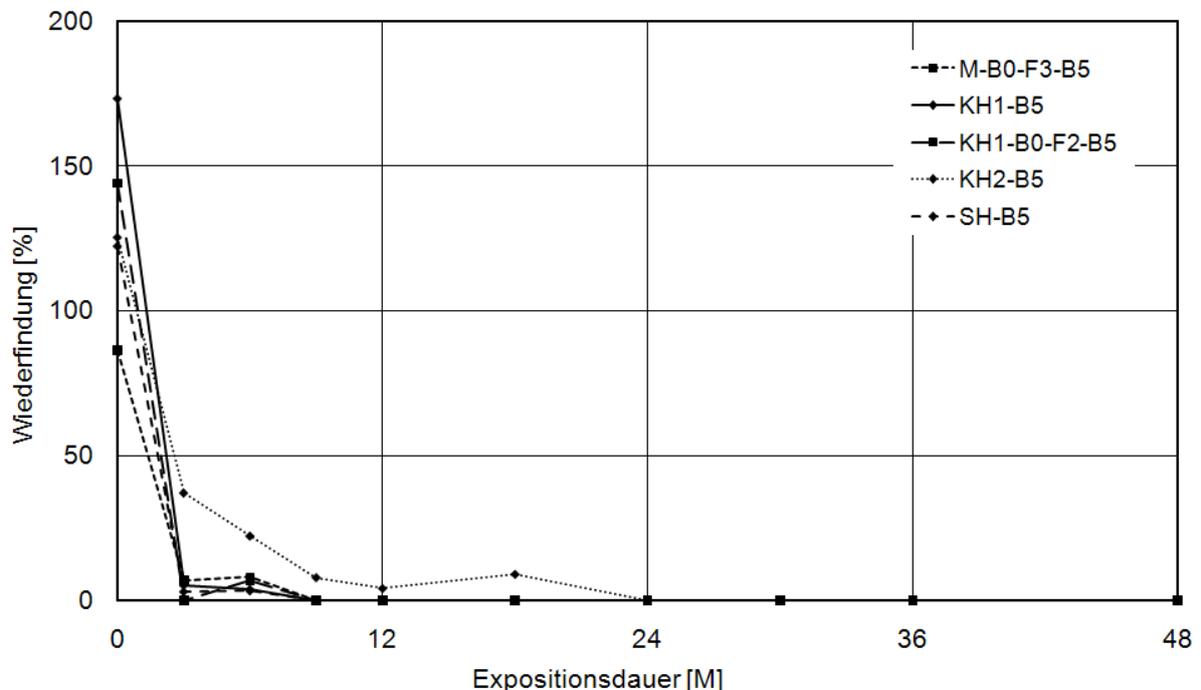


Bild 39: Entwicklung des Zink-Pyrithion-Gehaltes in den Beschichtungen.

4.1.3.7 Entwicklung der Wirkstoffmengen in den Beschichtungen

Nach einer Expositionsdauer von vier Jahren haben die Wirkstoff-Gehalte der Beschichtungen generell deutlich abgenommen. Eine Ausnahme stellt Carbendazim dar (Tabelle 13). Abgesehen vom mineralischen Putz M mit nur noch 6 % Gehalt werden in den anderen Beschichtungen noch sehr hohe Gehalte gefunden. Eine besonders langsame Abnahme der Wirkstoffgehalte wird beim Styrolacrylatputz KH1, dem Terpolymerputz KH2 und der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 beobachtet. Der Wirkstoff OIT ist nach vier Jahren nur noch in diesen Varianten nachweisbar. Im Silikonharzputz SH werden zu diesem Zeitpunkt nur noch Carbendazim und Terbutryn gefunden, ebenso bei der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M. Bei den restlichen Beschichtungen wird jeweils nur eine mit dem Carbendazim-haltigen Biozidgemisch B2 ausgerüstete Variante untersucht. Im Silikatputz S und in der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 werden neben Carbendazim mit 22 %

bzw. 38 % noch deutliche Mengen Terbutryn gefunden. Im mineralischen Putz M und der Dispersionssilikatfarbe F1 auf mineralischen Putz ist nach vier Jahren dagegen nur noch Carbendazim nachweisbar, in letzterer Variante noch mit 83 % der ursprünglich eingesetzten Menge.

Tabelle 13:
Wirkstoffgehalte in der Beschichtung nach vier Jahren Exposition, Mittelwerte bei Terbutryn und OIT (bzgl. Ausgangskonzentration).

Beschichtung	Carbendazim [%]	DCOIT [%]	IPBC [%]	Zink- Pyrithion [%]	Terbutryn [%]	OIT [%]
M-B2	6				0	0
M-B0-F1-B2	83				0	0
M-B0-F2-B2	112				38	0
M-B0-F3-B2, 3, 4, 5	57	0	0	0	2	0
KH1-B2, 3, 4, 5	103	10	18	0	50	8,5
KH1-B0-F2-B2, 3, 4, 5	114	12	18	0	42	14
KH2-B2, 3, 4, 5	84	17	21	0	36	6
SH-B2, 3, 4, 5	73	0	0	0	4	0
S-B2	95				22	0

4.1.3.8 Auswaschung durch Schlagregen

Die geringsten Auswaschungen werden für DCOIT gefunden (Tabelle 14). Die maximal ausgewaschene Gesamtmenge beträgt beim Terpolymerputz KH2 nur 0,2 % der eingesetzten Wirkstoffmenge. Beim IPBC liegen die Auswaschungen nach vier Jahren zwischen 2,2 % beim Terpolymerputz KH2 und 13,3 % bei der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M. Bei Carbendazim werden Auswaschungen zwischen 2,9 % (Styrolacrylatputz KH1 und Terpolymerputz KH2) bzw. 3,0 % (Silikonharzputz SH) und maximal 8,9 % aus der mineralischen Variante M-B2 ermittelt. Die niedrigsten Auswaschungen von Terbutryn ergeben sich mit 1,9 % beim Styrolacrylatputz KH1. Aus der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M werden maximal 8,9 % ausgewaschen. Die niedrigste OIT-Auswaschung wird mit 0,8 % im Ablaufwasser der mineralischen Variante M-B2 errechnet, das Maximum findet sich mit 8,5 % bei der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1.

Tabelle 14:

Auswaschung nach vier Jahren Exposition, Mittelwerte bei Terbutryn und OIT (bzgl. eingesetzter Wirkstoffmenge).

Beschichtung	Carbendazim [%]	DCOIT [%]	IPBC [%]	Terbutryn [%]	OIT [%]
M-B2	8,9			5,4	0,8
M-B0-F1-B2	4,3			4,7	4,8
M-B0-F2-B2	3,4			2,2	3,7
M-B0-F3-B2, 3, 4	7,3	0,01	13,3	8,9	5,0
KH1-B2, 3, 4	2,9	0,11	3,6	1,9	4,0
KH1-B0-F2-B2, 3, 4	5,1	0,19	6,5	2,9	8,5
KH2-B2, 3, 4	2,9	0,2	2,2	2,8	4,0
SH-B2, 3, 4	4,2	0,12	8,5	4,7	3,6
S-B2	3,0			3,7	2,7

Bei einzelnen Regenereignissen werden die eingesetzten Wirkstoffe unterschiedlich stark ausgewaschen (Tabelle 15). Die verschiedenen Beschichtungstypen werden bei der Zusammenstellung der Werte nicht berücksichtigt. Es wird deutlich, dass bei einem singulären Schlagregenereignis die Auswaschung großer Wirkstoffmengen möglich ist. Im Falle des Wirkstoffes OIT können im Ablaufwasser eines Prüfkörpers 7,2 % der ursprünglich eingesetzten Menge an OIT nachgewiesen werden. Für IPBC wird 4,2 % gefunden, bei Carbendazim und Terbutryn werden 2,0 % bzw. 1,7 % erreicht. Dagegen werden bei DCOIT nur sehr geringe Mengen von maximal 0,2 % im Ablaufwasser festgestellt.

Tabelle 15:
Maximale Auswaschung bei einem Einzelregenereignis im ersten Bewitterungshalbjahr, unabhängig von der Beschichtung.

Regenereignis	Auswaschung pro Regenereignis in [%] der eingesetzten Wirkstoffmenge				
	Carbendazim	DCOIT	IPBC	Terbutryn	OIT
19.03.2005	1,1	0,0	2,7	0,8	3,0
29.03.2005	2,0	0,0	4,2	1,2	7,2
31.03.2005	0,4	0,0	1,1	0,6	1,3
09.04.2005	0,6	0,0	2,1	1,3	2,5
19.04.2005	1,2	0,1	1,8	1,5	1,5
26.04.2005	0,5	0,1	1,3	1,7	1,6
09.05.2005	0,3	0,1	0,1	1,2	0,4
23.05.2005	0,6	0,1	0,4	1,4	0,1
15.06.2005	1,4	0,1	0,4	1,6	0,2
01.07.2005	1,4	0,1	0,4	0,9	0,2
19.07.2005	0,8	0,1	0,2	0,4	0,1
01.08.2005	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
22.08.2005	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
17.09.2005	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1

Die maximal gemessenen Wirkstoffkonzentrationen im Ablaufwasser bei einem Einzelregenereignis weisen eine erhebliche Spannweite (Tabelle 16) auf. Die Zusammenstellung der Werte erfolgt auch hier unabhängig von der Beschichtung.

Bei der ersten Probenahme nach Beginn der Exposition werden bei allen Wirkstoffen die höchsten Konzentrationen im Ablaufwasser nachgewiesen. Das Ablaufwasser eines Prüfkörpers weist dabei eine IPBC-Konzentration von 18,6 mg/L bei einem Volumen von 540 mL auf. Die maximal ermittelte OIT-Konzentration beträgt 8,1 mg/L, bei Terbutryn und Carbendazim werden 5,8 mg/L bzw. 4,2 mg/L gefunden. Die DCOIT-Konzentration überschreitet dagegen nie den Wert von 0,19 mg/L.

Auch anhand der Konzentrationen wird deutlich, dass für die ausgetragenen Wirkstoffmengen das erste Bewitterungshalbjahr ausschlaggebend ist. Lediglich bei Carbendazim werden nach dreimonatiger Expositionsdauer mit 4,0 mg/L punktuell ähnliche Konzentrationen wie zu Beginn gemessen. Nach einem halben Jahr Exposition liegen bei allen Beschichtungstypen die Wirkstoffkonzentrationen im Ablaufwasser unter bzw. bei maximal 0,6 mg/L.

Tabelle 16:

Maximal gemessene Wirkstoffkonzentrationen im Ablaufwasser bei einem Einzelregenereignis im ersten Bewitterungshalbjahr, unabhängig von der Beschichtung.

Regenereignis	Carbendazim [mg/L]	DCOIT [mg/L]	IPBC [mg/L]	Terbutryn [mg/L]	OIT [mg/L]
19.03.2005	4,2	0,19	18,6	5,8	8,1
29.03.2005	2,9	0,0	9,6	2,6	5,3
31.03.2005	2,3	0,03	10,2	2,4	3,4
09.04.2005	1,1	0,04	4,8	1,8	2,3
19.04.2005	1,6	0,13	4,4	2,0	1,0
26.04.2005	1,1	0,05	1,9	1,7	0,8
09.05.2005	1,0	0,05	0,2	1,4	0,5
23.05.2005	1,8	0,08	1,2	1,8	0,2
15.06.2005	4,0	0,04	1,5	1,9	0,4
01.07.2005	4,0	0,09	1,6	1,6	0,3
19.07.2005	2,2	0,06	0,9	1,1	0,1
01.08.2005	1,5	0,04	0,2	0,5	0,1
22.08.2005	1,0	0,03	0,5	0,5	0,04
17.09.2005	0,5	0,01	0,6	0,4	0,2

4.1.4 Bilanzierung

Im Rahmen der Arbeit wurden die Wirkstoffkonzentrationen in den Beschichtungen und den zugehörigen Ablaufwässern bestimmt. Bezieht man die ausgewaschenen Wirkstoffmengen auf die ursprünglich eingesetzten, kann eine grobe Abschätzung im Sinne einer Bilanzierung vorgenommen werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass außer der Auswaschung von Wirkstoffen durch Regen noch weitere Faktoren zur Reduktion der Wirkstoffkonzentrationen in den Oberflächenbeschichtungen beitragen, die während der Arbeit nicht erfasst wurden. Zu nennen ist hier die Dampfdruck- und Temperatur-bedingte Sublimation von Wirkstoffen aus der Beschichtung in die Umgebungsluft. In den komplexen Matrices ist zudem die Bildung von (möglicherweise potenten) Abbauprodukten nicht auszuschließen. Auch ist eine zeitweise Reduktion der Konzentrationen der Oberflächenbeschichtungen durch Migration von Wirkstoffen in den Untergrund wahrscheinlich. Durch Subtraktion der Wirkstoffmengen in den Beschichtungen und der ausgewaschenen Mengen von den ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmengen kann die Größenordnung der Summe dieser Einflüsse abgeschätzt werden („Bilanzlücke“). Bei der Darstellung der zeitlichen

Entwicklung verhalten sich die Graphen aufgrund der Berechnung quasi invers zu den oben dargestellten Gehalten in den Beschichtungen.

4.1.4.1 Terbutryn

Bei Terbutryn ergeben sich in den untersuchten Farben nach vier Jahren Exposition Anteile zwischen 53 % (Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1) und 95 % (Dispersionssilikatfarbe F1 auf mineralischem Putz M) des Wirkstoffs, dessen Verbleib nicht durch Auswaschung erklärbar ist (Bild 40). Die von den unterschiedlichen Beschichtungstypen abhängige zeitliche Entwicklung der Wirkstoffgehalte in den Beschichtungen spiegelt sich in der Entwicklung der offen verbleibenden Anteile wieder. Komplementär zu den in den unbewitterten Rückstellmustern gefundenen, über den berechneten Erwartungswerten liegenden Wirkstoffkonzentrationen, ergeben sich bei bestimmten Varianten rechnerisch negative Zahlenwerte für den offenen Wirkstoffverbleib (besonders Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1).

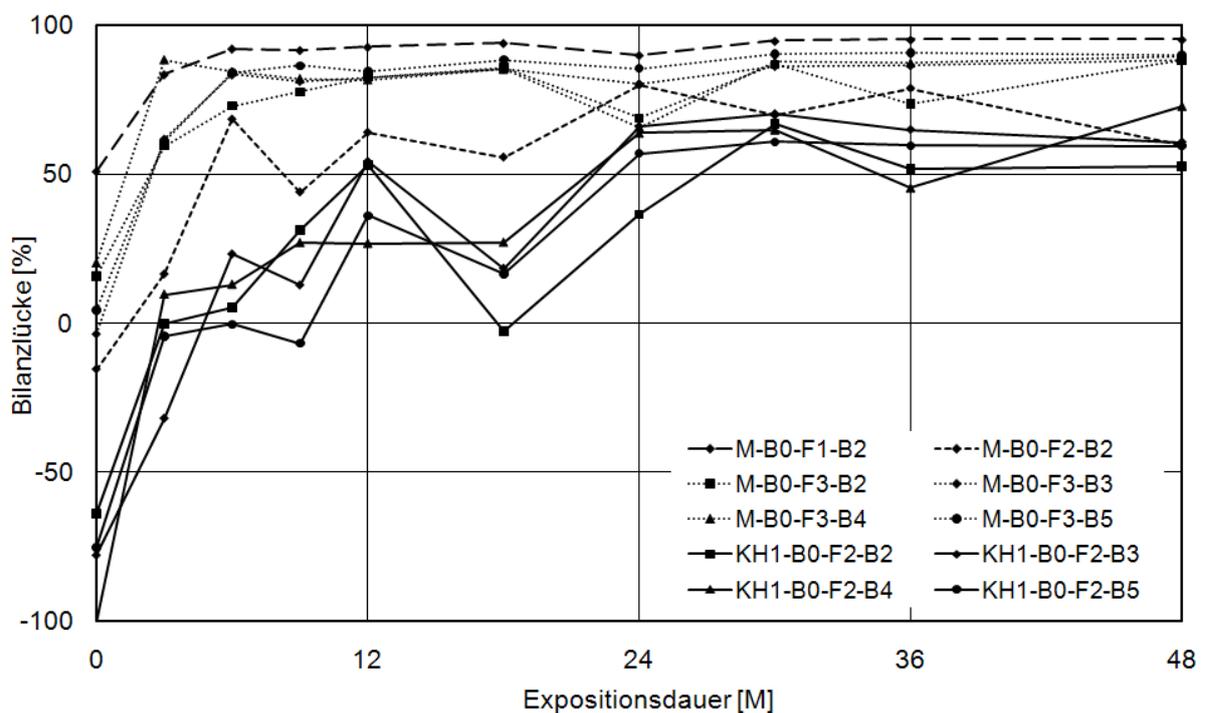


Bild 40:
Anteil der in den Farben eingesetzten Wirkstoffmenge (Terbutryn), der nicht im Wasser und in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

Aus dem gleichen Grund finden sich auch bei den Putzen negative Zahlenwerte zum Zeitpunkt $t = 0$, sowie beim Styrolacrylatputz KH1 auch nach 3 und 18 Monaten (Bild 41). Nach vier Jahren bleibt für KH1 der Verbleib von 44 % bis 53 % des eingesetz-

ten Wirkstoffes offen. Beim Terpolymerputz KH2 werden Anteile zwischen 52 % und 79 % erreicht. In diesem Bereich liegt auch der Silikatputz S mit 74 %. Für den Silikonharzputz SH und den mineralischen Putz M errechnet sich ein Anteil von 94 %.

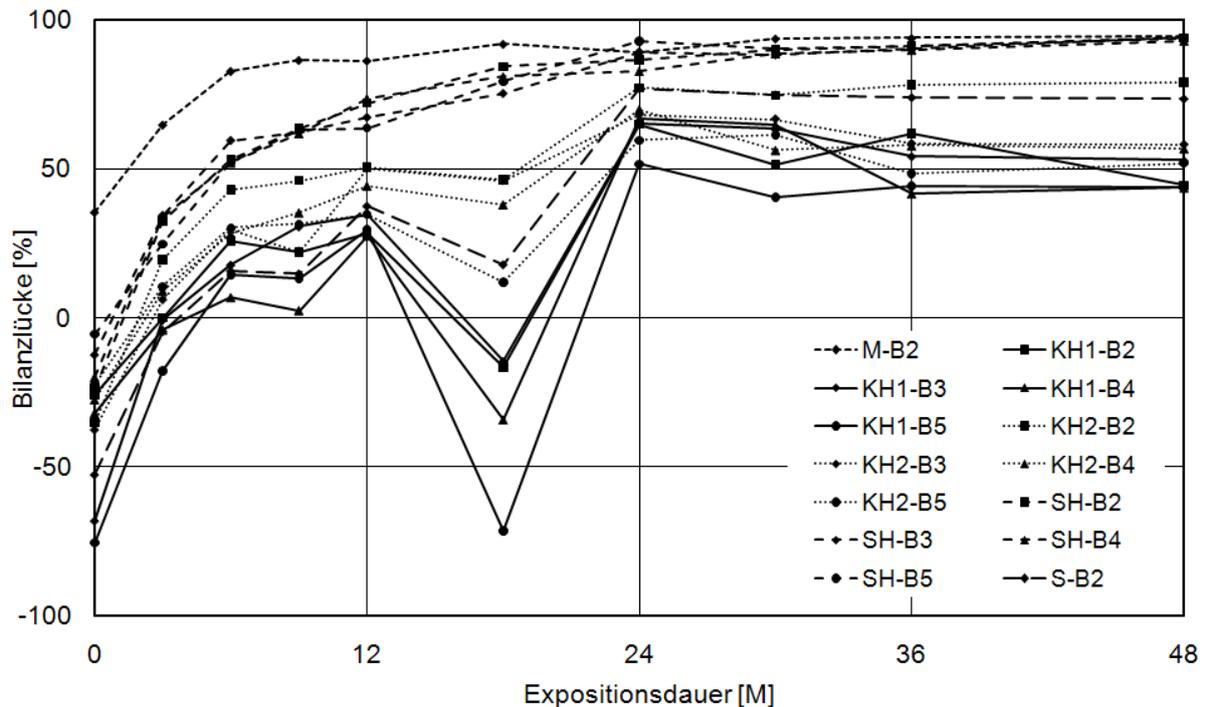


Bild 41: Anteil der in den Putzen eingesetzten Wirkstoffmenge (Terbutryn), der weder im Wasser noch in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

4.1.4.2 OIT

Der Einfluss der Beschichtungen wird auch beim OIT deutlich. Aus den zugrunde liegenden Daten ergibt sich für alle drei untersuchten Farben, aufgetragen auf mineralischem Putz M, bereits nach drei Monaten Exposition ein offener Verbleib von 94 % bis 96 % der eingesetzten Wirkstoffmenge (Bild 42). Für die Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz werden nach vier Jahren Anteile zwischen 79 % und 89 % erreicht.

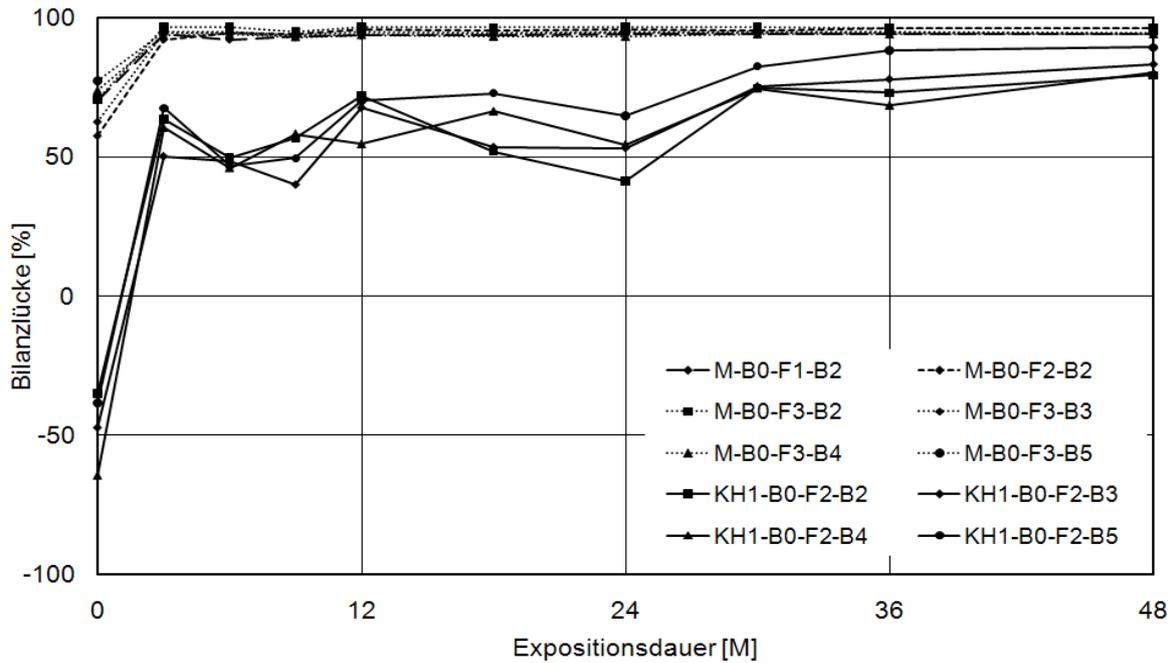


Bild 42:
Anteil der in den Farben eingesetzten Wirkstoffmenge (OIT), der weder im Wasser noch in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

Bei den Putzen ist nach vier Jahren der Verbleib von mindestens 87 % der eingesetzten OIT-Menge offen (Styrolacrylatputz KH1 mit Wirkstoffgemisch B3), bei allen anderen Varianten liegen die errechneten Werte darüber und erreichten bis zu 99 % in der Variante M-B2 (Bild 43).

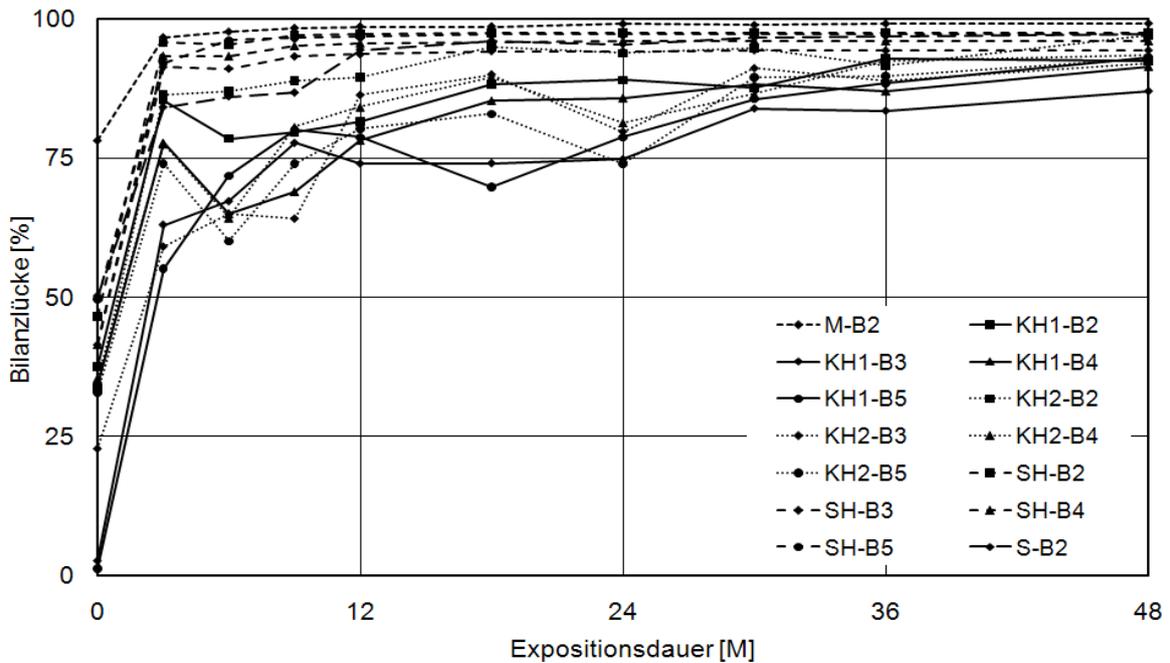


Bild 43:
Anteil der in den Putzen eingesetzten Wirkstoffmenge (OIT), der weder im Wasser noch in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

4.1.4.3 Carbendazim

Für den Wirkstoff Carbendazim werden während der gesamten Projektlaufzeit hohe Wirkstoffkonzentrationen in den Beschichtungen gefunden. Die ermittelten Werte liegen dabei teilweise über den errechneten Erwartungswerten (s. oben). Aus diesem Grund ergeben sich, besonders bei der Dispersionssilikatfarbe F1 auf mineralischem Untergrund M und bei der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 rechnerisch negative Zahlenwerte für den offenen Wirkstoffverbleib (Bild 44).

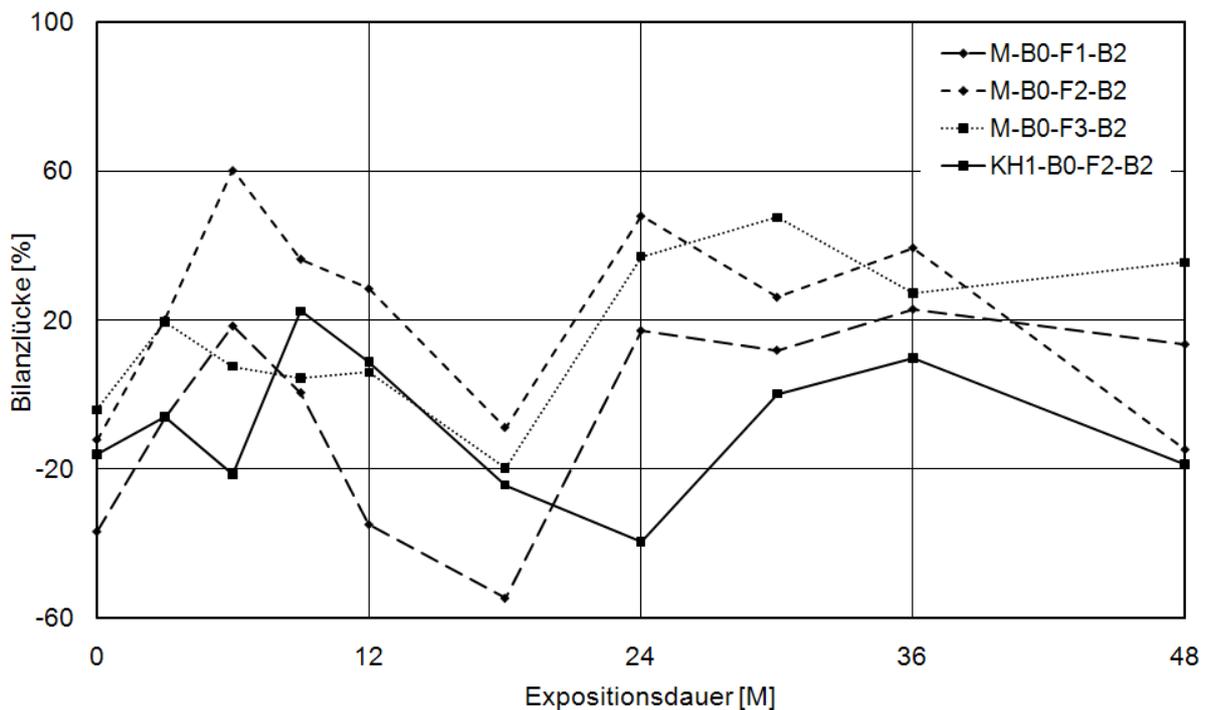


Bild 44:
Anteil der in den Farben eingesetzten Wirkstoffmenge (Carbendazim), der weder im Wasser noch in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

Auch die untersuchten Putze weisen im gesamten Projektverlauf hohe Carbendazim-Gehalte auf. Die stärkste Abnahme der Wirkstoffkonzentration in der Beschichtung sowie die höchste Auswaschung zeigt der mineralische Putz der Variante M-B2 (Bild 45). Nach vier Jahren ist bei dieser Variante der Verbleib von 85 % der eingesetzten Wirkstoffmenge offen. Bei den anderen Putzen ergeben sich nach Abzug der Gehalte in den Beschichtungen und der Auswaschungen von der eingesetzten Wirkstoffmenge Differenzen von 23 % (Silikonharzputz SH) bis zu -6 % (Styrolacrylatputz KH1).

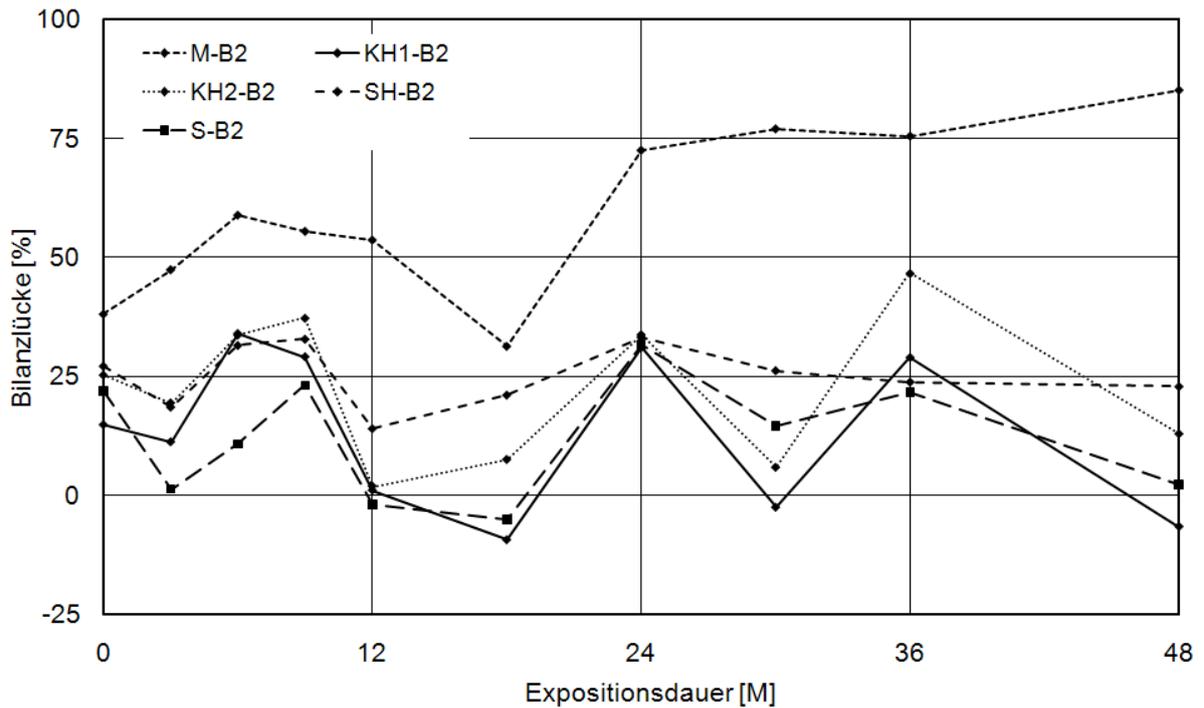


Bild 45:
Anteil der in den Putzen eingesetzten Wirkstoffmenge (Carbendazim), der weder im Wasser noch in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

4.1.4.4 DCOIT

Wie oben beschrieben, deuten die für den Wirkstoff DCOIT ermittelten Auswaschungen darauf hin, dass die Auswaschung nicht der maßgebliche Faktor für die Reduzierung des Wirkstoffgehaltes in der Beschichtung ist. Nach vier Jahren Exposition sind nur noch geringe Wirkstoffmengen in den Beschichtungen nachweisbar. Der Verbleib von bis zu 100 % der ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmenge (in Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M und im Silikonharzputz SH) ist daher offen (Bild 46). Im Styrolacrylatputz KH1 und in der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 ist der Verbleib von 90 % bzw. 88 % des Wirkstoffs offen, im Terpolymerputz erreicht der Anteil 83 %.

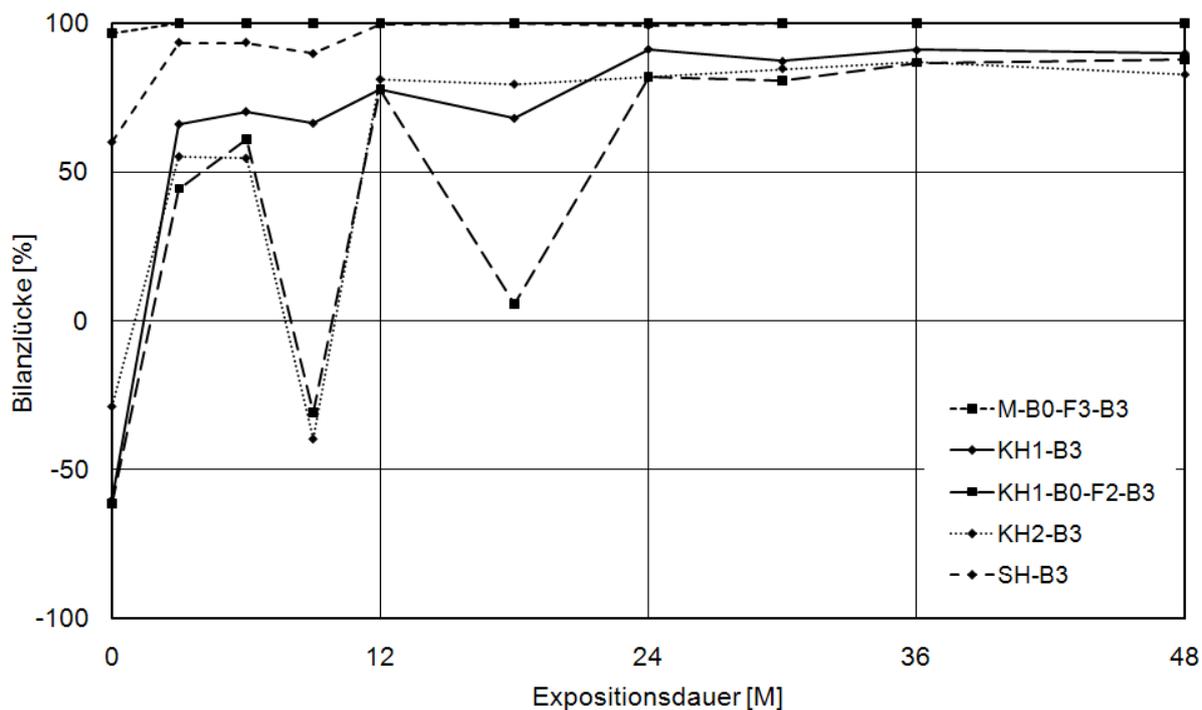


Bild 46:
Anteil der eingesetzten Wirkstoffmenge (DCOIT), der weder im Wasser noch in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

4.1.4.5 IPBC

Entsprechend dem Absinken der in den Beschichtungen gefundenen Wirkstoffgehalte steigt der Anteil des eingesetzten Wirkstoffes, dessen Verbleib offen ist. In der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M und im Silikonharzputz SH werden mit 87 % und 92 % die höchsten Anteile erreicht (Bild 47). Im Styrolacrylatputz KH1 und in der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 bleibt der Verbleib von 79 bzw. 75 % des Wirkstoffs offen, im Terpolymerputz erreichte der Anteil 77 %.

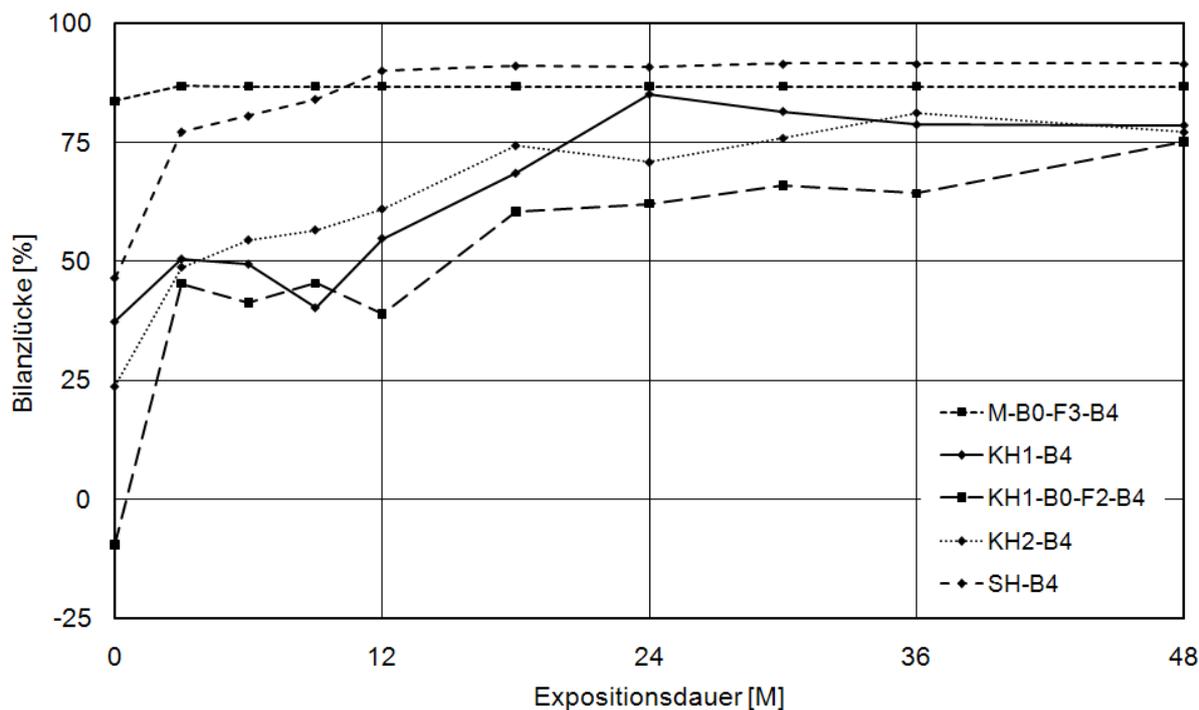


Bild 47:
Anteil der eingesetzten Wirkstoffmenge (IPBC), der weder im Wasser noch in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

4.1.4.6 Zink-Pyrithion

Eine Abschätzung zur Bilanzierung bei Zink-Pyrithion kann nicht vorgenommen werden, da, wie oben beschrieben, die Auswaschung aus den Beschichtungen nicht bestimmt wurde.

4.1.4.7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass eine teilweise große Differenz zwischen eingesetzter und der in Beschichtung und Wasser gefundenen Wirkstoffmenge besteht („Bilanzlücke“). Die Abnahme der Wirkstoffkonzentrationen in den Beschichtungen ist nicht allein durch die Auswaschung der Wirkstoffe mit dem ablaufenden Regenwasser erklärbar. Auch andere Austragswege oder die Umwandlung in Transformationsprodukte sind von Bedeutung. Am stärksten betroffen ist der Wirkstoff OIT in allen untersuchten Putzen und Farben (Tabelle 17). Auch bei dem strukturell nur leicht verschiedenen Wirkstoff DCOIT bleiben mit Prozentsätzen ≥ 83 % große Bilanzlücken, besonders in der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M und im Silikonharzputz SH (beide 100 %). Die gleichen Beschichtungen weisen auch beim

IPBC mit 87 % und 93 % die höchsten Bilanzlücken auf, bei den anderen Beschichtungen liegen diese zwischen 75 % und 79 %. Auch beim Terbutryn sind bei der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M und im Silikonharzputz SH (89 % bzw. 94 %) der Verbleib von großen Anteilen der eingesetzten Wirkstoffmenge offen, zusätzlich weisen die mineralische Variante M-B2 und die Dispersionssilikatfarbe F1 auf mineralischem Putz M hohe Werte auf (94 % und 95 %). In der Dispersionsfarbe F2 ist dagegen auf beiden Untergründen M und KH1 der Verbleib von 60 % bzw. 62 % der eingesetzten Wirkstoffmenge unklar, beim Styrolacrylatputz KH1 46 % und beim Terpolymerputz KH2 61 %. Für den Wirkstoff Carbendazim ist beim mineralischen Putz M der Einfluss der zusätzlichen Austrags- und Abbaumechanismen mit 85 % am höchsten.

Tabelle 17:

Anteile der in den Beschichtungen eingesetzten Wirkstoffe, deren Verbleib nach vier Jahren Bewitterungsdauer offen ist, Mittelwerte bei Terbutryn und OIT (bzgl. Ausgangskonzentration).

Beschichtung	Carbendazim [%]	DCOIT [%]	IPBC [%]	Terbutryn [%]	OIT [%]
M-B2	85			94	99
M-B0-F1-B2	13			95	94
M-B0-F2-B2	-15			60	96
M-B0-F3-B2, 3, 4	35	100	87	89	95
KH1-B2, 3, 4	-6	90	79	46	91
KH1-B0-F2-B2, 3, 4	-19	88	75	62	83
KH2-B2, 3, 4	13	83	77	61	93
SH-B2, 3, 4	23	100	93	94	96
S-B2	2			74	97

4.1.5 Wirkstoffverteilung innerhalb der Beschichtungen

Wie oben dargestellt, werden bei allen Wirkstoffen außer Carbendazim und IPBC bei der Analyse der unbewitterten Rückstellmuster besonders im Styrolacrylatputz KH1, im Terpolymerputz KH2 und in der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 Wirkstoffgehalte gefunden, die mit Zahlenwerten >120 % deutlich über den errechneten Erwartungswerten liegen. Zusätzlich sind bei den Wirkstoffgehalten in den Beschichtungen während des Projektverlaufs teilweise starke Schwankungen zu erkennen. Besonders deutlich wird dies beim Styrolacrylatputz KH1, dem Terpolymerputz KH2 und der Dispersionfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 für die Wirkstoffe

Terbutryn und DCOIT. Bei Carbendazim werden die Schwankungen bei allen untersuchten Beschichtungen festgestellt.

Über die Zeit ansteigende Wirkstoffgehalte sind durch Anreicherung von Wirkstoffen an bestimmten Stellen der Beschichtungen erklärbar. Aus diesem Grund wurden nach anfänglicher Beprobung von nur einer separaten Stelle der Prüfkörperoberfläche die Probenahme auf drei in einer Vertikalen liegenden Stellen ausgedehnt (Bild 48). Eine rückwirkende Analyse der Prüfkörper, die nach 3, 6, und 9 Monaten Exposition abgenommen wurden, war nicht möglich, ebenso wenig die räumliche Zuordnung der von diesen Prüfkörpern gewonnenen Proben.

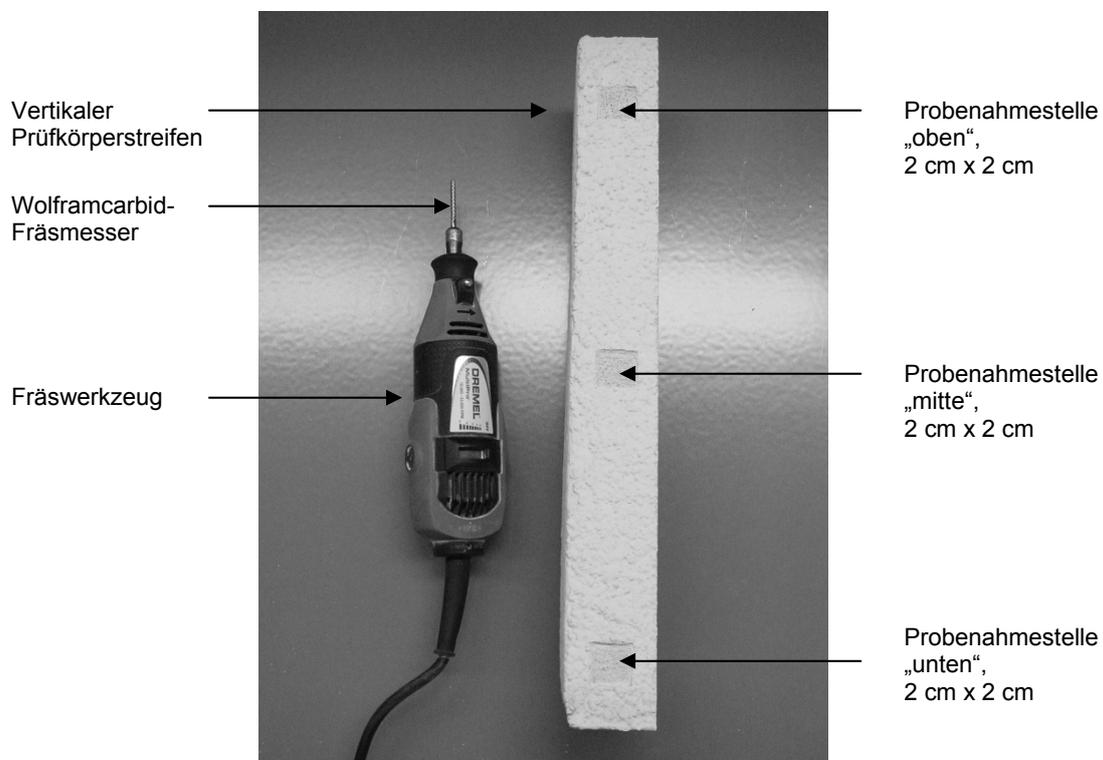


Bild 48:
Beprobung der Prüfkörperoberfläche auf drei in einer Vertikalen verteilten Stellen.

Folgende Faktoren sind für die Verteilung der Wirkstoffe in den Beschichtungen ausschlaggebend:

- Herstellung der Beschichtungen: Eine homogene Verteilung der Wirkstoffe in den nassen Beschichtungen ist von großer Bedeutung, ebenso das gleichmäßige Auftragen der Materialien auf die einzelnen Prüfkörper. Neben der Verteilung der Wirkstoffe wirken sich Ungenauigkeiten hierbei auch auf die der Auswertung zugrundeliegenden Berechnungen aus.

- Exponierung und lokale Klimabedingungen: Im Freiland wirken klimatische Ereignisse auf den dreidimensionalen Feuchtehaushalt der Beschichtungen ein. Die Trocknung schreitet nach Regenereignissen vom Prüfkörpertrand zur Mitte hin fort, je nach Luftfeuchte und Temperatur mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.
- Probenahme: Bedingt durch den Probenahmeplan wurde zu jedem Probenahmezeitpunkt im Projekt ein Drittel eines Prüfkörpers abgenommen und zur Analytik verwandt, d. h. das Fläche/Kante-Verhältnis des im Freiland verbleibenden Prüfkörpers ändert sich und die Prüfkörpermitte wird mit Einfluss auf das Trocknungsverhalten der Beschichtung verschoben.
- Physiko-chemische Eigenschaften von Matrix und biozidem Wirkstoff: Wie oben beschrieben, treten Schwankungen der Wirkstoffgehalte besonders bei bestimmten Beschichtungen auf.

4.1.5.1 Eindimensionale Anreicherung von Wirkstoffen

Um Hinweise auf eine mögliche Anreicherung von Wirkstoffen an bestimmten Stellen der Prüfkörper-Oberflächen zu erhalten, wurde folgendermaßen vorgegangen: die an den drei vertikal verteilten Probenahmestellen ermittelten Wirkstoffkonzentrationen wurden durch Normierung auf die höchste Wirkstoffkonzentration zu einander in Beziehung gesetzt. Auf diese Weise lässt sich die Entwicklung einer relativen Wirkstoffverteilung im Zeitverlauf darstellen. Am aussagekräftigsten sind dabei die Wirkstoffe Terbutryn und OIT, da sie in jeder der untersuchten Varianten vorhanden sind. Bei den Beschichtungen, bei denen für jedes der Wirkstoffgemische B2, B3, B4 und B5 eine Variante existiert, liegen so für diese beiden Wirkstoffe vier Vergleichswerte vor. Es handelt sich dabei um die Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund M und die Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1, sowie den Styrolacrylatputz KH1, den Terpolymerputz KH2 und den Silikonharzputz SH. Für die anderen Wirkstoffe liegen keine Vergleichswerte gleicher Probenahmezeitpunkte vor. Die Auswertung ist nur bei hinreichend großen Konzentrationen über den gesamten Beobachtungszeitraum sinnvoll, da bei niedrigen Konzentrationen die Ergebnisunsicherheit entsprechend steigt. Im Folgenden werden daher nur die Ergebnisse für die Varianten dargestellt, bei denen die Terbutryn- und OIT-Konzentrationen weitestgehend über 100 ppm liegen. Dies ist der Fall bei Terbutryn im Styrolacrylatputz KH1 und im

Terpolymerputz KH2, sowie für Terbutryn und OIT in der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1.

Im Styrolacrylatputz KH1 liegen die relativen Terbutryn-Konzentrationen zwischen 12 und 48 Monaten bei Werten ≥ 100 ppm. Hier fallen große Konzentrationsunterschiede bis zu Faktor 5 auf (Prüfkörpermitte relativ zur maximal in der Vertikalen gemessenen Konzentration) (Bild 49). Am oberen Prüfkörperperrand zeigen die Wirkstoffkonzentrationen eine Abweichung von der maximal gemessenen Wirkstoffkonzentration bis zu Faktor 2. Diese wird auch für den unteren Prüfkörperperrand sichtbar. Hinsichtlich der Entwicklung der Konzentrationen an bestimmten Prüfkörperstellen scheinen die Konzentrationen am unteren Prüfkörperperrand mit der Zeit zu Gunsten der Prüfkörpermitte zurückzugehen. Anhand der vier Vergleichsprüfkörper ist im Beobachtungszeitraum eine gewisse Angleichung der Terbutryn-Konzentrationen entlang der Vertikalen zu erkennen. Nach 48 Monaten stehen die gemessenen Konzentrationen maximal im Verhältnis 0,75 zu 1.

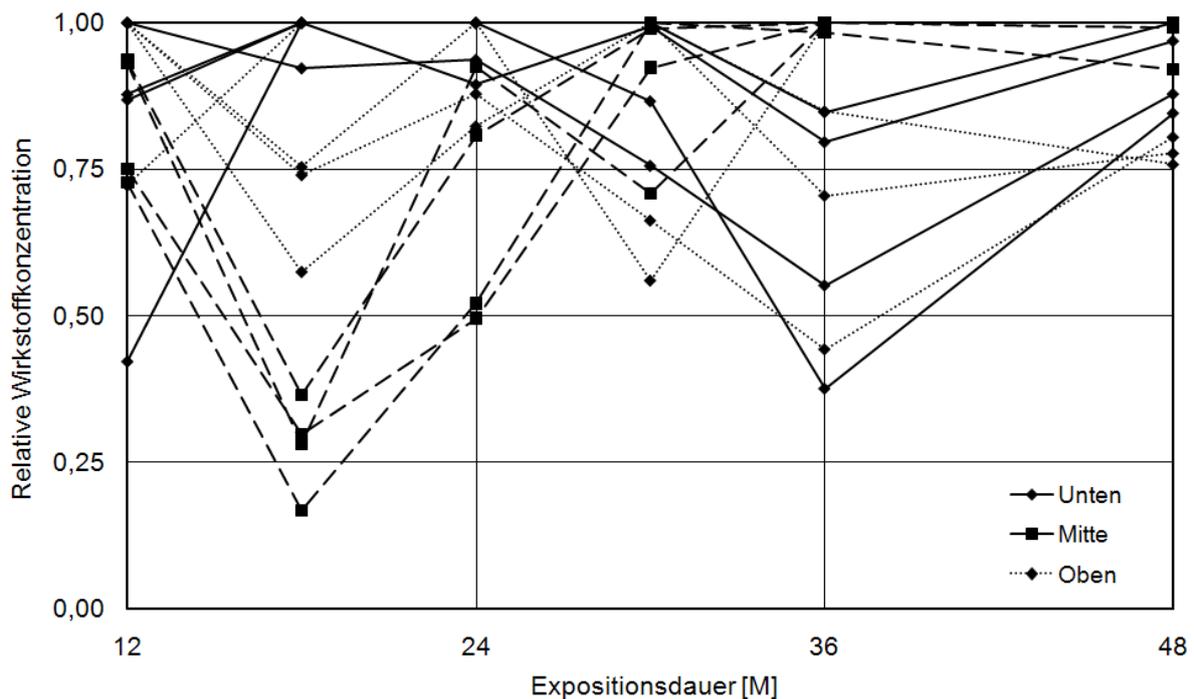


Bild 49:
Relative Wirkstoffkonzentration von Terbutryn im Styrolacrylatputz KH1.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für die relativen Terbutryn-Konzentrationen im Terpolymerputz KH2 (Bild 50). Die Streubreite der Konzentrationen am oberen Prüfkörper-

rand vergrößerte sich im Zeitverlauf. Die relativen Terbutryn-Konzentrationen in der Prüfkörpermitte zeigen nach 18 Monaten die geringsten Werte mit ca. der Hälfte der Maximalkonzentrationen, steigen danach aber wieder an. Nach 48 Monaten sind die Wirkstoffkonzentrationen an neun der zwölf untersuchten Prüfkörperstellen (vier Vergleichsprüfkörper mit je drei Probenahmestellen) relativ ähnlich (Faktor 0,8 bis 1), bei zwei Prüfkörpern ergeben sich niedrigere Konzentrationen am oberen Prüfkörperrand und bei einem am unteren Prüfkörperrand.

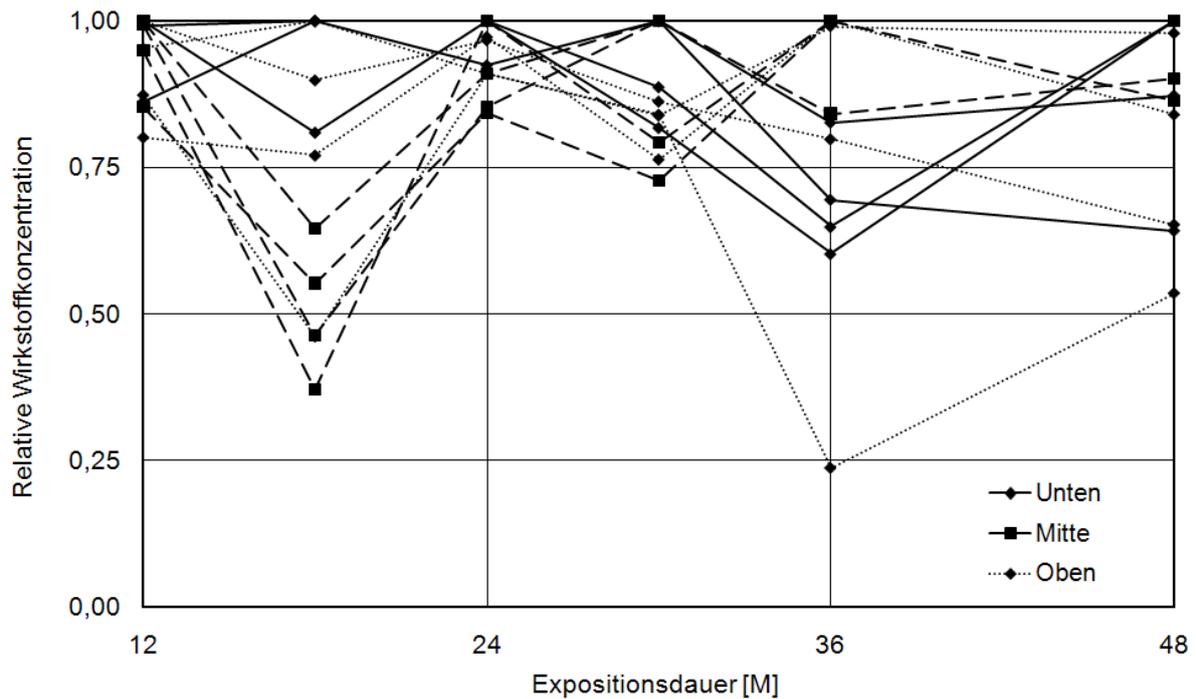


Bild 50:
Relative Wirkstoffkonzentration von Terbutryn im Terpolymerputz KH2.

In der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 zeigen sich deutliche Unterschiede der Terbutryn-Konzentrationen bis über Faktor 2 entlang der Vertikalen während des Beobachtungszeitraums (Bild 51). Dabei kann kein einheitliches Verhalten der vier Vergleichsprüfkörper festgestellt werden.

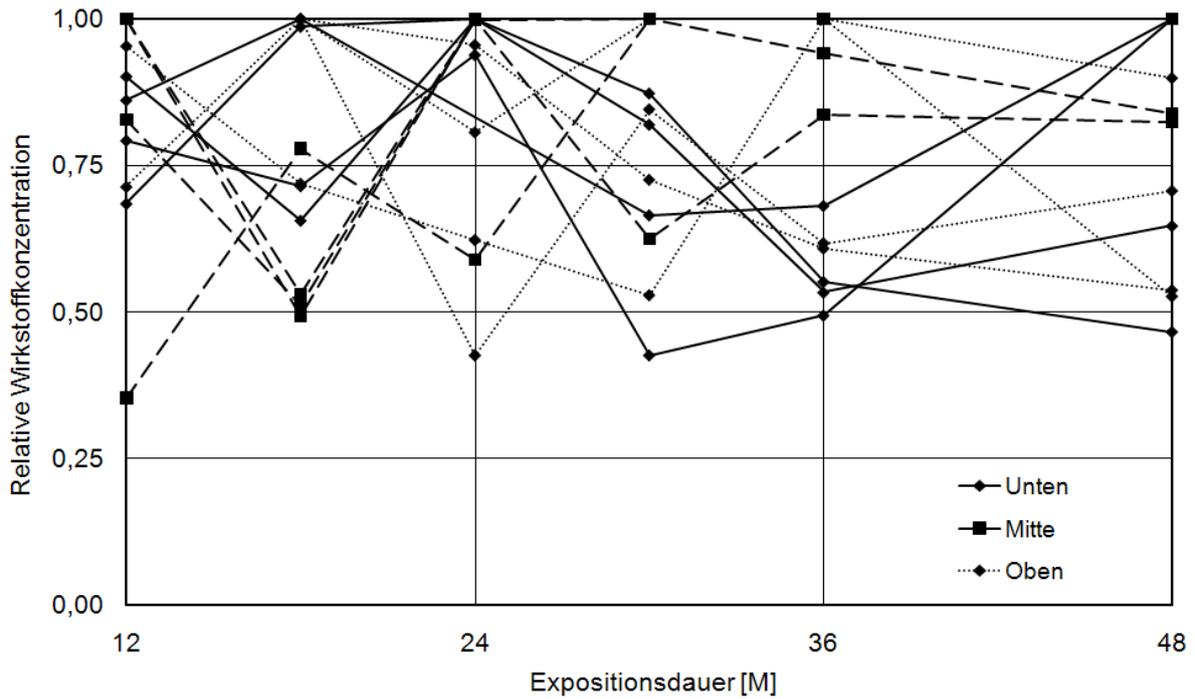


Bild 51:
Relative Wirkstoffkonzentration von Terbutryn in der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1.

Bei der Betrachtung von OIT In der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 werden ebenfalls Konzentrationsunterschiede über Faktor 2 hinweg deutlich (Bild 52). Die vier Vergleichsprüfkörper zeigen kein einheitliches Verhalten im Zeitverlauf.

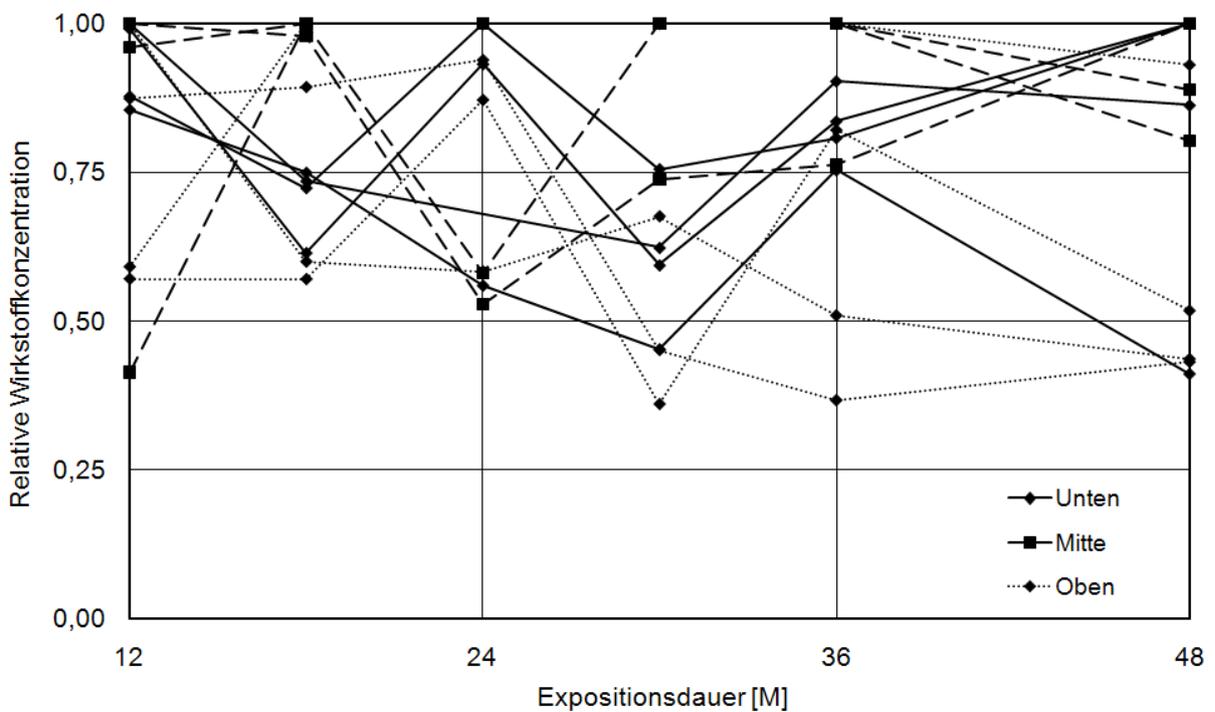


Bild 52:
Relative Wirkstoffkonzentration von OIT in der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass innerhalb einer Oberflächen-Beschichtung große Unterschiede hinsichtlich der Wirkstoffkonzentration bestehen können. Eine Anreicherung von Terbutryn und OIT an bestimmten Prüfkörperstellen ist zum momentanen Zeitpunkt nicht nachweisbar. Eine ungerichtete Migration von Wirkstoffen ist jedoch denkbar.

Für die Wirkstoffe Carbendazim, DCOIT und IPBC existieren für einen Probenahmezeitpunkt keine Vergleichsprüfkörper gleicher Beschichtung. Bei den vorliegenden Werten zeigen sich auch für diese Wirkstoffe Konzentrationsunterschiede bis zu Faktor 5 innerhalb einer Vertikalen. Die geringste Streuung und damit die gleichmäßigste Verteilung eines Wirkstoffes weist dabei die Carbendazim-Konzentration im Silikatputz S auf (Bild 53).

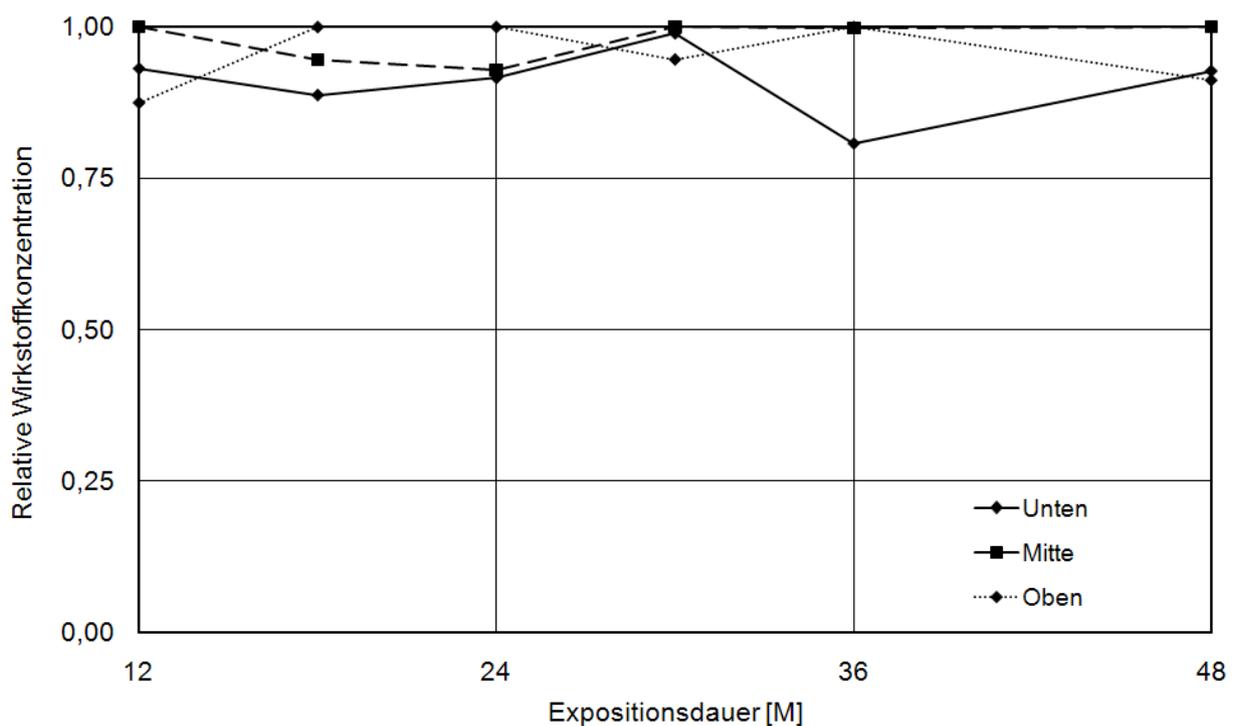


Bild 53:
Relative Wirkstoffkonzentration von Carbendazim im Silikatputz S.

4.1.5.2 Zwei- und dreidimensionale Wirkstoffverteilung

Ergänzend zu den oben beschriebenen Versuchen zur eindimensionalen Wirkstoffverteilung wurde im Oktober 2008, nach ca. 3,5 Jahren Exposition, die Oberfläche eines Prüfkörpers an 15 verteilt liegenden Stellen beprobt (Bild 54). Wegen den zu

diesem Zeitpunkt noch hohen Konzentrationen an Carbendazim und Terbutryn wurde die Variante KH1-B2, Styrolacrylatputz KH1, ausgerüstet mit Biozidgemisch B2 (Terbutryn, OIT, Carbendazim), gewählt. Die Größe der beprobten Stellen betrug je 4 cm², die Oberflächenbeschichtung wurde bis auf den Armierungsmörtel abgefräst, extrahiert und analysiert. In einem zweiten Versuchsteil wurde an denselben Stellen der Armierungsmörtel bis auf den Polystyrol-Körper abgetragen und ebenfalls hinsichtlich des Wirkstoffgehalts untersucht.

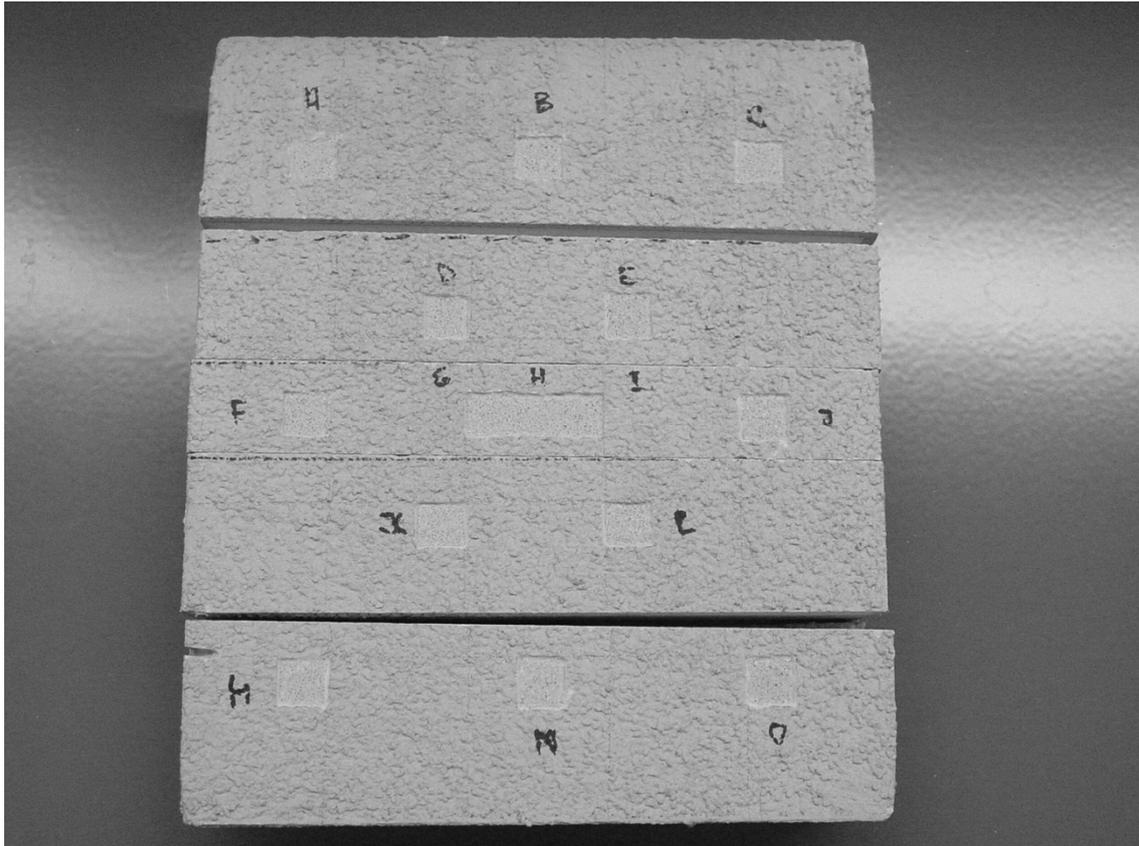


Bild 54:
Raster einer Prüfkörperoberfläche: Styrolacrylatputz KH1, ausgerüstet mit Biozidgemisch B2 (Terbutryn, OIT, Carbendazim).

Sowohl im Oberputz als auch im Armierungsmörtel werden Wirkstoffe nachgewiesen (Tabelle 18). Die Wiederfindung von Carbendazim liegt für beide Schichten in Summe zwischen 66,6 % und 82,8 % der ursprünglich eingesetzten Menge. Der Hauptanteil des Wirkstoffs befindet sich im Oberputz. Für den Wirkstoff Terbutryn werden in beiden Schichten zusammen zwischen 27,7 % und 41,7 % der eingesetzten Menge nachgewiesen. Der Hauptanteil wird auch hier im Oberputz gefunden. Dennoch sind beide Wirkstoffe ebenso im Armierungsmörtel vorhanden. Die OIT-Wiederfindung für Oberputz und Armierungsmörtel zusammen liegt bei maximal 5,5 % der ursprünglich

eingesetzten Wirkstoffmenge, eine Aufschlüsselung für die beiden Schichten wird daher nicht vorgenommen.

Diese Werte sind das Ergebnis einer Momentaufnahme und zeigen, dass Wirkstoffe zwischen den verschiedenen Schichten wandern können. Zu anderen Zeitpunkten während der Exposition sind auch anders gewichtete Wirkstoffverteilungen möglich.

Tabelle 18:
Wirkstoffwiederfindungen (bzgl. ursprünglich eingesetzter Menge) in den beiden Schichten auf KH1-B2 nach 3,5 Jahren Exposition.

Position auf dem Prüfkörper	Wirkstoffwiederfindung in beiden Schichten zusammen [%]		Davon in Oberputz [%]		Davon in Armierungsmörtel [%]	
	Carbendazim	Terbutryn	Carbendazim	Terbutryn	Carbendazim	Terbutryn
A	69,6	32,8	66,1	30,8	3,5	1,9
B	75,3	29,4	73,8	28,2	1,5	1,2
C	64,6	27,7	62,7	26,4	1,9	1,4
D	79,0	41,7	76,3	40,0	2,7	1,7
E	69,4	30,4	68,8	29,6	0,5	0,9
F	70,9	30,2	68,7	28,7	2,3	1,5
G	79,8	37,2	79,3	36,1	0,5	1,1
H	75,4	36,0	75,3	35,2	0,2	0,8
I	66,6	32,5	65,8	31,5	0,8	0,9
J	74,9	32,7	73,7	31,6	1,2	1,1
K	78,4	34,5	76,7	33,1	1,7	1,4
L	76,5	35,1	75,2	33,9	1,3	1,2
M	82,8	28,8	81,1	27,6	1,6	1,2
N	75,8	29,3	74,4	28,0	1,4	1,3
O	82,2	35,3	81,0	34,2	1,2	1,2

Betrachtet werden die erhaltenen Einwaagen, die Hinweise auf die Gleichmäßigkeit der aufgetragenen Schichtdicken geben, sowie die Wirkstoffkonzentrationen (Tabelle 19). Die für den Oberputz ermittelten Einwaagen liegen zwischen 868,0 mg und 1425,1 mg, d.h. die aufgetragenen Schichtdicken differieren um bis zu Faktor 0,6 an den untersuchten Prüfkörperstellen. Der Armierungsmörtel des untersuchten Prüfkörpers weist eine gleichmäßigere Schichtdicke auf, maximal unterscheiden sich die Einwaagen um Faktor 0,8.

An den untersuchten Probenahmestellen werden im Oberputz Carbendazim-Konzentrationen von 363 ppm bis 447 ppm ermittelt, im Armierungsmörtel werden noch Konzentrationen von 1 ppm bis 19 ppm gefunden. Im Oberputz liegen also relativ gleichmäßige Carbendazim-Konzentrationen vor, die Konzentrationsunterschiede betragen maximal um 20 %. Im Armierungsmörtel liegt die maximal gefundene Konzentration jedoch um das 20-fache höher als die dort ermittelte niedrigste Konzentration. Beim Terbutryn werden im Oberputz Konzentrationen im Bereich von 145 ppm bis 220 ppm ermittelt, die kleinste Konzentration beträgt also zwei Drittel der Maximal-Konzentration. Im Armierungsmörtel liegen die Konzentrationen zwischen 5 und 11 ppm, unterschieden sich also um 50 %. Die OIT-Konzentrationen liegen im Oberputz mit Werten im Bereich von 3 bis 14 ppm (Verhältnis 1:0,21) bereits sehr niedrig, im Armierungsmörtel im Bereich von 0 bis 0,7 ppm. Diese Konzentrationen sind sehr gering, eine weitere Auswertung der Verteilung im Armierungsmörtel wird daher für OIT nicht vorgenommen.

Tabelle 19:
Wertebereiche für Einwaagen und Wirkstoffkonzentrationen in Oberputz und Armierungsmörtel in KH1-B2 nach 3,5 Jahren Exposition.

	Oberputz		Armierungsmörtel	
		Verhältnis		Verhältnis
Einwaage max [mg]	1425,1	1:0,6	2142,5	1:0,8
Einwaage min [mg]	868,0		1716,2	
Carbendazim-Konzentration max [ppm]	447	1:0,8	19	1:0,05
Carbendazim-Konzentration min [ppm]	363		1	
Terbutryn-Konzentration max [ppm]	220	1:0,66	11	1:0,5
Terbutryn-Konzentration min [ppm]	145		5	
OIT-Konzentration max [ppm]	14	1:0,21	nicht ausgewertet	
OIT-Konzentration min [ppm]	3			

Für die weitere Auswertung werden die Einwaagen bzw. Wirkstoffkonzentrationen auf den jeweils höchsten innerhalb der Beschichtung vorkommenden Wert normiert und Raster des Prüfkörpers erstellt. Je höher die relative Einwaage bzw. die relative Wirkstoffkonzentration, desto dunkler ist dabei in der Darstellung das jeweilige Feld hinterlegt (Intervallgröße 0,1).

Bezüglich der Einwaagen stellt sich für den Oberputz ein relativ einheitliches Bild für die zugrundeliegenden Schichtdicken dar (Bild 55). Die geringste Menge an Putz

wird bei der Prüfkörperherstellung am linken unteren Prüfkörperperrand aufgetragen. Die darunterliegende Schicht Armierungsmörtel ist, wie oben beschrieben, noch gleichmäßiger, und in der oberen Prüfkörperhälfte bestenfalls geringfügig dünner als in der unteren.

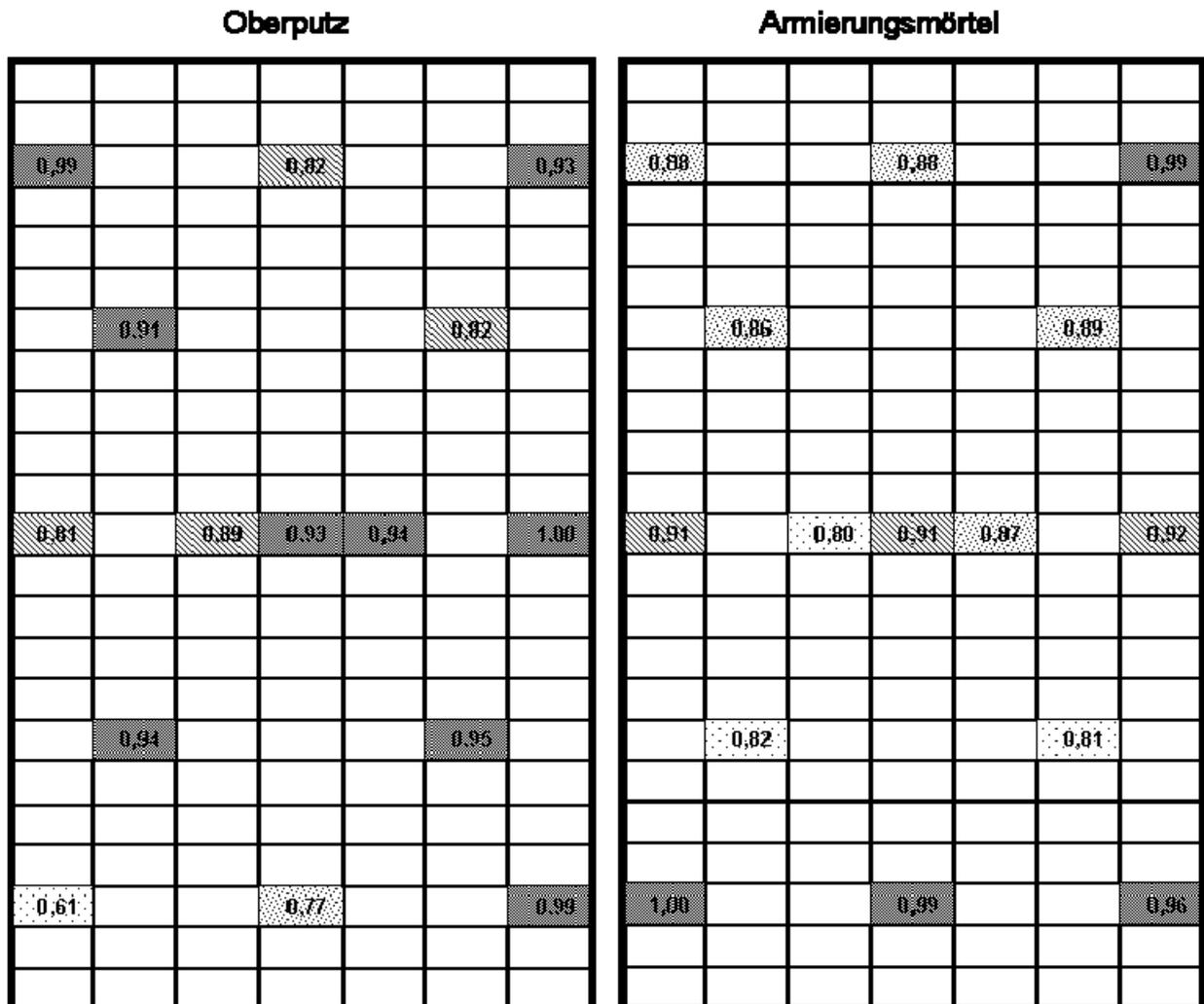


Bild 55:
Relative Einwaagen des Oberputzes und Armierungsmörtels (KH1-B2, 3,5 Jahre).

Bei Carbendazim im Oberputz werden Konzentrationsunterschiede bis zu Faktor 0,77 gefunden (s. oben). Durchgängig hohe relative Wirkstoffkonzentrationen finden sich dabei in der unteren Prüfkörperhälfte (Bild 56). Die Streubreite der im Armierungsmörtel ermittelten Konzentrationen ist mit bis zu Faktor 20 dabei deutlich größer, die höchsten relativen Wirkstoffkonzentrationen werden eher am oberen Prüfkörperperrand festgestellt. In der Prüfkörpermitte sind die relativen Wirkstoffkonzentrationen am geringsten.

Oberputz

0,81			0,91			0,77
	0,94				0,85	
0,85		0,98	0,93	0,81		0,91
	0,95				0,93	
1,00			0,92			1,00

Armierungsmörtel

1,00			0,42			0,55
	0,76					0,15
0,65		0,13	0,05	0,22		0,34
	0,48					0,37
0,47			0,40			0,34

Bild 56:
Relative Wirkstoffkonzentration von Carbendazim in Oberputz und Armierungsmörtel (KH1-B2, 3,5 Jahre).

Beim Terbutryn liegen die höchsten relativen Wirkstoffkonzentrationen tendenziell in der Prüfkörpermitte (Bild 57). Im Armierungsmörtel sind hier die gefundenen Konzentrationen am niedrigsten.

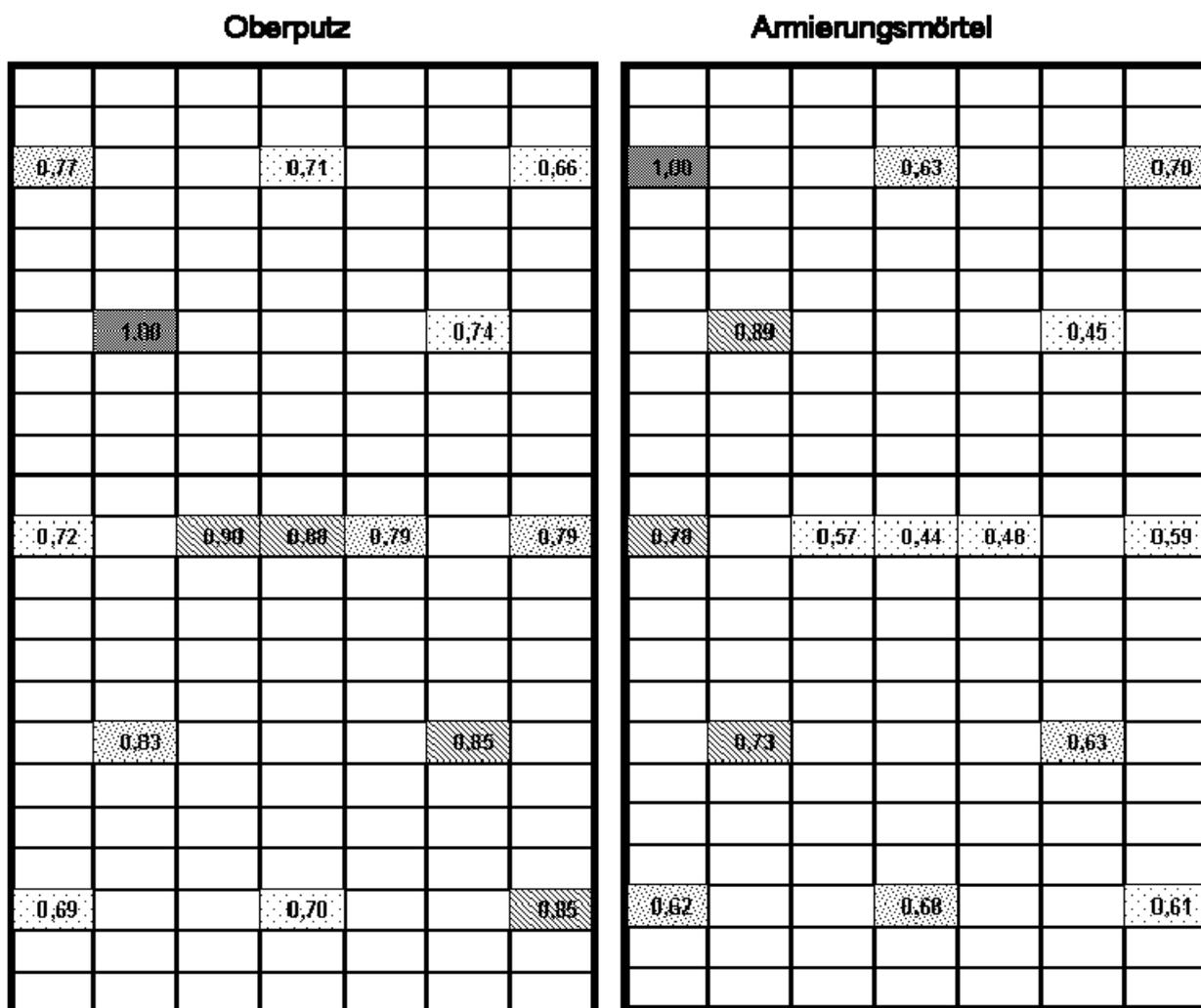


Bild 57:
Relative Wirkstoffkonzentration von Terbutryn in Oberputz und Armierungsmörtel (KH1-B2, 3,5 Jahre).

Die im Oberflächenputz ermittelten OIT-Konzentrationen sind wie oben beschrieben relativ gering und weisen eine erhebliche Streubreite auf (bis ca. Faktor 5). Die höchste Konzentration wird im linken oberen Prüfkörperdrittel bestimmt, die geringsten relativen Wirkstoffkonzentrationen ergeben sich auf der linken unteren Hälfte des Prüfkörpers (Bild 58). Die relativen Wirkstoffkonzentrationen des Armierungsmörtels wurden nicht ermittelt.

Oberputz

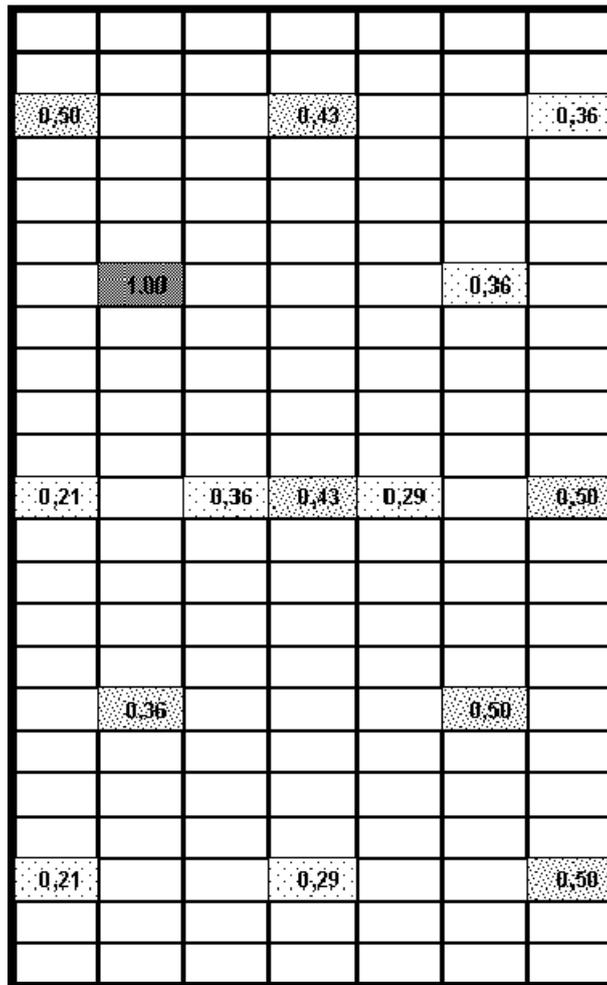


Bild 58:
Relative Wirkstoffkonzentration von OIT im Oberputz (KH1-B2, 3,5 Jahre).

Bei der Bewertung der dargestellten Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass es sich dabei um die Abbildung der Konzentrationsverhältnisse innerhalb eines einzigen Prüfkörpers nach 3,5 Jahren Exposition handelt. Dennoch wird deutlich, dass innerhalb der Oberflächenbeschichtungen deutliche Unterschiede hinsichtlich der Wirkstoffkonzentrationen bestehen. Wie groß der Einfluss von Migrationsvorgängen auf die Bildung von lokalen Konzentrations-Maxima dabei ist, bleibt offen. Klar erkennbar wird jedoch die Migration von Wirkstoffen in den Armierungsmörtel. Die Wirkstoffkonzentrationen in Oberputz und Armierungsmörtel verhalten sich dabei tendenziell spiegelbildlich.

4.1.6 Standortvergleich

Zusätzlich zur Exposition von Prüfkörpern in Holzkirchen wurden in Ernsthofen (Moudatal im Odenwald, 15 km südöstlich von Darmstadt) Prüfkörper exponiert. Die Probenahmen in Ernsthofen erfolgten nach 12, 24 und 36 Monaten. Von den Prüfkörpern ablaufendes Regenwasser wurde nicht untersucht.

4.1.6.1 pH-Werte der Beschichtungen

Die Oberflächen-pH-Werte der Beschichtungen sind nach 12, 24 und 36 Monaten Exposition an den beiden Standorten Holzkirchen und Ernsthofen sehr ähnlich (Bild 59 und Bild 60). Den größten Unterschied zeigt nach 36 Monaten der Terpolymerputz KH2, bei dem in Holzkirchen ein Oberflächen-pH-Wert von 7,5 und in Ernsthofen von 10,9 gemessen werden.

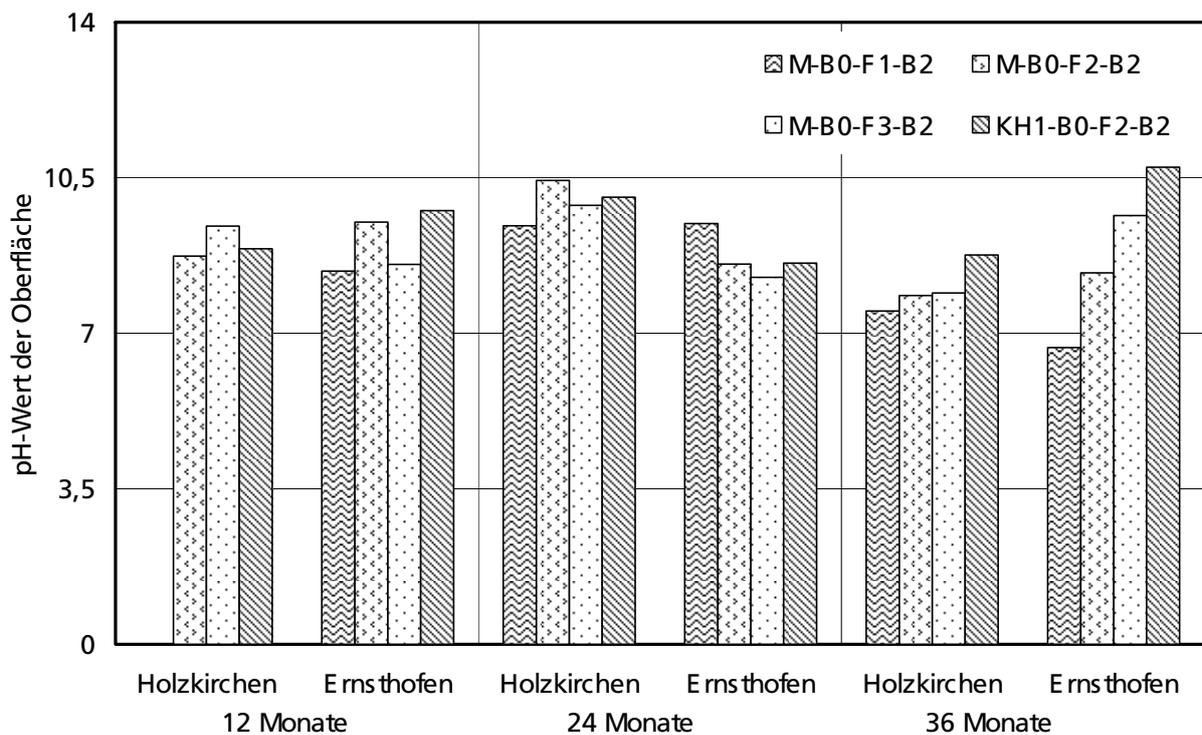


Bild 59:
Vergleich der Oberflächen-pH-Werte der Farben in Holzkirchen und Ernsthofen, Varianten mit Biozidgemisch B2.

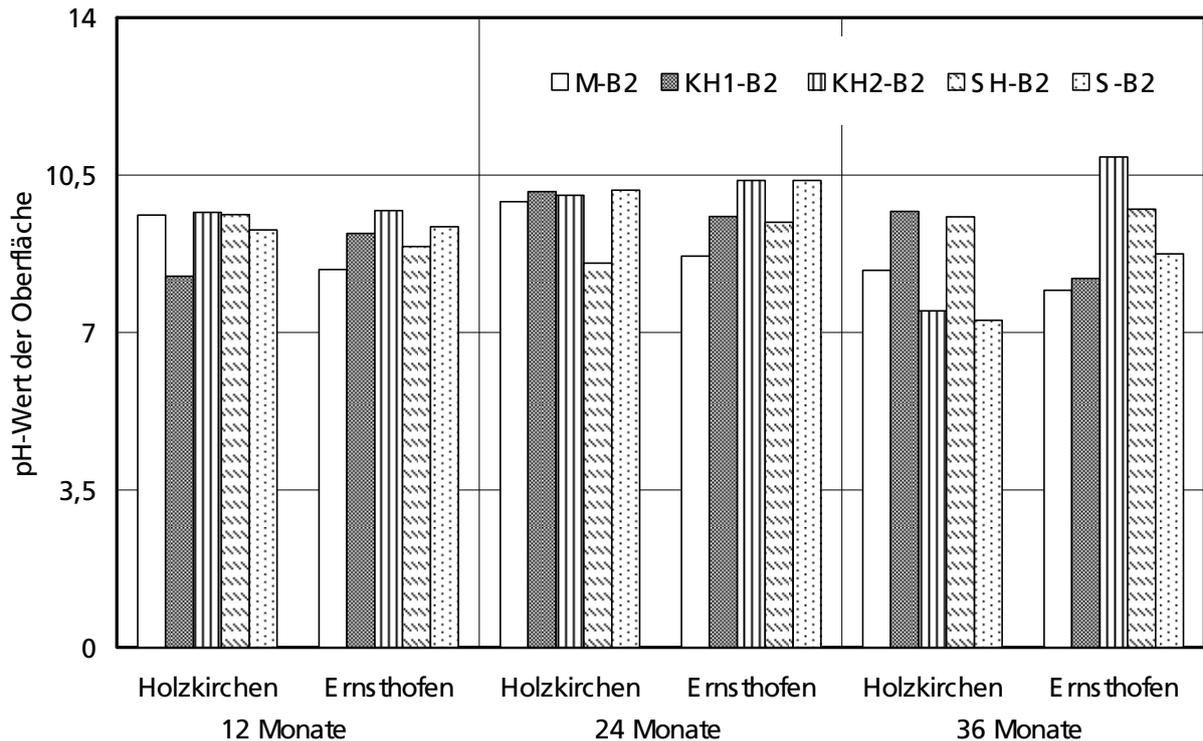


Bild 60:
Vergleich der Oberflächen-pH-Werte der Putze in Holzkirchen und Ernsthofen, Varianten mit Biozidgemisch B2.

4.1.6.2 Terbutryn

Zum Vergleich der Terbutryn-Gehalte der Beschichtungen an den beiden Standorten werden exemplarisch die Varianten mit dem Biozidgemisch B2 (Terbutryn, OIT und Carbendazim) ausgewählt, da B2 bei jeder der unterschiedlichen Beschichtungen zum Einsatz kam. Nach 12 Monaten weisen die Farben auf den Ernsthofener Prüfkörpern höhere Terbutryn-Gehalte als in Holzkirchen auf (Bild 61). Nach 24 und 36 Monaten zeigen sich bei der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 in Holzkirchen höhere Gehalte als in Ernsthofen, ebenso bei der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M. Umgekehrt verhält es sich bei der Dispersionsfarbe F2 und der Dispersionssilikatfarbe F1 auf mineralischem Putz M.

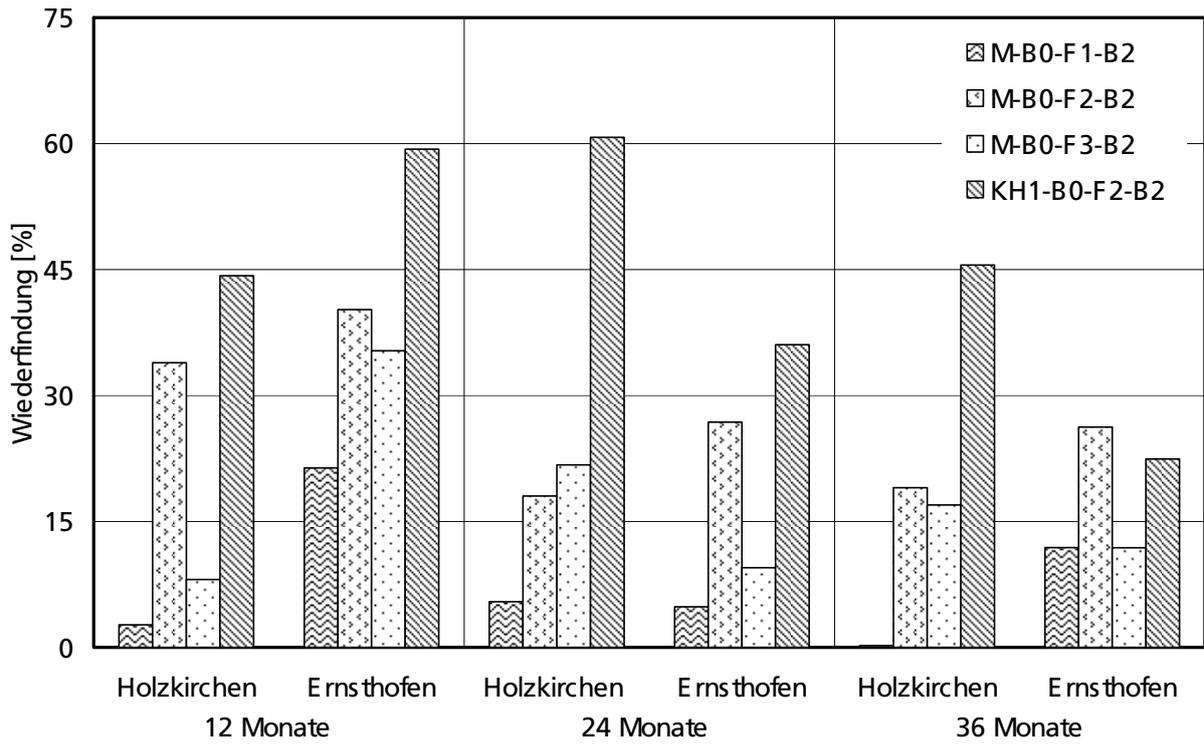


Bild 61:
Vergleich der Terbutryn-Gehalte in den Farben in Holzkirchen und Ernstthofen, Varianten mit Biozidgemisch B2.

Bei den Putzen weisen zu allen drei Probenahmezeitpunkten die Ernstthofener Prüfkörper tendenziell die höheren Terbutryn-Gehalte auf (Bild 62).

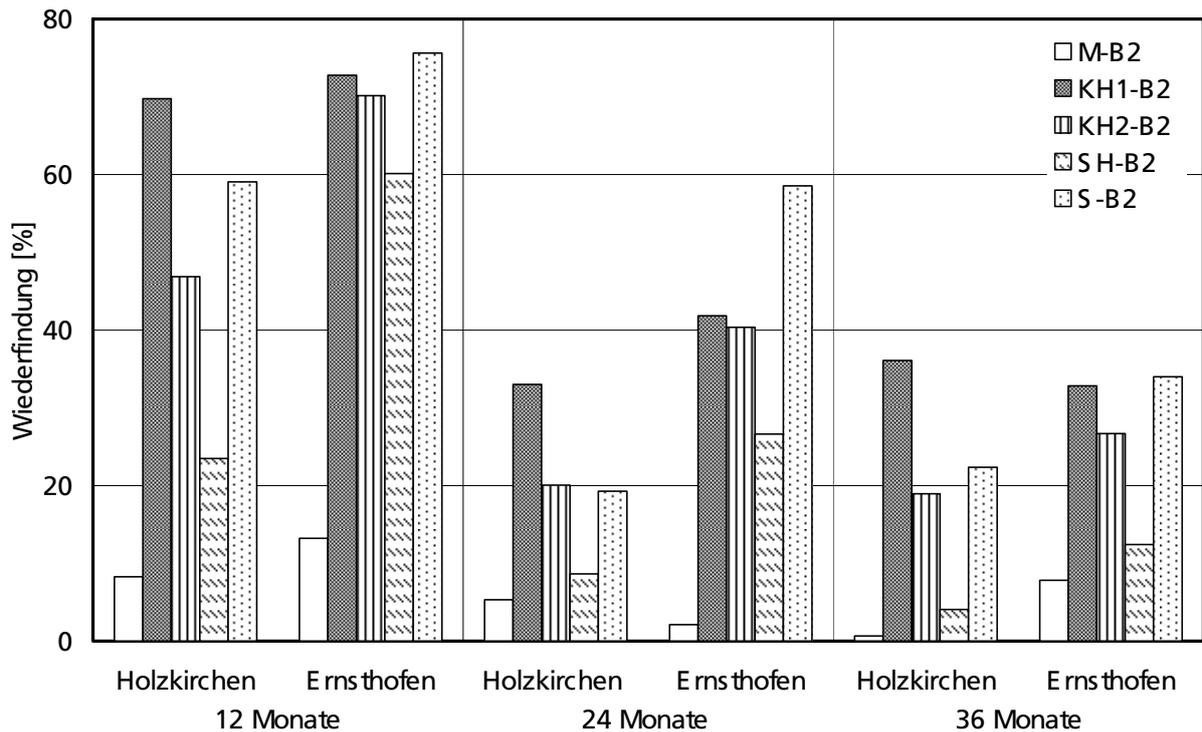


Bild 62:
Vergleich der Terbutryn-Gehalte in den Putzen in Holzkirchen und Ernstthofen, Varianten mit Biozidgemisch B2.

4.1.6.3 OIT

Auch hinsichtlich der OIT-Gehalte werden exemplarisch die Varianten mit Biozidgemisch B2 verglichen. Bei den Farben werden dabei in Holzkirchen jeweils höhere OIT-Gehalte als in Ernstthofen gefunden (Bild 63). An beiden Standorten sind die höchsten Wirkstoffgehalte in der Variante KH1-B0-F2-B2 (Dispersionsfarbe auf Styrolacrylatputz) nachweisbar.

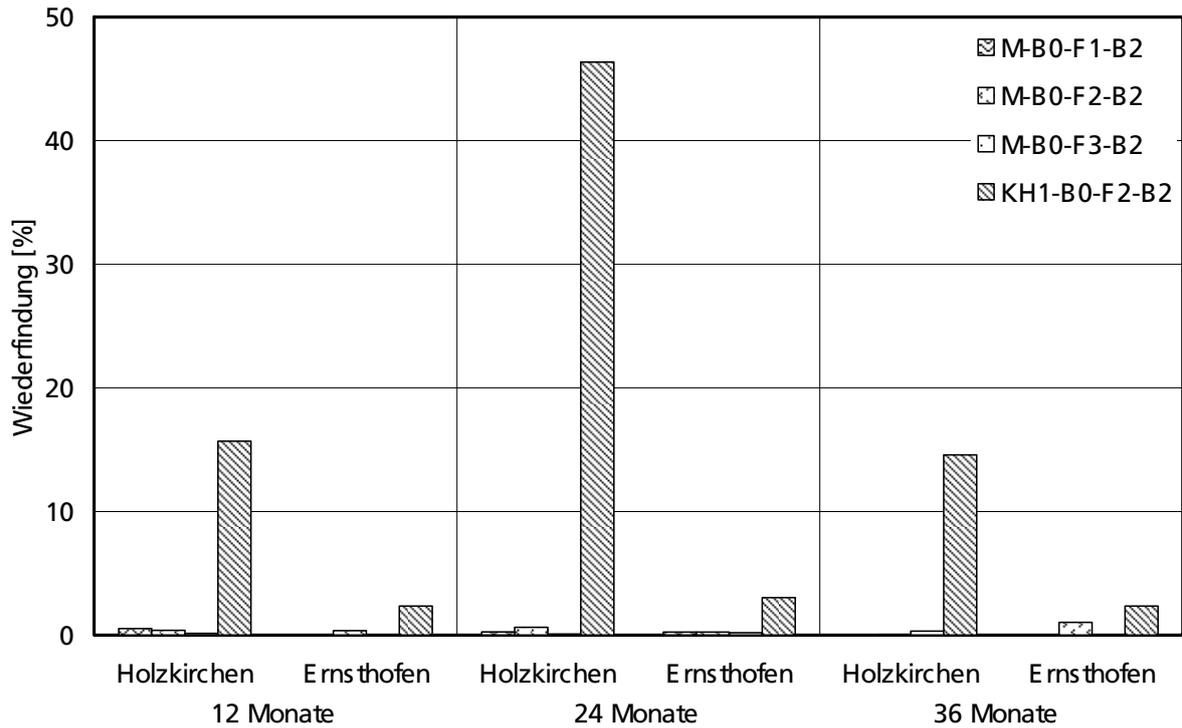


Bild 63:
Vergleich der OIT-Gehalte in den Farben in Holzkirchen und Ernstthofen, Varianten mit Biozidgemisch B2.

Auch bei den Putzen weisen die Holzkirchner Prüfkörper höhere OIT-Gehalte auf als die Ernstthofener (Bild 64).

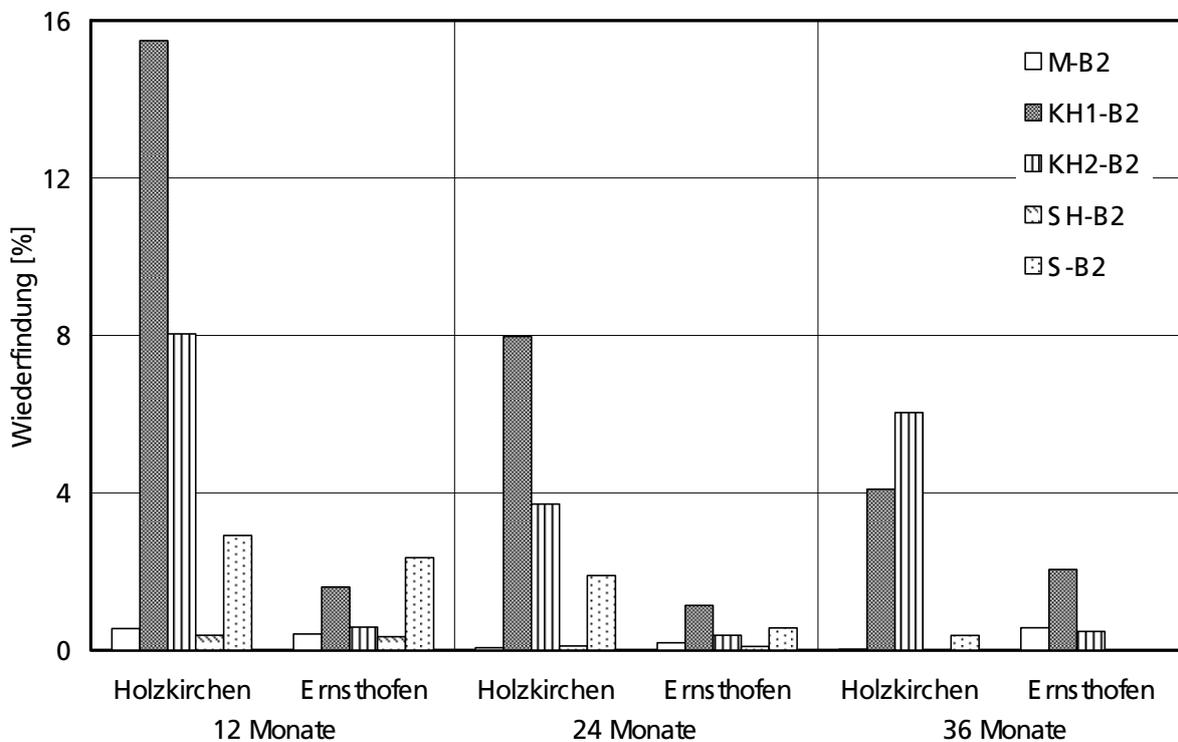


Bild 64:
Vergleich der OIT-Gehalte in den Putzen in Holzkirchen und Ernstthofen, Varianten mit Biozidgemisch B2.

4.1.6.4 Carbendazim

Wie in Holzkirchen weisen auch die in Ernsthofen bewitterten Prüfkörper zu allen drei Probenahmezeitpunkten hohe Carbendazim-Gehalte der Beschichtungen auf. Die Carbendazim-Gehalte der Farben sind dabei an beiden Standorten sehr ähnlich (Bild 65).

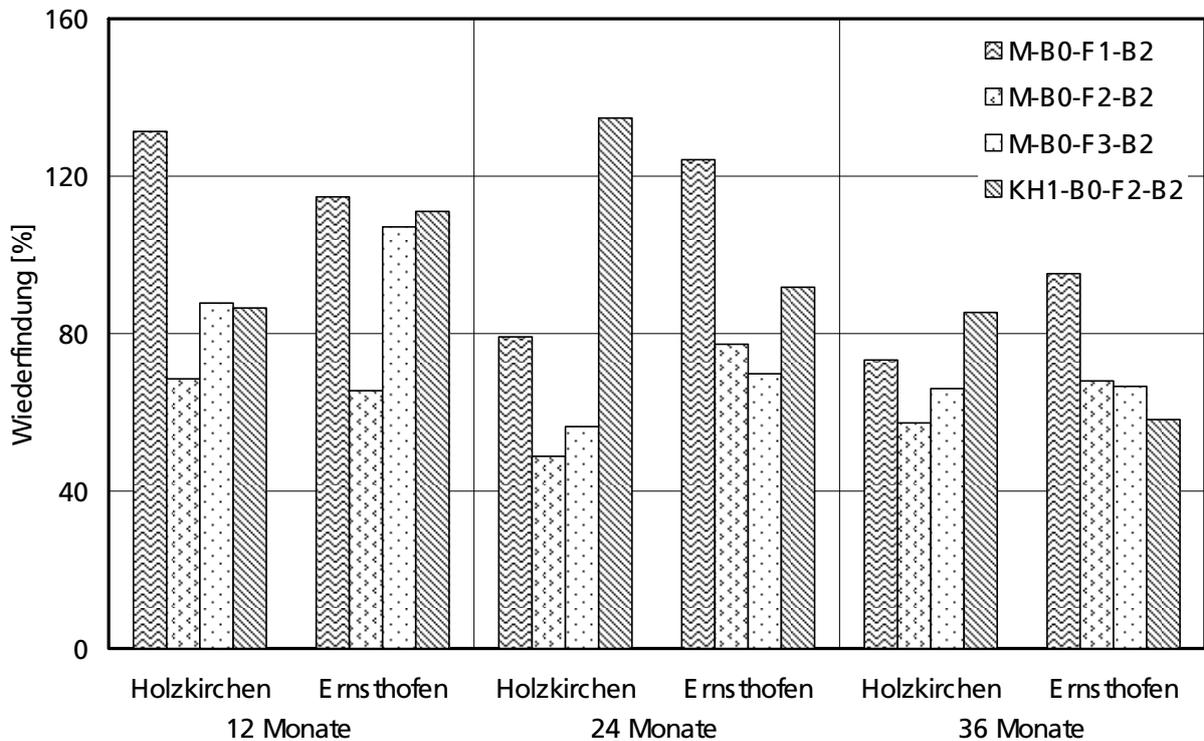


Bild 65:
Vergleich der Carbendazim-Gehalte in den Farben in Holzkirchen und Ernsthofen.

Bei den Putzen sind die Carbendazim-Gehalte in Ernsthofen und Holzkirchen nach 12 und 36 Monaten sehr ähnlich, nach 24 Monaten werden bei den Ernsthofener Prüfkörpern höhere Gehalte als in Holzkirchen gefunden (Bild 66). Bei der Variante M-B2 (mineralischer Putz) sind die Carbendazim-Gehalte in Ernsthofen immer fast doppelt so hoch wie in Holzkirchen.

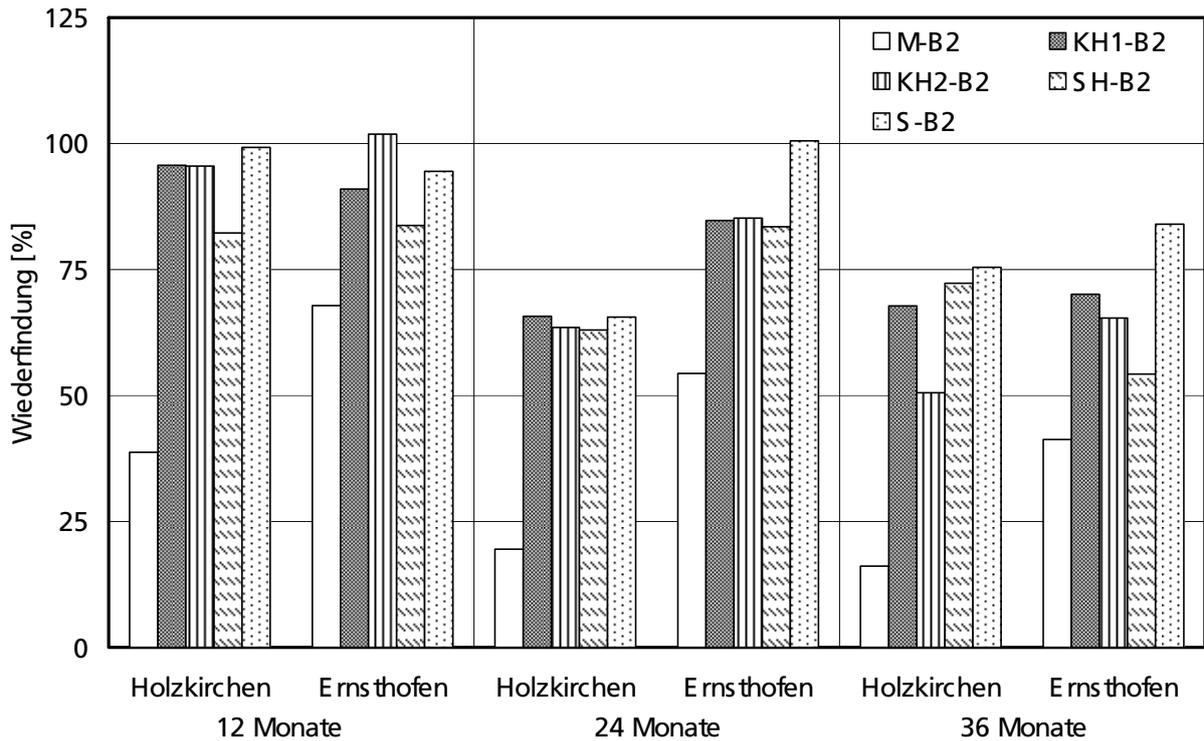


Bild 66:
Vergleich der Carbendazim-Gehalte in den Putzen in Holzkirchen und Ernstthofen.

4.1.6.5 DCOIT

Zu allen drei Vergleichszeitpunkten liegen die DCOIT-Gehalte der Beschichtungen in Holzkirchen deutlich höher als in Ernstthofen (Bild 67). Der DCOIT-Gehalt der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund M sowie des Silikonharzputzes SH liegt dabei in Ernstthofen immer unter der Nachweisgrenze, nach 36 Monaten auch beim Terpolymerputz KH2.

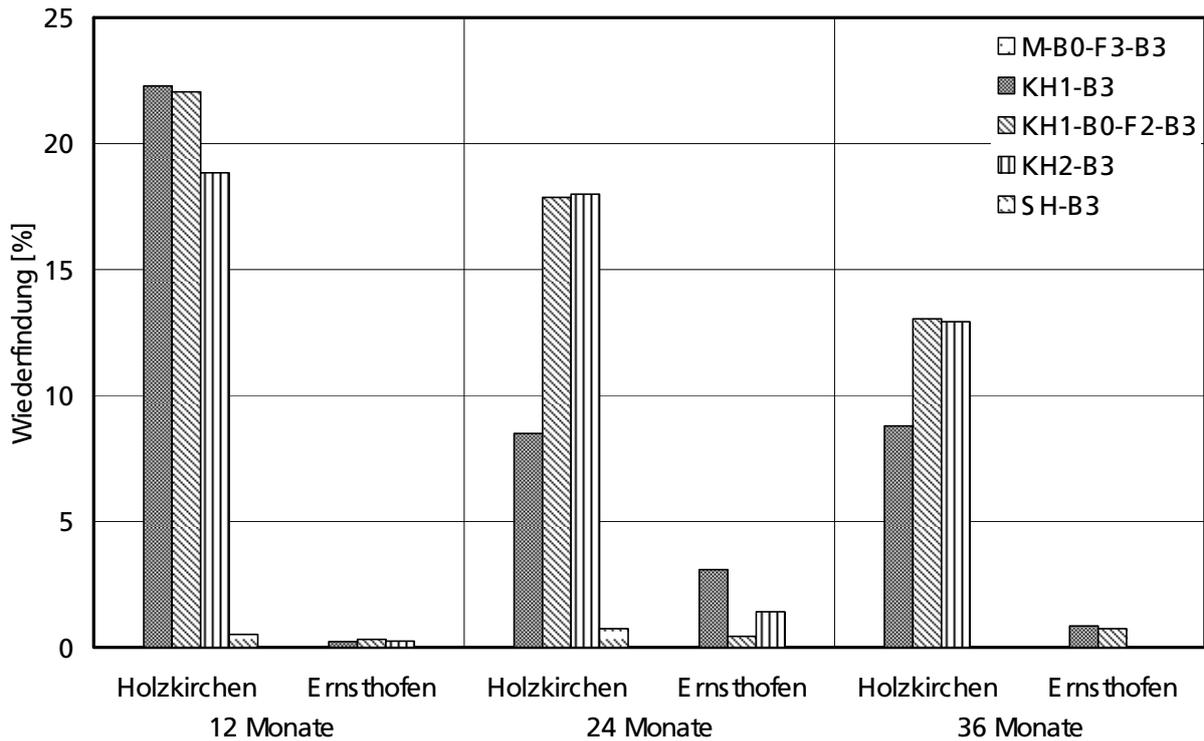


Bild 67:
Vergleich der DCOIT-Gehalte in den Beschichtungen in Holzkirchen und Ernstthofen.

4.1.6.6 IPBC

An beiden Standorten liegt der IPBC-Gehalt der Variante M-B0-F3-B4 (Silikonharzfarbe auf mineralischem Putz) zu allen Vergleichszeitpunkten unter der Nachweisgrenze (Bild 68). Beim Silikonharzputz SH liegen die IPBC-Gehalte der Ernstthofener Prüfkörper nach 12 und nach 24 Monaten leicht über denen der Holzkirchner Prüfkörper, nach 36 Monaten ist an beiden Standorten in dieser Variante kein IPBC mehr nachweisbar. Bei den anderen Varianten werden nach 12 Monaten in Holzkirchen höhere IPBC-Gehalte gefunden als in Ernstthofen, nach 24 und 36 Monaten sind die Wirkstoffgehalte an beiden Standorten sehr ähnlich.

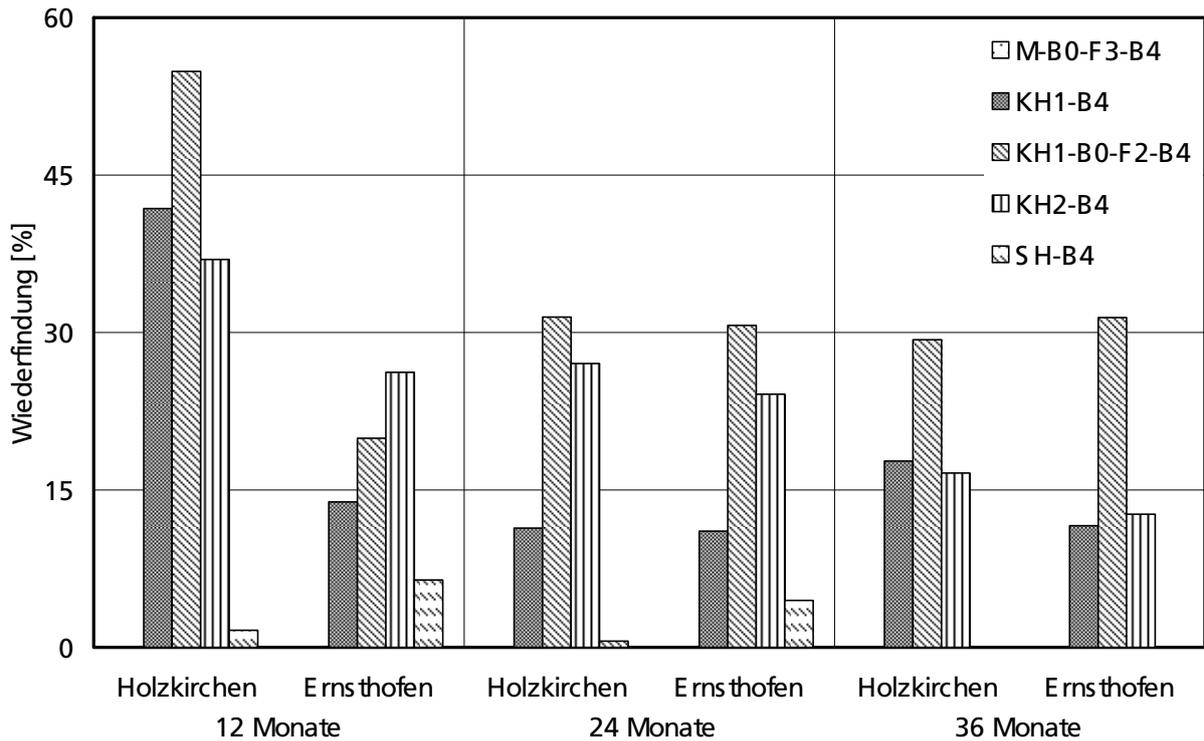


Bild 68:
Vergleich der IPBC-Gehalte in den Beschichtungen in Holzkirchen und Ernstthofen.

4.1.6.7 Zink-Pyrithion

Zum Vergleichszeitpunkt nach 12 Monaten Exposition kann nur in Holzkirchen im Terpolymerputz KH2 Zink-Pyrithion nachgewiesen werden (Bild 69). Der IPBC-Gehalt ist dabei mit 4,2 % der ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmenge bereits sehr gering. Nach 24 und 36 Monaten ist an keinem der Standorte noch Zink-Pyrithion in den Beschichtungen nachweisbar.

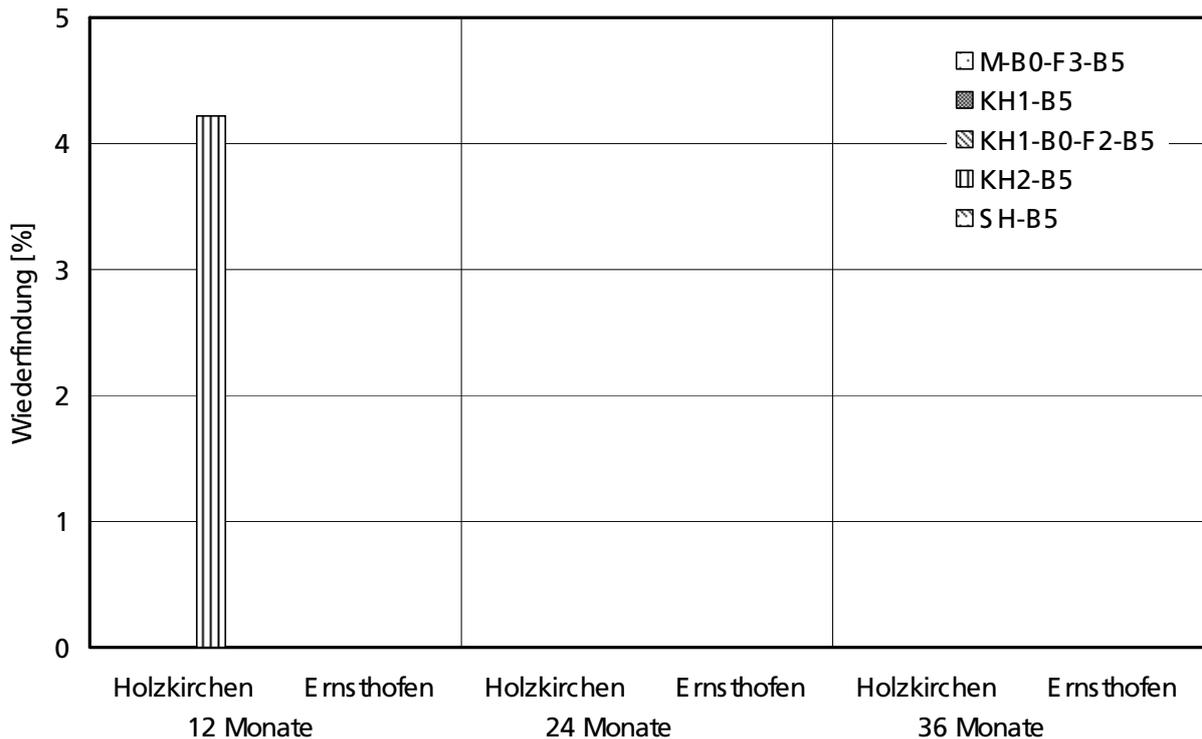


Bild 69:
Vergleich der Zink-Pyriminyl-Gehalte in den Beschichtungen in Holzkirchen und Ernstthofen.

4.2 Vorversuche für ein zeitraffendes Bewitterungsverfahren

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden orientierende Vorversuche für ein zeitraffendes Bewitterungsverfahren durchgeführt (Mei Tang: „Untersuchungen zur Entwicklung eines Schnelltestverfahrens zur Abschätzung des Verweilhaltens von Bioziden in Fassadenbeschichtungen“ [Tang 2008]). Die Prüfkörper für diese Vorversuche wurden aus unbewitterten Rückstellmustern hergestellt. Für die Untersuchungen wurden der Styrolacrylatputz KH1 sowie die Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 herangezogen. Die Zink-Pyriminyl-Gehalte wurden nicht bestimmt (Tabelle 20).

Tabelle 20:
Für die Vorversuche verwendete Varianten und zu bestimmende Analyten

Beschichtung	Analyten
KH1-B2	OIT, Terbutryn, Carbendazim
KH1-B3	OIT, Terbutryn, DCOIT
KH1-B4	OIT, Terbutryn, IPBC
KH1-B5	OIT, Terbutryn,
KH1-B0-F2-B2	OIT, Terbutryn, Carbendazim
KH1-B0-F2-B3	OIT, Terbutryn, DCOIT
KH1-B0-F2-B4	OIT, Terbutryn, IPBC
KH1-B0-F2-B5	OIT, Terbutryn,

4.2.1 Auswaschung von Wirkstoffen

Zwei Versuchsreihen zur Auswaschung wurden bei einer Raumtemperatur von 23 °C durchgeführt. Die Prüfkörper wurden mit der beschichteten Seite nach unten (Oberfläche: 19,6 cm²) in 200 mL demineralisiertes Wasser getaucht. Das Wasser in den Probengefäßen wurde mit Hilfe eines Rührfisches auf einem Rührblatt (Bild 16) (200 min⁻¹) gerührt. In der ersten Versuchsreihe wurde während der Versuchsdauer das Wasser nicht gewechselt. Je ein Prüfkörper pro Variante wurde 6, 12 und 24 Stunden lang getaucht. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde dagegen nach definierten Zeitabständen (Tabelle 21) das Wasser analysiert und der Versuch nach einer Trocknungszeit der Prüfkörper von mindestens 24 Stunden mit frischem Wasser bis zu einer maximalen Tauchdauer von 96 Stunden weitergeführt. Zudem wurden bei jedem Wasserwechsel die Wirkstoff-Gehalte in den Beschichtungen bestimmt.

Tabelle 21:
Zeitlicher Ablauf des Laborversuchs zur Auswaschung von Wirkstoffen (Versuchsreihe 2)

Dauer der Einzelschritte	Tauchdauer gesamt
Tauchen: 6 h	6 h
Trocknen: mind. 24 h	
Tauchen: 6 h	12 h
Trocknen: mind. 24 h	
Tauchen: 6 h	18 h
Trocknen: mind. 24 h	
Tauchen: 6 h	24 h
Trocknen: mind. 24 h	
Tauchen: 24 h	48 h
Trocknen: mind. 24 h	
Tauchen: 48 h	96 h

4.2.1.1 Tauchversuche ohne Wasserwechsel

Die während der ersten Versuchsreihe (ohne Wasserwechsel) erreichten pH-Werte der Wässer unterscheiden sich nur geringfügig (Bild 70). Bei beiden Beschichtungen liegen die gemessenen pH-Werte zwischen 9,3 und 9,8. Es tritt keine Änderung mit zunehmender Tauchdauer ein.

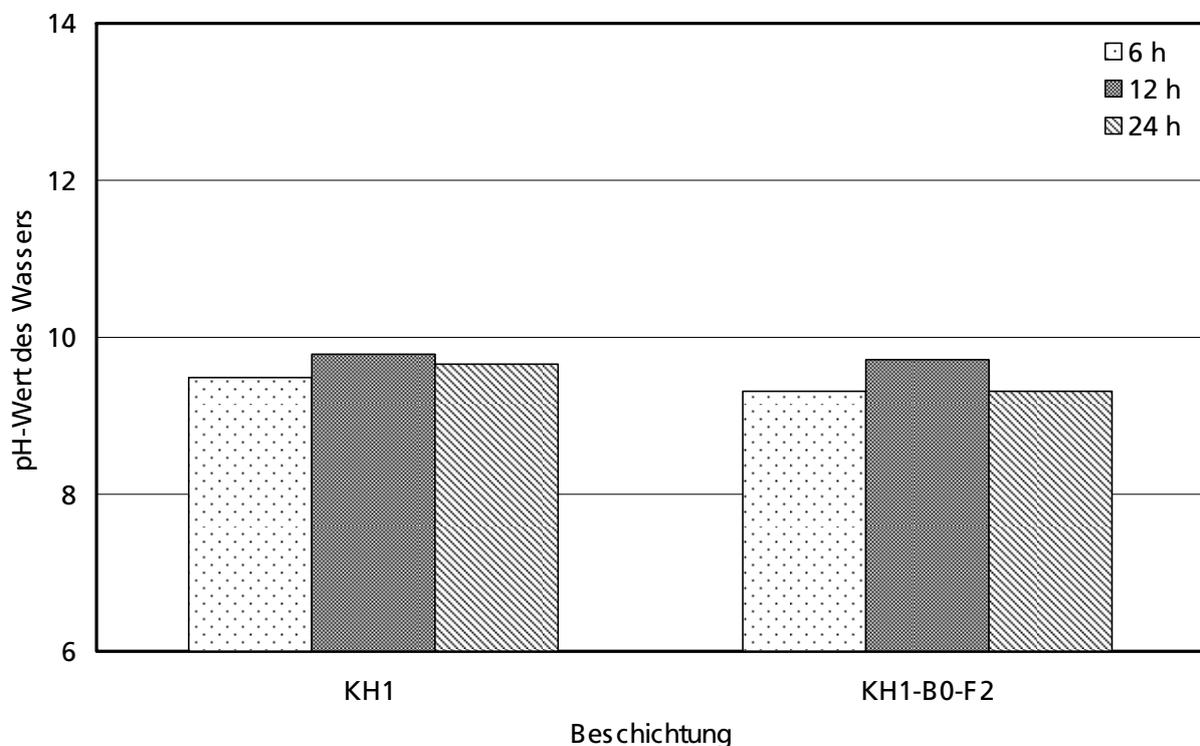


Bild 70:
Vergleich unterschiedlicher Tauchdauern ohne Wasserwechsel: pH-Wert des Wassers

Die elektrische Leitfähigkeit der Wässer nimmt mit steigender Tauchdauer deutlich zu (Bild 154). Beim Styrolacrylatputz KH1 steigt die Leitfähigkeit von 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nach einer Tauchdauer von sechs Stunden auf 135 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nach 24 Stunden an. Bei der Dispersionsfarbe auf Styrolacrylatputz (KH1-B0-F2) liegen leicht niedrigere Werte vor, es erfolgt ein Anstieg der Leitfähigkeit von 72 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf 112 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Menge an Ionen, die aus den Beschichtungen ausgewaschen werden, nimmt mit der Dauer des Tauchversuchs zu.

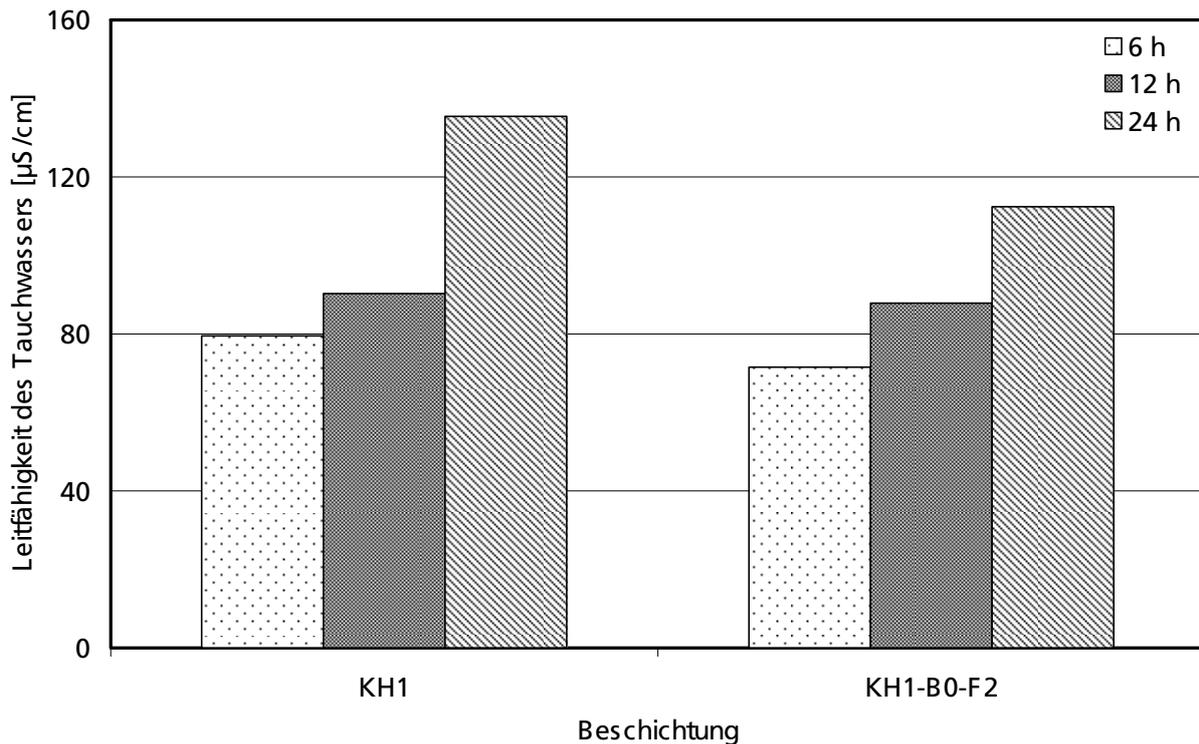


Bild 71:
Vergleich unterschiedlicher Tauchdauern ohne Wasserwechsel: Leitfähigkeit des Wassers.

Eine Abnahme der Wirkstoff-Gehalte in den Beschichtungen mit zunehmender Tauchdauer wird nicht beobachtet (Bild 72 und Bild 73). Besonders bei Terbutryn zeigen sich mit mittleren Wiederfindungen $> 400\%$ sehr hohe Werte für die Prüfkörper, die 24 Stunden lang getaucht wurden.

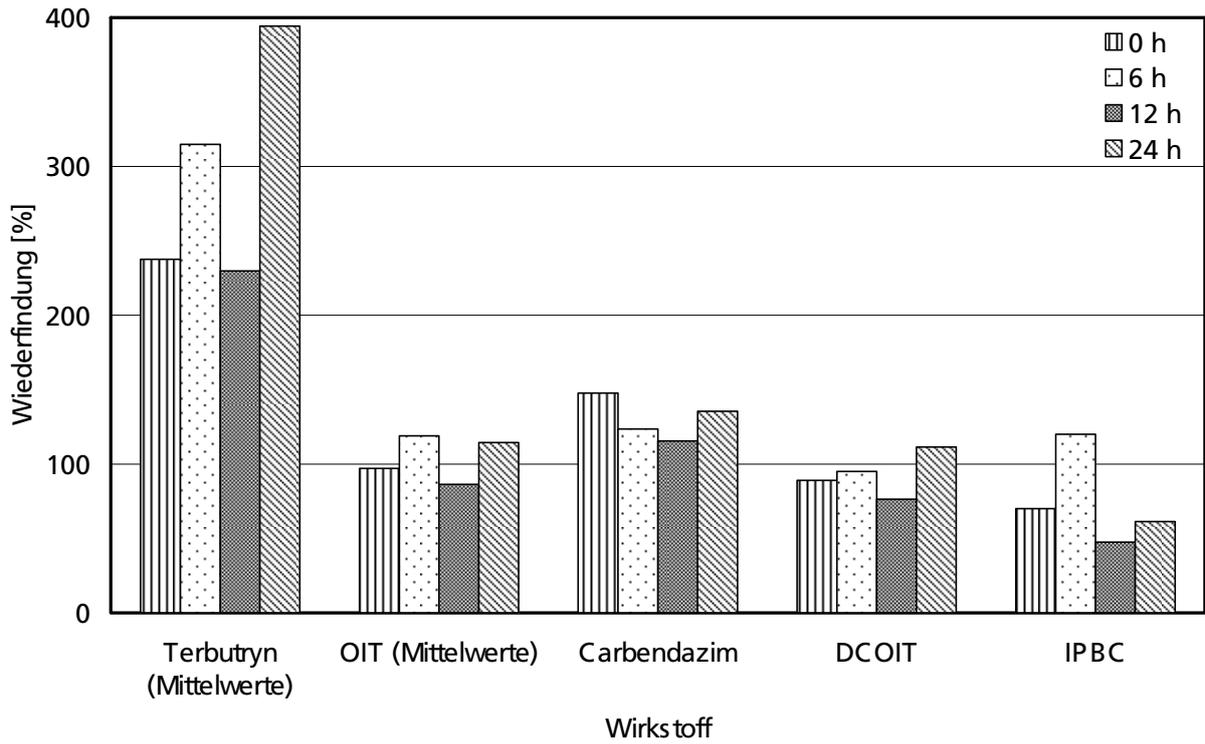


Bild 72: Wirkstoffwiederfindungen in der Beschichtung nach unterschiedlichen Tauchdauern ohne Wasserwechsel: KH1

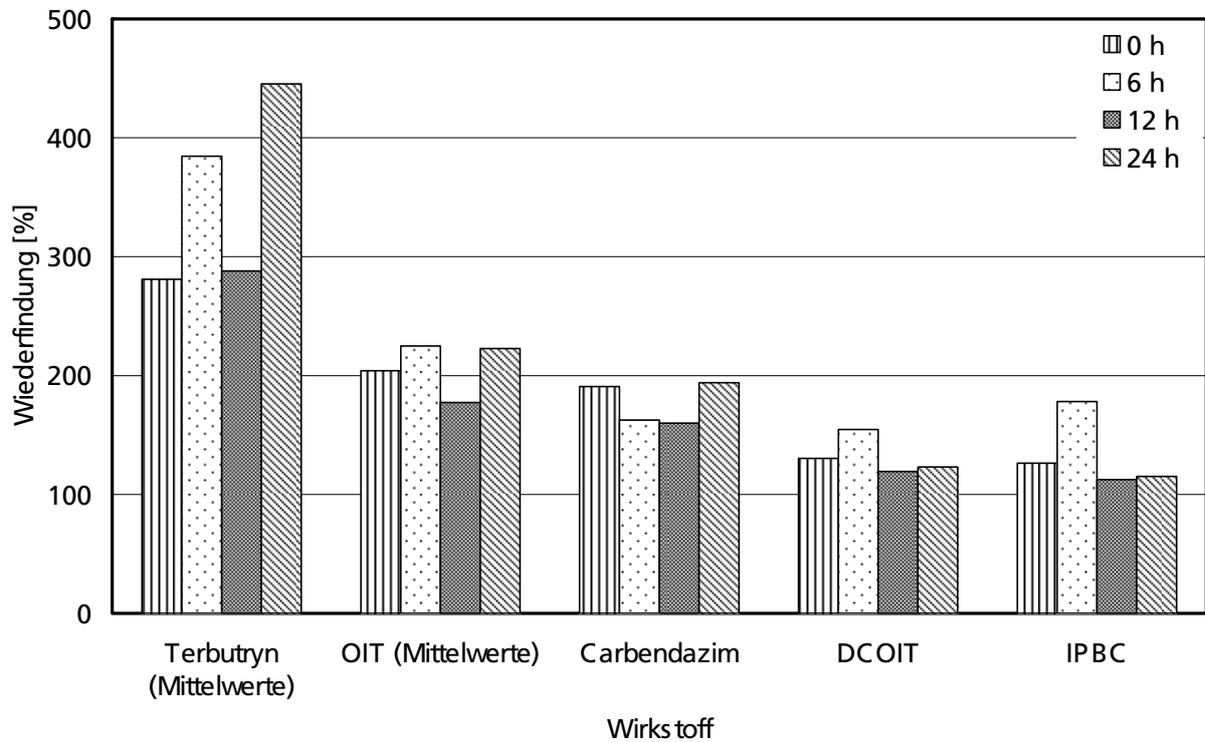


Bild 73: Wirkstoffwiederfindungen in der Beschichtung nach unterschiedlichen Tauchdauern ohne Wasserwechsel: KH1-B0-F2

Die im Tauchwasser nachgewiesenen Wirkstoffmengen stehen im Widerspruch zu den in den Beschichtungen gefundenen, annähernd gleichbleibenden. Mit zunehmender Tauchdauer werden aus beiden Beschichtungen steigende Wirkstoffmengen ausgewaschen (Bild 74 und Bild 75). Aus der Farbe wird mehr Wirkstoff ausgewaschen als aus dem Putz. Aus beiden Beschichtungen am stärksten ausgewaschen wird der Wirkstoff OIT, nach 24 Stunden Tauchdauer werden 24 % der ursprünglich in der Farbe eingesetzten Wirkstoffmenge im Wasser ermittelt (knapp 15 % beim Putz KH1). Wie auch in der Exposition werden die niedrigsten Auswaschungen für den Wirkstoff DCOIT festgestellt.

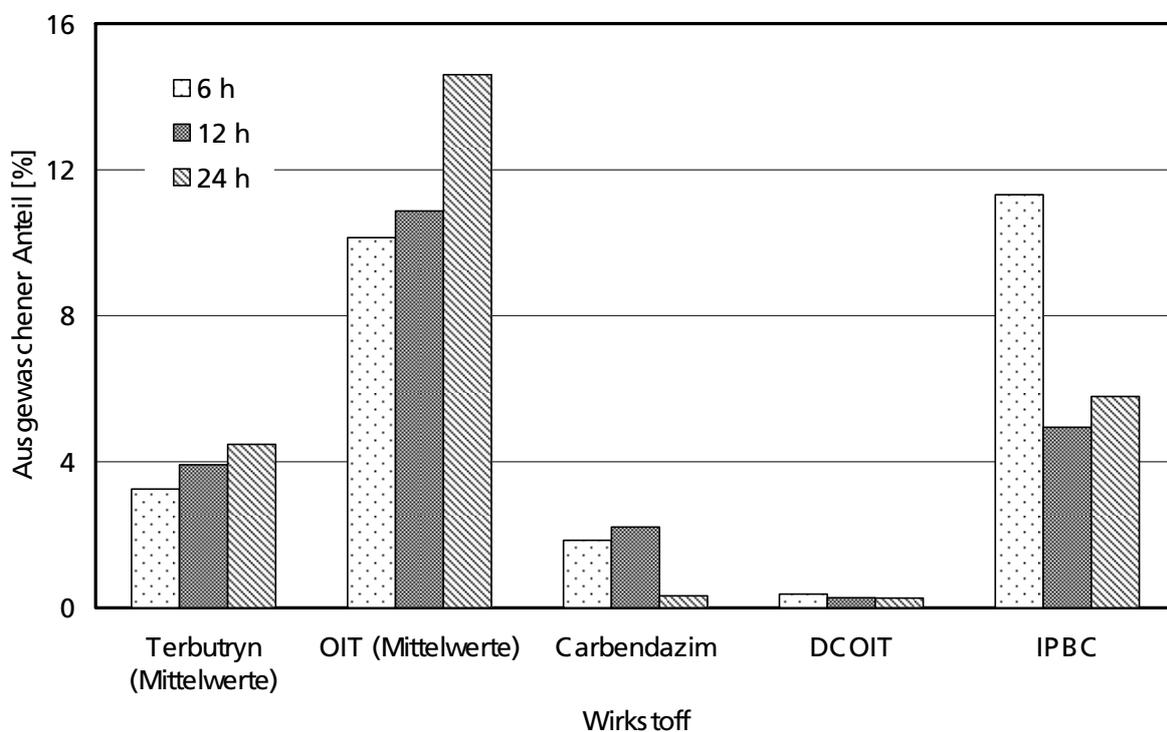


Bild 74:
Ausgewaschene Anteile der eingesetzten Wirkstoffe in Abhängigkeit von der Tauchdauer ohne Wasserwechsel:
KH1.

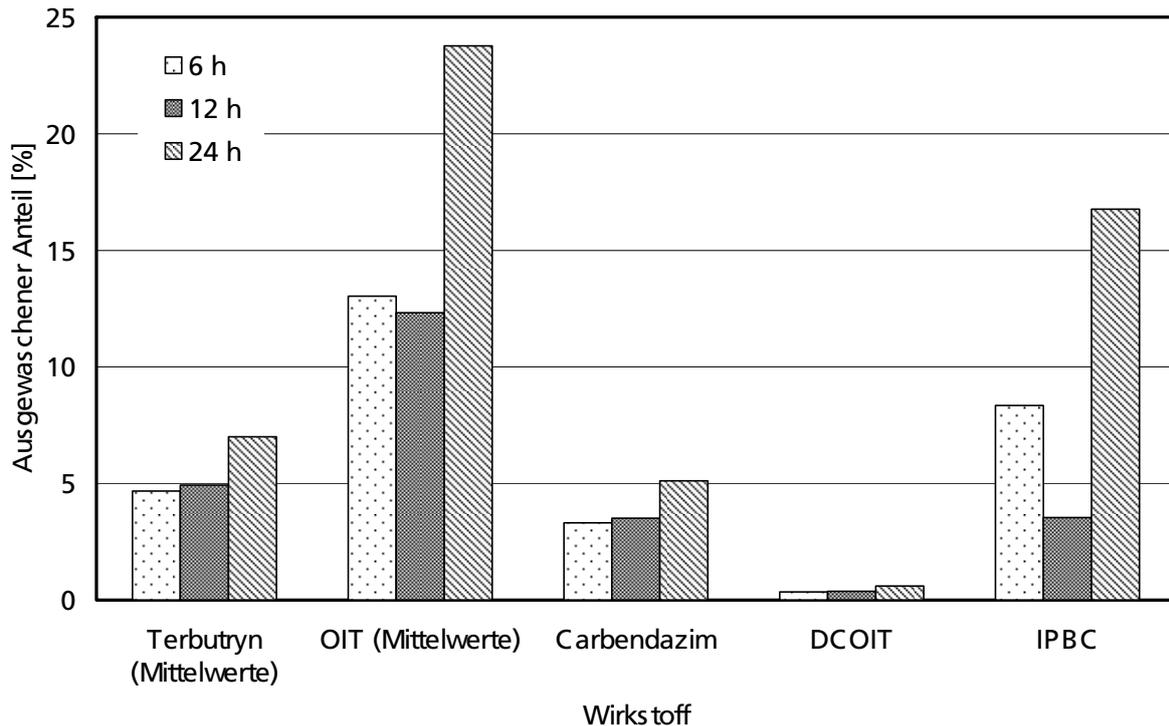


Bild 75:
Ausgewaschene Anteile der eingesetzten Wirkstoffe in Abhängigkeit von der Tauchdauer ohne Wasserwechsel:
KH1-B0-F2

4.2.1.2 Tauchversuche mit Wasserwechsel

Bei der zweiten Versuchsreihe wird nach jedem Tauchintervall der pH-Wert der Wasser gemessen. Die Wasser, in die der Styrolacrylatputz KH1 getaucht wurde, weisen mit Ausnahme der Tauchdauer $t = 18$ Stunden höhere pH-Werte auf als die des Styrolacrylatputzes KH1 mit Dispersionsfarbe F2. Nach einer Tauchdauer von sechs Stunden liegen die pH-Werte bei 9,8 (KH1) und 9,7 (KH1-B0-F2). Dann nahmen die Werte auf 8,7 nach 18 Stunden ab. Nach 96 Stunden steigen die pH-Werte wieder auf 9,5 bzw. 9,2 (Bild 76).

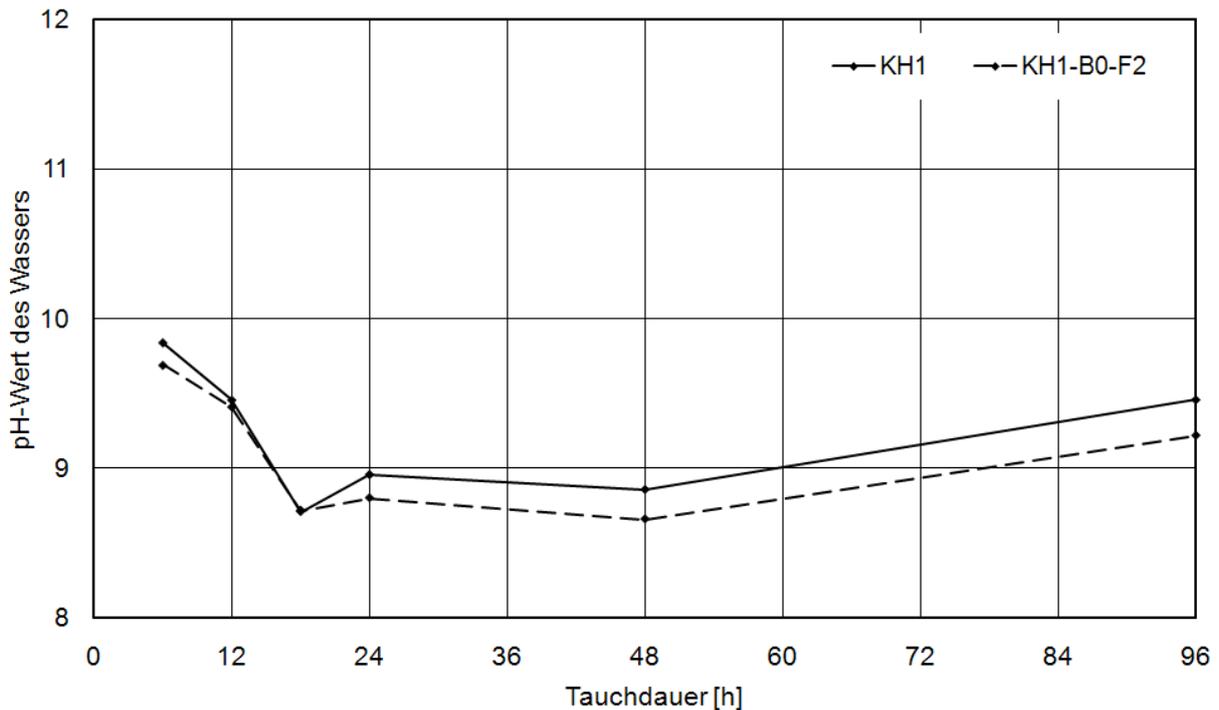


Bild 76:
Entwicklung der pH-Werte des Wassers im Tauchversuch mit Wasserwechsel

Der bei den pH-Werten beschriebene Verlauf ist bei der elektrolytischen Leitfähigkeit noch ausgeprägter (Bild 77). Maximale Werte werden nach einer Tauchdauer von 6 Stunden gemessen ($81 \mu\text{S}/\text{cm}$ bei KH1, $72 \mu\text{S}/\text{cm}$ bei KH1-B0-F2). Bis zur Tauchdauer $t = 24$ Stunden nehmen die Leitfähigkeiten auf im Mittel $16 \mu\text{S}/\text{cm}$ für KH1 sowie $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ für KH1-B0-F2 ab. Dann folgt wieder ein deutlicher Anstieg auf $67 \mu\text{S}/\text{cm}$ (KH1) und $54 \mu\text{S}/\text{cm}$ (KH1-B0-F2) nach 96 Stunden.

Diese Entwicklung der Leitfähigkeit gibt einen Hinweis auf den ablaufenden Mechanismus. Zunächst werden die oberflächennahen Ionen gelöst und abgewaschen. Nach der Verarmung der Oberfläche müssen aus tieferen Schichten gelöste Ionen an die Oberfläche diffundieren, wo sie dann abgewaschen werden können und so den Anstieg der elektrolytischen Leitfähigkeit bewirken.

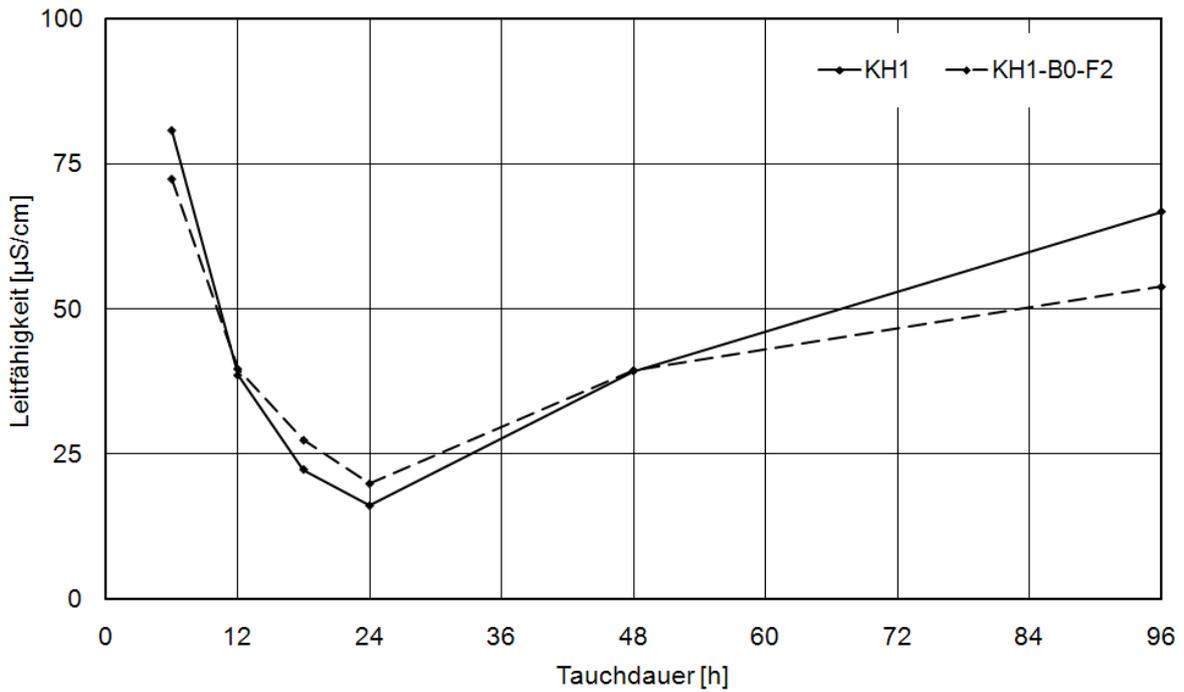


Bild 77:
Entwicklung der Leitfähigkeit des Wassers im Tauchversuch mit Wasserwechsel.

Die Wirkstoff-Gehalte im Styrolacrylatputz KH1 entwickeln sich im Tauchversuch in unterschiedlicher Weise. Teilweise fallen starke Schwankungen im Zeitverlauf auf (Bild 78). Die deutlichste Abnahme ist für den Wirkstoff Terbutryn zu beobachten. Der DCOIT-Gehalt ändert sich hingegen kaum.

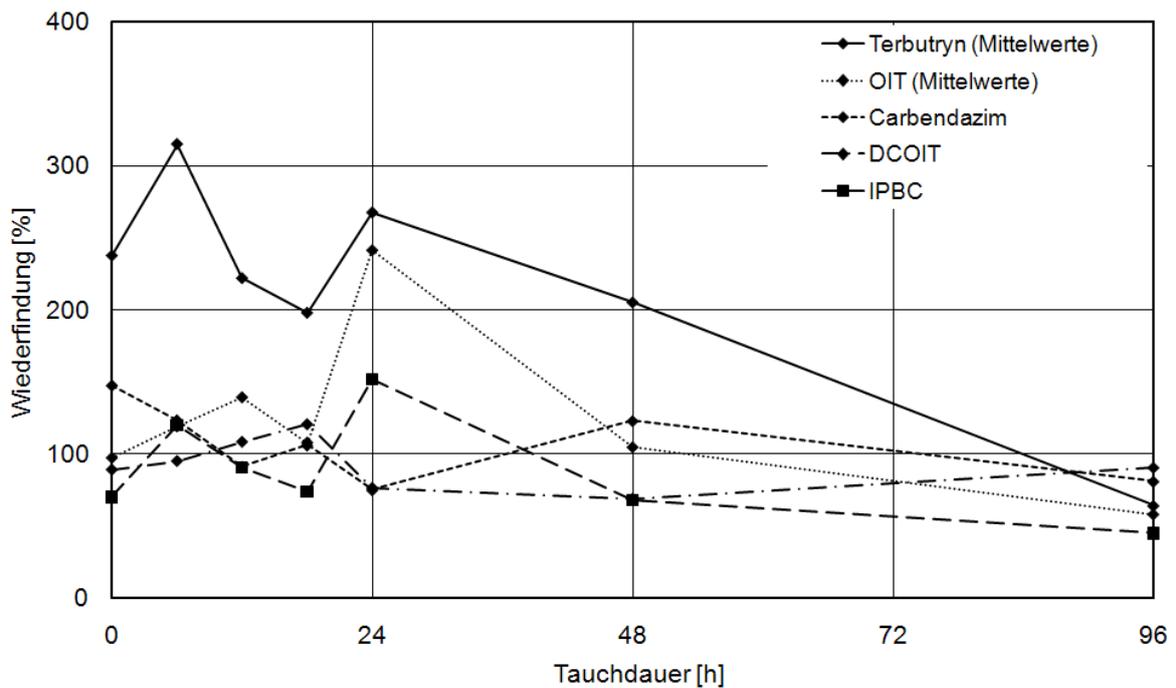


Bild 78:
Wirkstoffwiederfindungen in der Beschichtung im Tauchversuch mit Wasserwechsel: KH1

Die Verläufe der in den Wässern ermittelten Wirkstoffkonzentrationen ähneln denen der oben beschriebenen elektrolytischen Leitfähigkeit (Bild 79). Bis zu einer Tauchdauer von 24 Stunden sind abnehmende Wirkstoffkonzentrationen zu verzeichnen, danach steigen sie wieder an. Nur für den Wirkstoff DCOIT werden nach jedem Tauchintervall annähernd gleich bleibende, geringe Auswaschungen ermittelt (zwischen 0,3 % und 0,9 % der ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmenge). Für die anderen Wirkstoffe werden die höchsten Auswaschungen nach dem ersten Tauchintervall nachgewiesen (Tauchdauer $t = 6$ Stunden). Die Beträge der Auswaschungen spiegeln dabei die Reihenfolge der Löslichkeiten der Wirkstoffe wieder. Der höchste Wert wird für OIT gefunden. Der ausgewaschene Anteil beträgt nach dieser Tauchdauer 7,3 % der eingesetzten Wirkstoffmenge. Nach dem letzten Tauchintervall (gesamte Tauchdauer $t = 96$ Stunden) liegt die OIT-Auswaschung noch bei 3,4 %, Carbendazim und IPBC bei 2,5 % und Terbutryn bei 1,8 %.

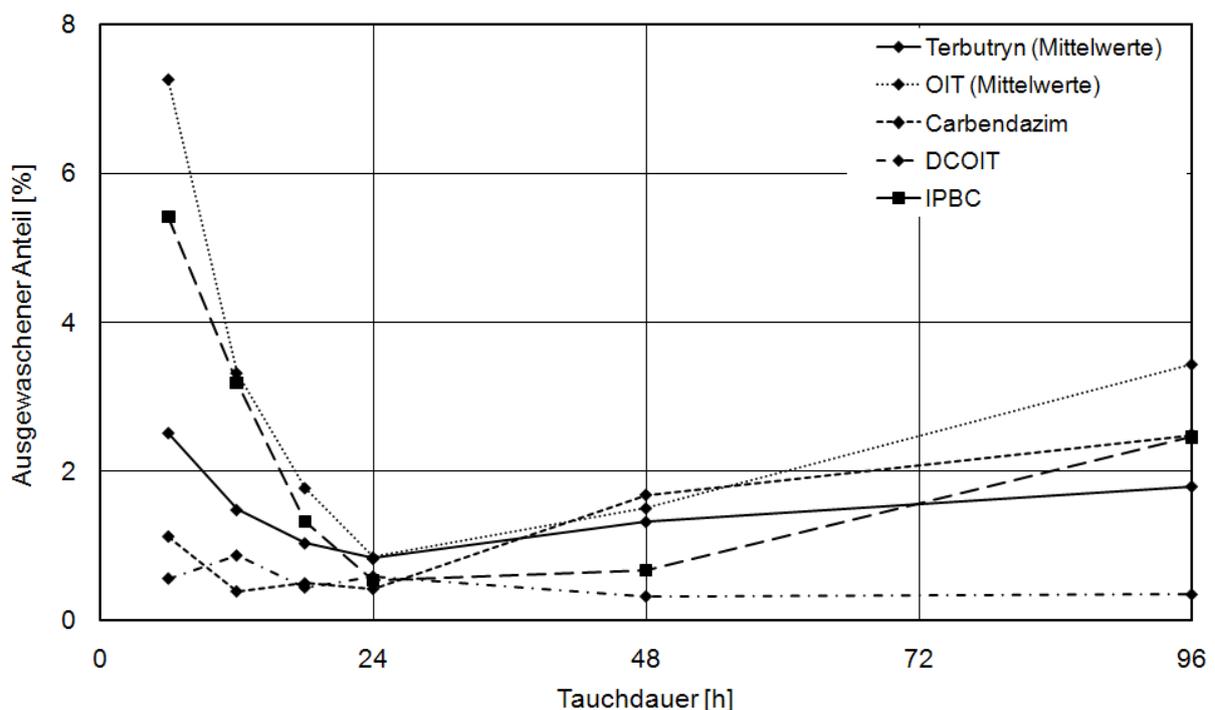


Bild 79:
Auswaschungen aus KH1 im Tauchversuch mit Wasserwechsel.

Insgesamt werden nach einer Tauchdauer von 96 Stunden bis zu 18 % der ursprünglich eingesetzten OIT-Menge aus dem Styrolacrylatputz KH1 ausgewaschen (Bild 80). Bei IPBC sind es 13,6 %, bei Terbutryn 9 %, bei Carbendazim 6,6 % und bei DCOIT 3,1 %. Die Summenkurven weisen annähernd logarithmische Verläufe auf (Carbendazim eher linear).

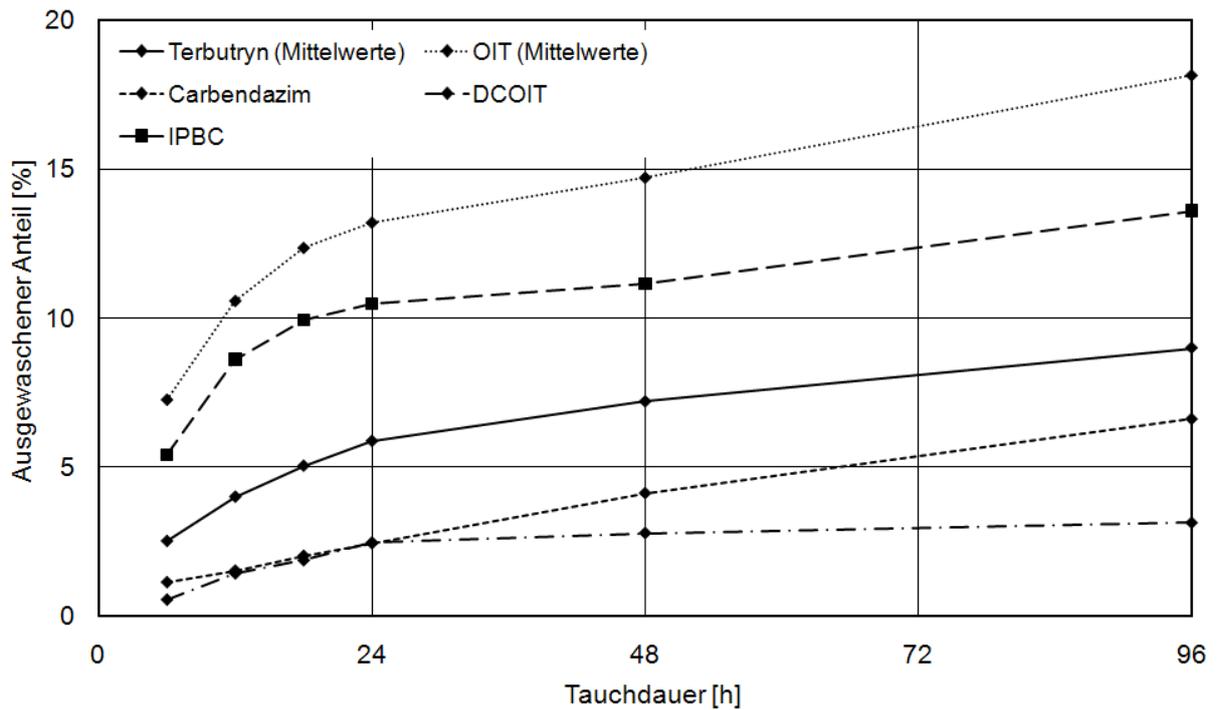


Bild 80:
Auswaschungen aus KH1 im Tauchversuch mit Wasserwechsel, Summenkurven.

Ein ähnliches Bild wie beim Styrolacrylatputz KH1 zeigt sich auch für die Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1-B0-F2 (Bild 81). Auch hier weisen die Wirkstoff-Gehalte der Beschichtungen mitunter hohe Schwankungen auf. Dennoch zeigt sich bis zu der gesamten Tauchdauer von 96 Stunden eine deutliche Abnahme der Wirkstoff-Gehalte in der Putz-Farb-Schicht. Die erreichten Wirkstoffwiederfindungen betragen zwischen 42 % (IPBC) und 66 % (Carbendazim).

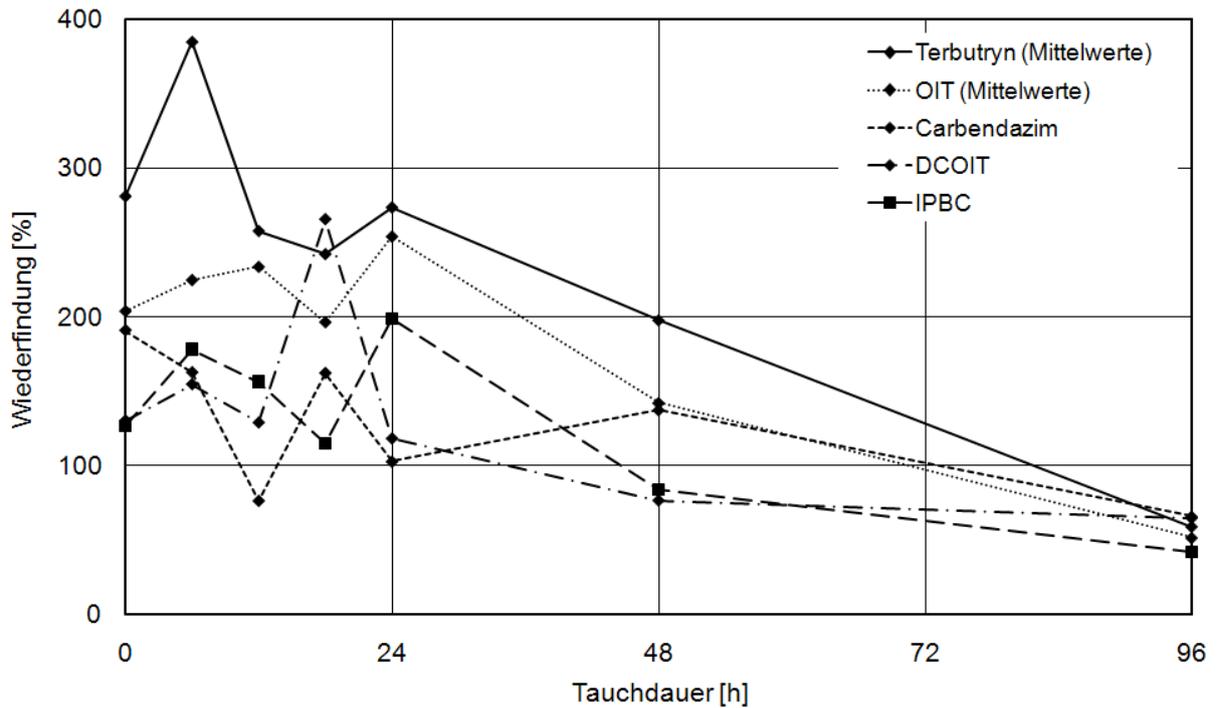


Bild 81:
Wirkstoffwiederfindungen in der Beschichtung im Tauchversuch mit Wasserwechsel: KH1-B0-F2.

Auch die Wirkstoff-Auswaschungen aus KH1-B0-F2 erreichen nach 24 Stunden Tauchdauer das Minimum (Bild 82). Ausnahme ist wieder DCOIT mit Auswaschungen zwischen 0,2 % und 1 % der ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmenge. Die anderen Wirkstoffe werden aus der Farbe tendenziell stärker ausgewaschen als aus dem oben beschriebenen Putz. Maximal werden für OIT 9,8 % nach dem ersten Tauchintervall von 6 Stunden im Wasser nachgewiesen.

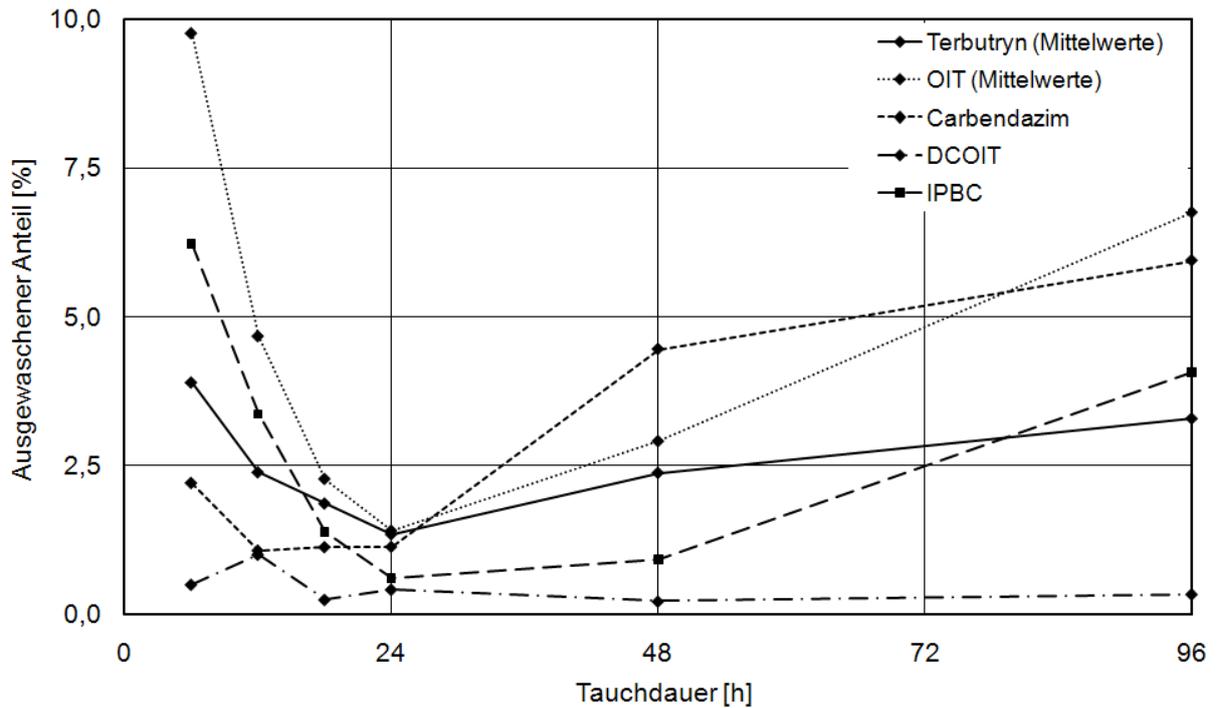


Bild 82:
Auswaschungen aus KH1-B0-F2 im Tauchversuch mit Wasserwechsel.

In Summe werden nach 96 Stunden Tauchdauer 27,8 % der eingesetzten OIT-Menge aus der Beschichtung ausgewaschen (Bild 83). Die IPBC-Auswaschung beträgt 16,6 %, die Summenwerte von Carbendazim und Terbutryn liegen mit 15,9 % und 15,1 % in einem ähnlichen Bereich. Die gesamte DCOIT-Auswaschung beträgt 2,7 %.

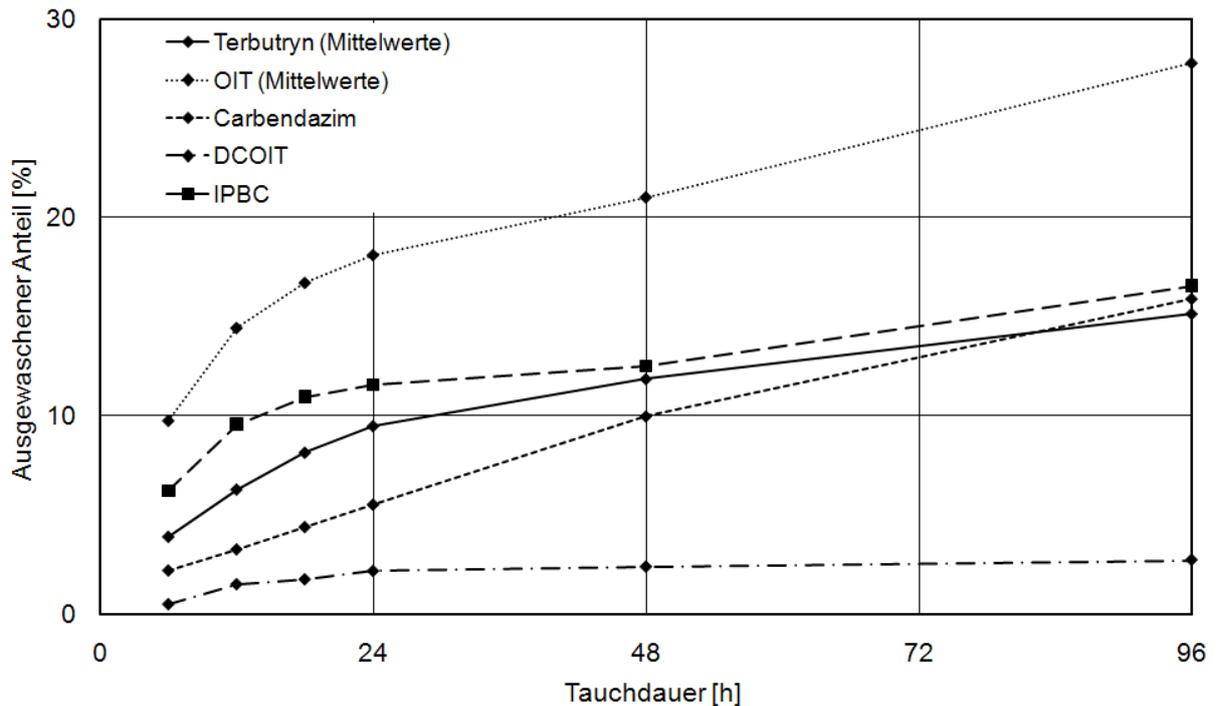


Bild 83:
Auswaschungen aus KH1-B0-F2 im Tauchversuch mit Wasserwechsel, Summenkurven

4.2.2 Einfluss von Wärme

Unter den klimatischen Bedingungen, wie sie am Standort Holzkirchen herrschen, können auf weißen Fassadenoberflächen Temperaturen von bis zu 45 °C erreicht werden. In einem weiteren Versuchsteil wurden daher Prüfkörper in einem steuerbaren belüfteten Trockenschrank (Vakuumtrockenschrank der Firma Binder) bei 40 °C bzw. 60 °C gelagert. Die Versuchsdauer betrug vier, sieben und zehn Tage.

Die Ergebnisse für beide untersuchten Beschichtungen verdeutlichen den Einfluss der Temperatur auf die Wirkstoff-Gehalte (Bild 84 und Bild 85). Während eine Temperatur von 40 °C gar keine oder kaum Auswirkungen auf die Wirkstoffwiederfindungen in den Beschichtungen hat, zeigt sich bei 60 °C eine Abnahme der Wirkstoffwiederfindungen. Die Dauer der Wärmebehandlung war dabei unerheblich.

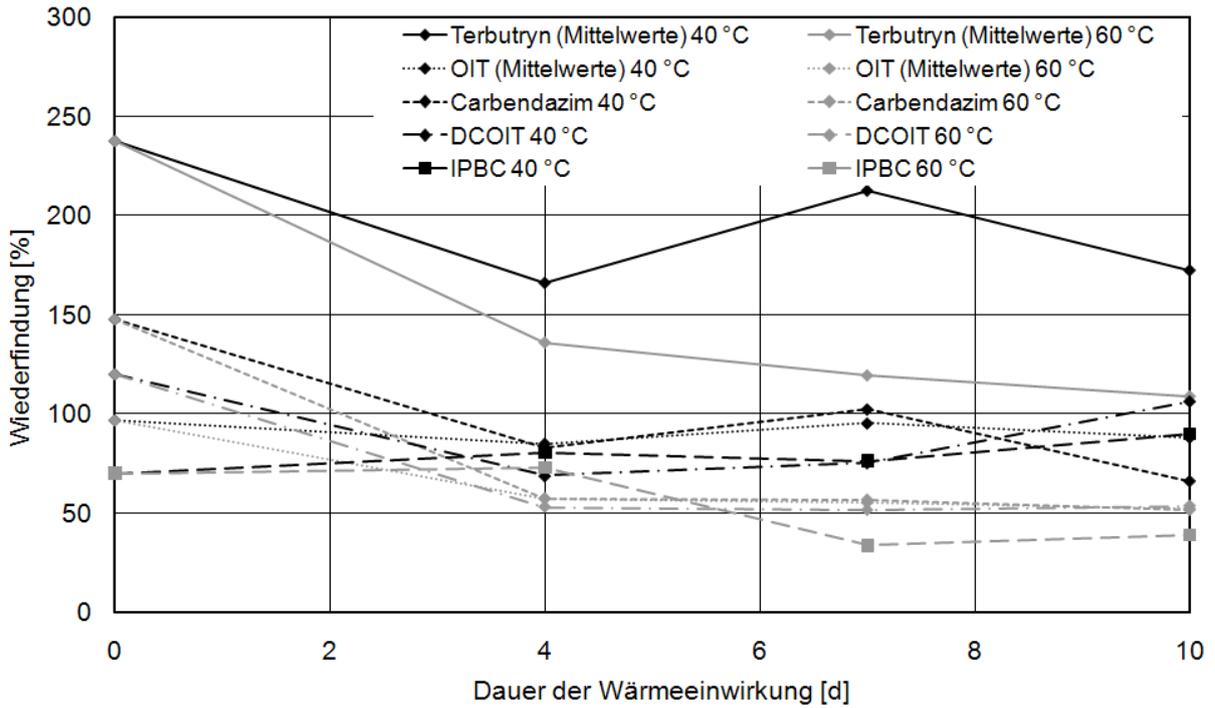


Bild 84:
Wirkstoffwiederfindung in der Beschichtung unter Wärmeeinwirkung: KH1.

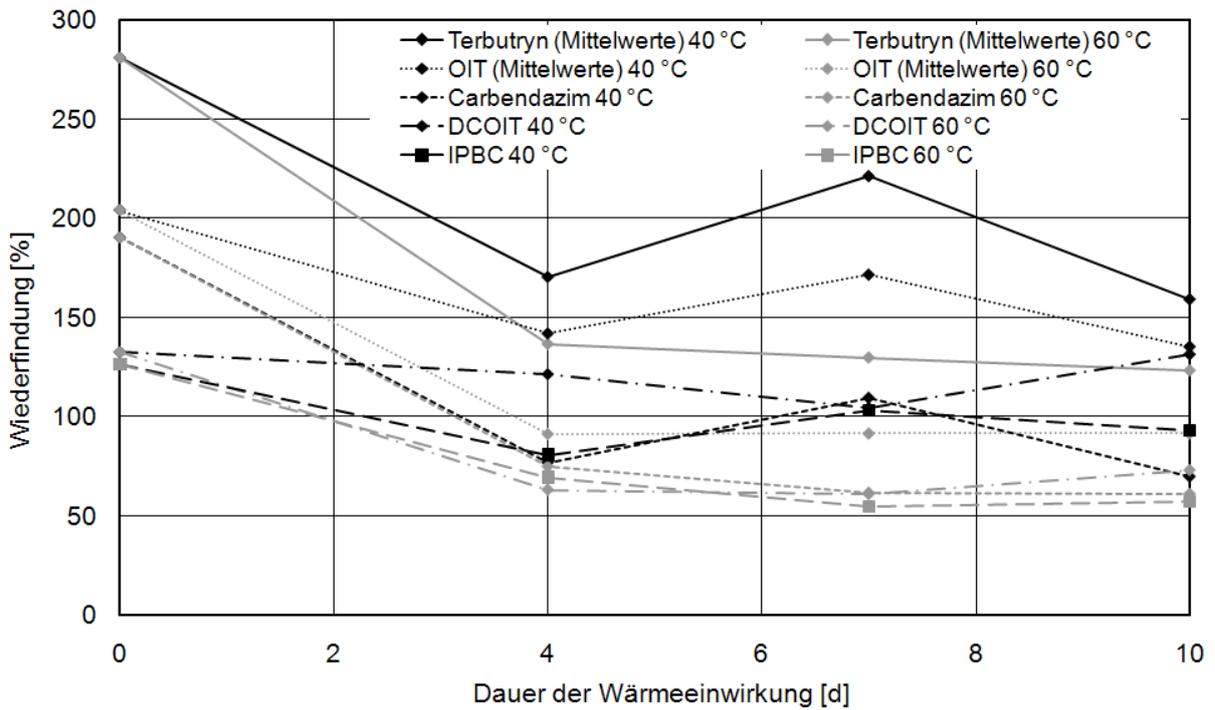


Bild 85:
Wirkstoffwiederfindung in der Beschichtung unter Wärmeeinwirkung: KH1-B0-F2

4.2.3 Einfluss von solarer Strahlung

Um einen Hinweis auf den Einfluss von Solarstrahlung auf die Wirkstoffe in den Beschichtungen zu erhalten wurden Bestrahlungsversuche durchgeführt. Durch die Bestrahlung wurden auf der Prüfkörper-Oberfläche eine Temperatur von 40 °C und eine Lichtintensität mit einem Mittelwert von 450 W/m² erreicht. An klaren Sonnentagen können im Freiland maximal 1000 W/m² gemessen werden. Das Emissionsspektrum der verwendeten ULTRA-VITALUX-Strahler der Firma Osram ist dem des Sonnenlichts sehr ähnlich. Die Prüfkörper wurden in Intervallen von acht Stunden bis zu einer maximalen Bestrahlungsdauer von 48 Stunden bestrahlt. Die Beschichtungen wurden nach 24 sowie nach 48 Stunden Bestrahlungsdauer auf ihren Wirkstoffgehalt untersucht.

Bei beiden Beschichtungen ist mit zunehmender Dauer der Bestrahlung eine Abnahme der Wirkstoff-Gehalte in den Beschichtungen zu beobachten (Bild 86 und Bild 87). Im Vergleich mit den Ergebnissen der reinen Wärmebehandlung bei 40 °C bzw. 60 °C wird Folgendes erkennbar:

- Trotz kürzerer Versuchsdauer werden unter Einwirkung von Strahlung teilweise gleiche oder niedrigere Wirkstoff-Gehalte der Beschichtungen erzielt als bei 40 °C allein und längerer Versuchsdauer (IPBC, OIT, Terbutryn, DCOIT, nur nicht bei Carbendazim).
- Bei 60 °C ohne Bestrahlung sind die Wirkstoff-Gehalte am niedrigsten.

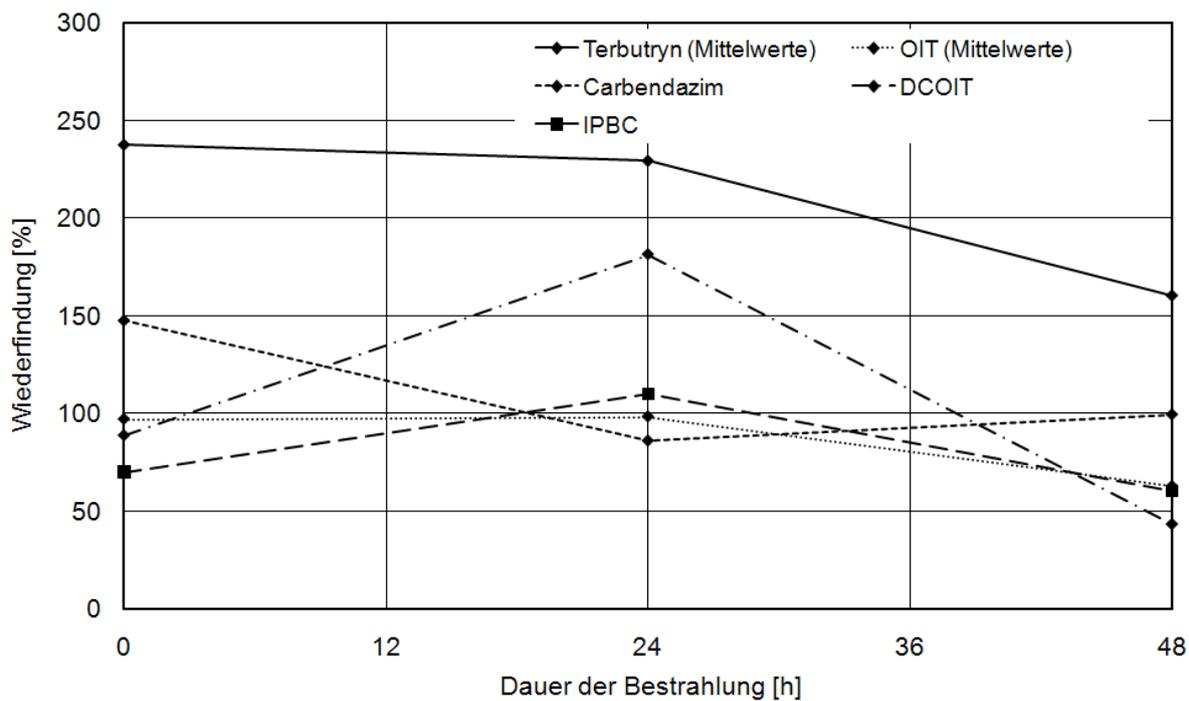


Bild 86:
Wirkstoffwiederfindung in der Beschichtung unter Einwirkung von Strahlung: KH1.

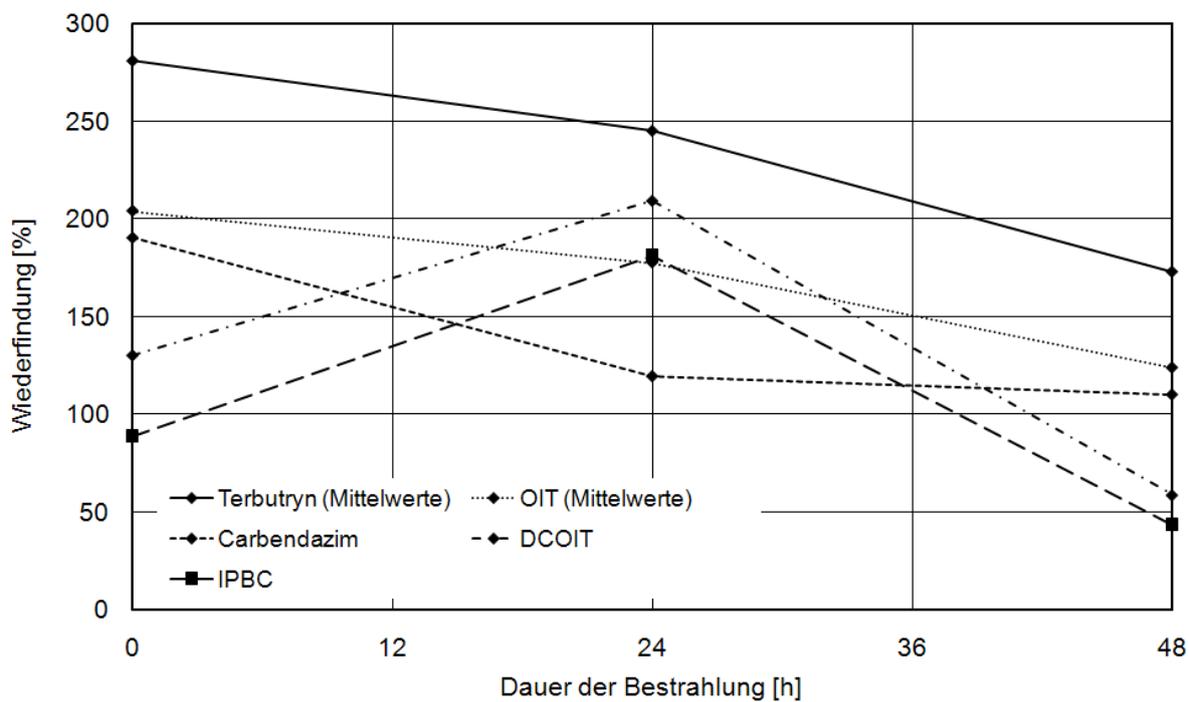


Bild 87:
Wirkstoffwiederfindung in der Beschichtung unter Einwirkung von Strahlung: KH1-B0-F2.

4.2.4 Kombination von Auswaschung und Bestrahlung

In einem letzten Versuchsteil wurden Tauch- und Bestrahlungsversuch kombiniert. Die Prüfkörper wurden zunächst sechs Stunden getaucht und nach einer mindestens zwölfstündigen Trocknungszeit acht Stunden lang bestrahlt. Diese Intervalle wurden bis zu einer gesamten Tauch- und Bestrahlungsdauer von je 24 Stunden wiederholt. Anschließend wurden die Beschichtungen auf ihren Wirkstoffgehalt analysiert.

Die Wirkstoff-Gehalte der beiden Beschichtungen liegen im Tauchversuch ohne Bestrahlung nach 24 Stunden Tauchdauer fast immer höher als die ermittelten Ausgangsgehalte (Bild 88 und Bild 89). Es erscheint möglich, dass durch die während des Tauchens stattfindenden Lösungs- und Transportvorgänge Wirkstoffe aus dem Armierungsmörtel in den Oberputz befördert und somit bei der Analytik erfasst werden. Bei zusätzlicher Bestrahlung im kombinierten Versuch werden dann Wirkstoffe zerstört, was zu den niedrigeren Wiederfindungen führt.

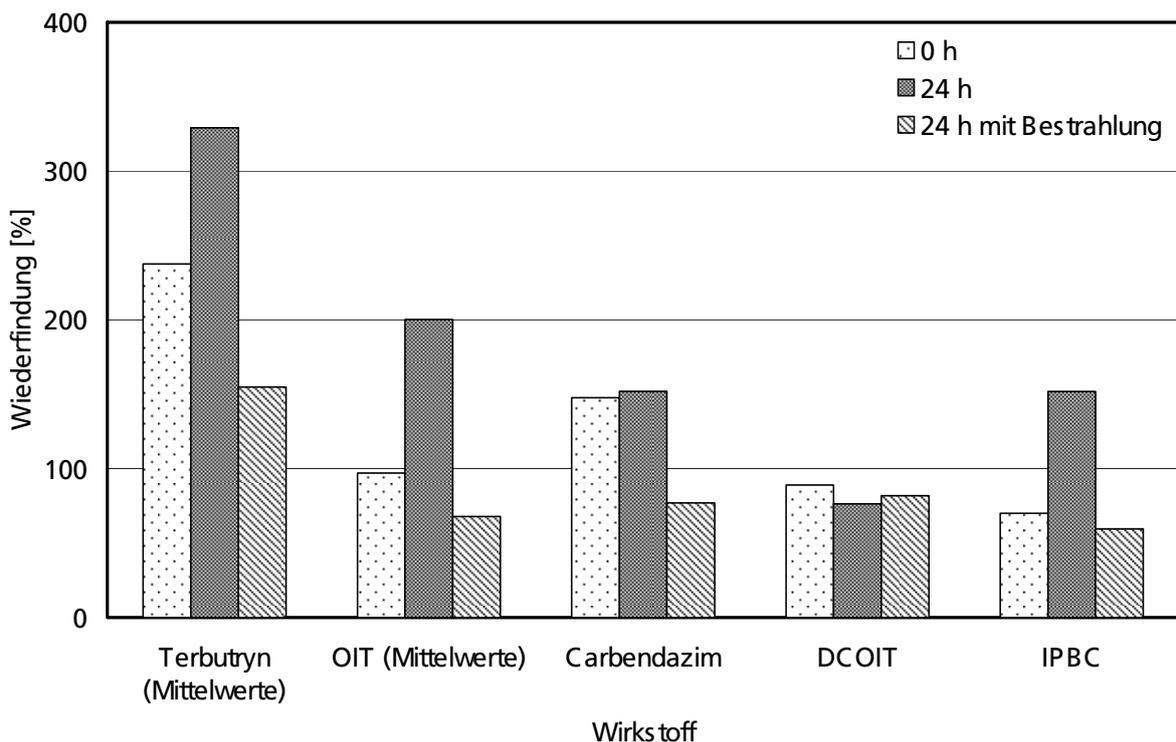


Bild 88:
Vergleich der Wiederfindungen nach insgesamt 24 h Tauchen mit und ohne Bestrahlung (beide Versuche mit Wasserwechsel): KH1.

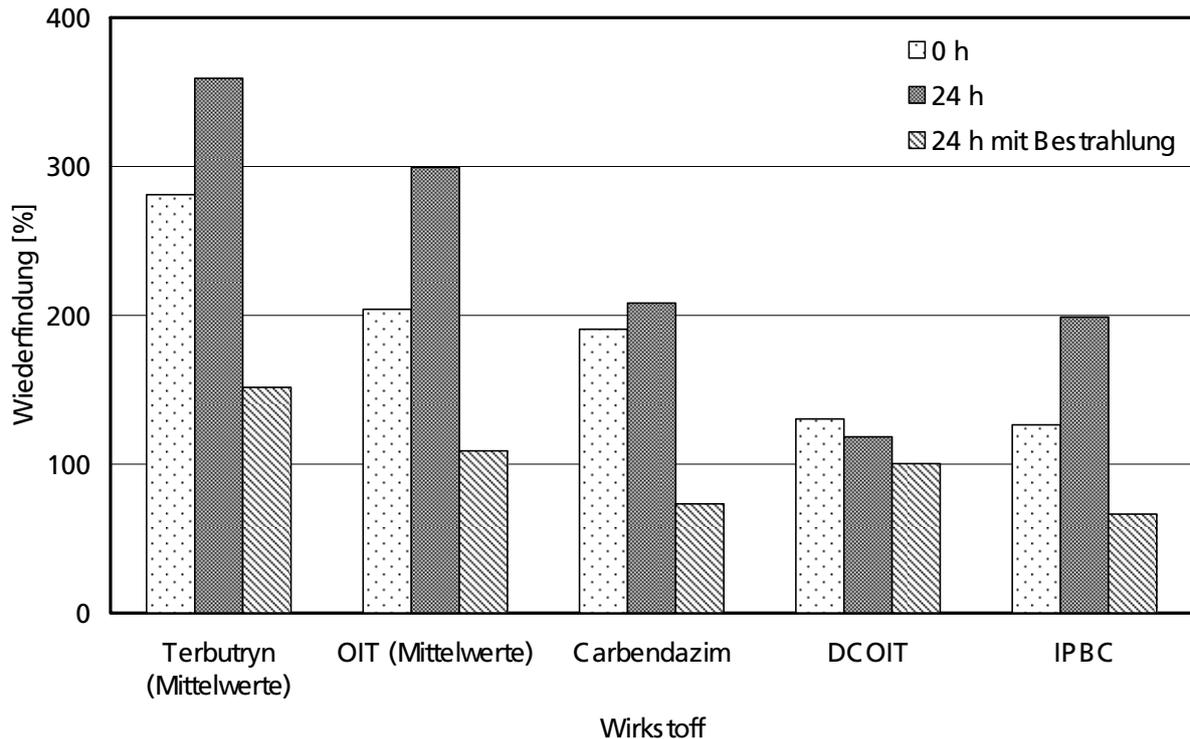


Bild 89:
Vergleich der Wiederfindungen nach insgesamt 24 h Tauchen mit und ohne Bestrahlung (beide Versuche mit Wasserwechsel): KH1-B0-F2.

4.3 Ergebnisse des Laborvergleichs

Zur Absicherung der Analysenergebnisse aus der Untersuchung der Beschichtungen wurde unter Mitwirkung der Projektpartner des Forschungsvorhabens ein dreistufiger Laborvergleich durchgeführt. Ziel des Laborvergleichs war es, die kritischen Verfahrensschritte zu identifizieren und einen ersten Eindruck über die Streuung der angewandten Verfahren zu erhalten. In dem dreistufigen Laborvergleich wurden, aufeinander aufbauend, die verschiedenen Verfahren der instrumentellen Analytik, der Probenvorbereitung und des kompletten analytischen Ablaufs von Probenahme bis chemischer Analyse anhand ausgewählter Beschichtungsvarianten verglichen (Tabelle 22).

Tabelle 22:
Im Laborvergleich verwendete Varianten und zu bestimmende Analyten.

Beschichtung	Analyten
KH1-B2	OIT, Terbutryn, Carbendazim
KH1-B3	OIT, Terbutryn, DCOIT
KH1-B4	OIT, Terbutryn, IPBC
KH1-B5	OIT, Terbutryn, Zink-Pyrithion (optional)
KH1-B0-F2-B2	OIT, Terbutryn, Carbendazim
KH1-B0-F2-B3	OIT, Terbutryn, DCOIT
KH1-B0-F2-B4	OIT, Terbutryn, IPBC
KH1-B0-F2-B5	OIT, Terbutryn, Zink-Pyrithion (optional)

Die Herstellung der Extrakte für Stufe 1 und des Fräsguts für Stufe 2 des Laborvergleichs erfolgte im Oktober 2007, ca. 2,5 Jahre nach Herstellung der Prüfkörper. Die Analysen der Extrakte wurden im November 2007 durchgeführt, die der pulverförmigen Proben im Februar und März 2008. Die Untersuchungen an den Prüfstücken (Stufe 3) fanden im Februar und März 2009 statt. Die Beschichtungen waren zu diesem Zeitpunkt knapp vier Jahre alt.

Die am Laborvergleich teilnehmenden Laboratorien wenden für die Untersuchungen unterschiedliche hausinterne Verfahren an. Bei der Probenahme wird bei drei Laboren die zu untersuchende Schicht abgefräst. Fünf Labore gewinnen ihr Prüfgut durch Abkratzen der Beschichtung, wobei zwei Labore zunächst die Polystyrol-Schicht der Prüfkörper entfernen und sich der zu untersuchenden Schicht quasi von unten her nähern. Nach dem Abkratzen der Beschichtung wird das Prüfgut in drei Laboren durch Aufmahlen oder Zerreiben im Mörser weiter zerkleinert. Unterschiede bestehen auch hinsichtlich der abgetragenen Schichten. Sechs Labore verwenden für ihre Untersuchungen die Deckschicht aus Edelputz bzw. aus Edelputz und aufgetragener Farbe, als Grenzschicht dient der dunkler gefärbte Armierungsmörtel. Ein Labor trägt zur Analyse von wirkstoffhaltiger Farbe nur die Farbschicht ab, während ein anderes Labor generell die komplette Putz- und Farbschicht inklusive Armierungsmörtel untersucht. Die abgetragenen Mengen variieren zwischen 0,5 g und 17 g, die abgetragenen Flächen weisen Größen zwischen 4 cm² (zwei Labore) und 75 cm² auf. Bei einem Labor ist die abzutragende Fläche nicht definiert.

Zur Extraktion der Wirkstoffe Terbutryn, OIT, Carbendazim, IPBC, und DCOIT aus den Proben werden in sechs Laboren Einwaagen von 0,5 g bis 2 g eingesetzt, zwei Labore extrahieren 9 g bis 15 g pulverförmige Beschichtung. Als Extraktionsmittel kommen hauptsächlich Methanol, teilweise wässrig oder mit Essigsäure versetzt, zum Einsatz. Ein Labor verwendet zur Elution essigsäures Tetrahydrofuran (THF). Die Extraktionsdauer im Ultraschallbad (7 Labore) beträgt zwischen 15 und 60 Minuten. In einem Labor wird die Beschichtung durch Schütteln extrahiert. Zur Abtrennung des Extrakts werden die Proben zentrifugiert oder filtriert.

Die instrumentelle Analytik wird in sieben Laboren mittels HPLC durchgeführt, die Identifizierung und Quantifizierung der Analyten erfolgt dabei hauptsächlich mit DAD (Diode Array Detector). Ein Labor wendet HPLC-Tandem-MS an. Als Trennsäulen in der HPLC werden C8- und C18-Phasen sowie einmal eine Mischphase mit Propylphenyl- und C18-Material eingesetzt. Als Eluenten dienen Acetonitril oder Gemische aus Acetonitril oder Methanol und Wasser. Die Analysenläufe werden mit Gradient oder isokratisch durchgeführt und dauern zwischen 10 und 60 Minuten, teilweise werden auch je nach Analyt unterschiedliche Läufe gefahren.

In allen teilnehmenden Laboren wird ein zusätzliches Verfahren zur Analytik von Zink-Pyrithion durchgeführt. Für die Extraktion des Wirkstoffes werden Einwaagen zwischen 0,5 g und 4 g verwendet. Als Extraktionsmittel wird in den meisten Fällen Methanol eingesetzt, wobei teilweise ein alkalischer pH-Wert eingestellt oder EDTA zugesetzt wird. Außerdem kommen Dimethylsulfoxid oder Chloroform zum Einsatz. Die Proben werden zwischen 15 und 60 Minuten lang im Ultraschallbad extrahiert oder geschüttelt. In einem Labor wird der Wirkstoff UV-photometrisch identifiziert und quantifiziert. Alle anderen Labore derivatisieren vor der Analytik mittels HPLC oder HPLC-Tandem-MS mit 4-Chlor-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBDCI). Die Derivatisierungszeit beträgt zwischen 10 Minuten und 2 Stunden, sechs Labore derivatisieren bei Raumtemperatur und eines bei 60 °C. Als Trennsäulen kommen die gleichen Phasen wie oben zum Einsatz, eluiert wird mit Gemischen aus Acetonitril oder Methanol und Wasser. Der Analyt wird bei allen Teilnehmern bei Retentionszeiten von maximal 10 Minuten detektiert.

4.3.1 STUFE 1: Untersuchung der Extrakte

An der ersten Stufe des Laborvergleichs nahmen sieben Labore teil. Untersucht wurden methanolische wirkstoffhaltige Extrakte, die aus unbewitterten Beschichtungen hergestellt wurden. Probenahme und Extraktion erfolgten am IBP. Eine Analytik in Bezug auf Zink-Pyrithion fand nicht statt.

Ausgewertet wurden die ermittelten Gehalte im Extrakt, eine Umrechnung der Ergebnisse der teilnehmenden Laboratorien auf die Wirkstoffkonzentrationen der Beschichtungen erfolgte nicht. Die relativen Standardabweichungen der Ergebnisse für die Extrakte der Putz-Proben liegen in den meisten Fällen zwischen 11,5 % und 16,9 % (Tabelle 23). Höhere Werte werden nur für OIT in der Variante KH1-B4 (22,2 %) und für DCOIT in KH1-B3 (25,4 %) gefunden. Bei den Ergebnissen aus den Analysen der Farben liegen die relativen Standardabweichungen tendenziell höher mit Werten zwischen 14,0 % und 25,5 %. Die höchsten relativen Standardabweichungen werden für DCOIT in KH1-B0-F2-B3 (25,5 %), IPBC in KH1-B0-F2-B4 (23,5 %) und Terbutryn in KH1-B0-F2-B4 (24,7 %) ermittelt. Die Ursache für die höheren relativen Standardabweichungen bei den Analysen der Farben liegt wahrscheinlich in den geringeren Wirkstoffkonzentrationen der untersuchten Putz- und Farbschicht. Gesetzmäßigkeiten in Abhängigkeit der von den einzelnen Laboratorien angewandten Verfahren können nicht festgestellt werden. Es zeigte sich jedoch eine gewisse Laborabhängigkeit. So sind die Einzelergebnisse eines Labors immer relativ niedrig, während ein anderes Labor tendenziell höhere Einzelergebnisse erzielt.

Tabelle 23:
Auswertung der Stufe 1 des Laborvergleichs (Wirkstoffkonzentrationen im Extrakt).

		KH1-B2	KH1-B3	KH1-B4	KH1-B5	KH1-B0- F2-B2	KH1-B0- F2-B3	KH1-B0- F2-B4	KH1-B0- F2-B5
Carben- dazim	n	7				7			
	Mittelwert [ppm]	11,2				4,8			
	Median [ppm]	10,7				4,6			
	Standard- abw. [ppm]	1,3				0,7			
	STD [%]	11,5				14,3			
DCOIT	n		8				8		
	Mittelwert [ppm]		8,3				3,9		
	Median [ppm]		8,2				4,1		
	Standard- abw. [ppm]		2,1				1,0		
	STD [%]		25,4				25,5		
IPBC	n			8				8	
	Mittelwert [ppm]			8,7				5,6	
	Median [ppm]			8,6				5,5	
	Standard- abw. [ppm]			1,2				1,3	
	STD [%]			13,4				23,5	
OIT	n	8	8	8	8	8	8	8	8
	Mittelwert [ppm]	2,8	3,5	2,6	2,9	2,4	2,0	2,4	1,7
	Median [ppm]	2,6	3,3	2,3	2,7	2,1	1,9	2,2	1,6
	Standard- abw. [ppm]	0,4	0,5	0,6	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3
	STD [%]	15,6	14,0	22,2	11,7	17,9	14,0	17,5	14,6
Terbutryn	n	8	8	8	8	8	8	8	8
	Mittelwert [ppm]	10,5	10,6	8,3	9,6	4,7	3,9	4,7	4,0
	Median [ppm]	10,1	10,1	8,0	9,1	4,6	3,7	4,6	3,9
	Standard- abw. [ppm]	1,5	1,6	1,3	1,6	0,9	0,6	1,2	0,9
	STD [%]	14,1	15,1	15,9	16,9	19,0	16,2	24,7	22,9

4.3.2 STUFE 2: Probenvorbereitung und instrumentelle Analytik

Die zweite Stufe des Laborvergleichs umfasste die Extraktion der Wirkstoffe aus Fräsgut nach den jeweiligen hausinternen Methoden der Versuchspartner sowie die anschließende chemische Analyse. Die Herstellung des pulverigen Probenmaterials erfolgte am IBP aus unbewitterten Beschichtungen. Den teilnehmenden Laboratorien stand jeweils ca. 1 g Fräsgut für die Untersuchung zur Verfügung.

Die relativen Standardabweichungen der Ergebnisse für die Extrakte der Putz-Proben liegen zwischen 15,2 % und 67,3 % (Tabelle 24). Die höchsten relativen Standardabweichungen weisen dabei DCOIT (67,3 %) und IPBC (56,9 %) auf. Bei OIT und Terbutryn, für die jeweils vier Vergleichs-Varianten vorliegen, sind erhebliche Unterschiede zwischen den Varianten feststellbar. Für den Wirkstoff OIT weist KH1-B4 eine relative Standardabweichung von 15,2 % auf, KH1-B2 dagegen 60,8 %. Für den Wirkstoff Terbutryn wird bei KH1-B4 eine relative Standardabweichung von 16,2 % und bei KH1-B5 von 42,1 % ermittelt. Drei Labore bestimmen zusätzlich den Zink-Pyrithion-Gehalt der pulverförmigen Probe. Die ermittelten Konzentrationen stimmen in Anbetracht der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge sehr gut überein, es wird eine relative Standardabweichung von 10 % berechnet. Im Gegensatz zu Stufe 1 des Laborvergleichs liegen die relativen Standardabweichungen der Analysen der Farben nicht generell höher als die der Putze. Es werden Werte im Bereich zwischen 12,9 % (Carbendazim) und 70,3 % (DCOIT) gefunden. Neben DCOIT weist auch IBPC eine sehr hohe relative Standardabweichung von 48,1 % auf. Der Wertebereich der vier Vergleichs-Varianten liegt für OIT zwischen 16,0 % (KH1-B0-F2-B3) und 33,5 % (KH1-B0-F2-B2), für Terbutryn zwischen 18,4 % (KH1-B0-F2-B2) 38,5 % (KH1-B0-F2-B5).

Alle Labore setzen als Extraktionsmittel Methanol ein. Unterschiede bestehen hinsichtlich der Extraktionsdauer. Es kann keine Gesetzmäßigkeit hierzu festgestellt werden. Analog zur ersten Stufe des Laborvergleichs wird jedoch eine gewisse Laborabhängigkeit deutlich. So liegen die Einzelergebnisse des gleichen Labors wie in Stufe 1 wieder tendenziell höher als der Durchschnitt. Die drei Labore, die den Zink-Pyrithion-Gehalt der Proben bestimmen, wenden jeweils unterschiedliche Methoden an. Das Labor mit der maximalen Extraktions- und Derivatisierungsdauer ermittelt dabei die niedrigsten, das Labor mit der minimalen Extraktions- und Derivatisierungsdauer die höchsten Wirkstoffkonzentrationen.

Tabelle 24:
Auswertung der Stufe 2 des Laborvergleichs (Wirkstoffkonzentrationen im Fräsgut).

		KH1-B2	KH1-B3	KH1-B4	KH1-B5	KH1-B0- F2-B2	KH1-B0- F2-B3	KH1-B0- F2-B4	KH1-B0- F2-B5
Carben- dazim	n	7				8			
	Mittelwert [ppm]	587,1				264,8			
	Median [ppm]	537,0				261,0			
	Standard- abw. [ppm]	116,6				34,0			
	STD [%]	19,9				12,9			
DCOIT	n		8				8		
	Mittelwert [ppm]		170,8				81,8		
	Median [ppm]		160,5				74,5		
	Standard- abw. [ppm]		114,8				57,4		
	STD [%]		67,3				70,3		
IPBC	n			8				8	
	Mittelwert [ppm]			301,1				164,1	
	Median [ppm]			258,0				151,5	
	Standard- abw. [ppm]			171,3				79,0	
	STD [%]			56,9				48,1	
Zink- Pyrithion	n				3				3
	Mittelwert [ppm]				336,0				116,7
	Median [ppm]				335,0				127,0
	Standard- abw. [ppm]				33,5				28,9
	STD [%]				10,0				24,8
OIT	n	8	8	8	8	8	8	8	8
	Mittelwert [ppm]	125,6	102,8	100,4	95,9	83,8	74,0	78,6	67,1
	Median [ppm]	106,0	103,0	102,0	92,0	76,5	74,0	80,5	65,5
	Standard- abw. [ppm]	76,4	20,5	15,3	18,4	28,1	16,9	12,6	14,0
	STD [%]	60,8	20,0	15,2	19,2	33,5	22,9	16,0	20,8
Terbutryn	n	7	8	8	8	8	8	8	8

		KH1-B2	KH1-B3	KH1-B4	KH1-B5	KH1-B0- F2-B2	KH1-B0- F2-B3	KH1-B0- F2-B4	KH1-B0- F2-B5
	Mittelwert [ppm]	439,0	460,8	421,4	447,6	250,6	179,0	230,6	206,4
	Median [ppm]	438,0	445,5	394,0	395,0	240,0	170,5	213,5	210,0
	Standard- abw. [ppm]	101,6	81,6	68,2	188,4	46,1	46,7	88,8	49,6
	STD [%]	23,2	17,7	16,2	42,1	18,4	26,1	38,5	24,0

4.3.3 STUFE 3: Gesamter analytischer Prozess

In der dritten Stufe des Laborvergleichs wurde die Reproduzierbarkeit des gesamten analytischen Prozesses von der Probenahme über die Probenvorbereitung bis hin zur instrumentellen Analytik untersucht. Den teilnehmenden Laboratorien wurden hierfür pro Variante ein quadratisches Prüfstück mit ca. 12 cm Kantenlänge übersandt. Von diesen Prüfstücken musste die Beschichtung abgenommen, aufbereitet, und chemisch auf den Wirkstoffgehalt hin analysiert werden. Die Randbedingungen der unterschiedlichen hausinternen Verfahren wurden mit einem Fragebogen erfasst, um eventuell vorkommende Auffälligkeiten bei den Versuchsergebnissen interpretieren und bewerten zu können. Es nahmen acht Laboratorien an Stufe 3 des Laborvergleichs teil.

Von großer Bedeutung für die Auswertung der Versuchsergebnisse ist die Tatsache, dass bei der Probenahme unterschiedliche Vorgehensweisen angewendet wurden. Von den acht teilnehmenden Laboren untersuchen sechs jeweils die komplette Oberflächenbeschichtung bestehend aus Edelputz bzw. aus Edelputz und Farbe; die Deckschicht wird bis zur Grenzschicht zum Armierungsmörtel abgetragen. Ein Labor jedoch trägt immer die komplette Beschichtung inklusive des Armierungsmörtels ab, während ein anderes Labor bei Farbanstrichen nur die Farbschicht entfernt und untersucht. Dies führt zu unterschiedlichen Bezugsgrößen bei der Auswertung der Analyseergebnisse. Die beiden letztgenannten Labore wurden daher bei der rechnerischen Auswertung der Versuchsergebnisse nicht berücksichtigt.

Die relativen Standardabweichungen der Ergebnisse für die Extrakte der Putzproben liegen im Bereich zwischen 8,0 % und 28,8 % (Tabelle 25). Die höchsten Werte werden wieder bei DCOIT (28,8 %) und IPBC (24,9 %) ermittelt. Die relative Standardabweichung für Zink-Pyrithion liegt bei 22,5 %, für Carbendazim bei 18,5 %. Die vier Vergleichs-Varianten für OIT und Terbutryn weisen sehr ähnliche Werte zwi-

schen 8,6 % und 14,2 % (OIT) bzw. zwischen 8,0 % und 14,5 % (Terbutryn) auf. Die relativen Standardabweichungen der Ergebnisse der Farben liegen für Carbendazim (12,8 %), DCOIT (9,8 %) und IPBC (18,6 %) niedriger als die der Putze. Für OIT liegen die Werte in einem ähnlichen Bereich zwischen 8,8 % bis 14,7 %, für Terbutryn etwas höher zwischen 9,7 % und 20,7 %. Für Zink-Pyrithion in KH1-B0-F2-B5 ergibt sich dagegen eine relative Standardabweichung von 40,9 %. Über den vollständigen analytischen Prozess mit seiner Vielzahl von Einzelschritten hinweg ist es generell schwierig, einen Einfluss einzelner Parameter der angewandten hausinternen Vorgehensweisen zu erkennen. Die unterschiedlichen Probenahmetechniken (Fräsen und Kratzen) scheinen keine oder nur geringe Auswirkungen auf die Analysenergebnisse zu haben. Der Einfluss von Inhomogenitäten der Beschichtungen sollte mit der Größe der abgetragenen Flächen bzw. mit steigenden Einwaagen abnehmen. Eine Aussage hierzu lässt sich jedoch aus den vorliegenden Daten nicht treffen. Es fällt allerdings auf, dass ein Labor, das bei den ersten beiden Stufen des Laborvergleichs eher höhere Einzelwerte ermittelt, bei der dritten Stufe tendenziell niedrige Einzelwerte erhält.

Tabelle 25:
Auswertung der Stufe 3 des Laborvergleichs (Analyse von Prüfstücken, Wirkstoffkonzentrationen in der Beschichtung).

		KH1-B2	KH1-B3	KH1-B4	KH1-B5	KH1-B0- F2-B2	KH1-B0- F2-B3	KH1-B0- F2-B4	KH1-B0- F2-B5
Carben- dazim	n	7				6			
	Mittelwert [ppm]	536,9				202,2			
	Median [ppm]	525,0				198,0			
	Standard- abw. [ppm]	99,1				25,9			
	STD [%]	18,5				12,8			
DCOIT	n		7				6		
	Mittelwert [ppm]		326,0				136,2		
	Median [ppm]		337,0				139,5		
	Standard- abw. [ppm]		93,8				13,4		
	STD [%]		28,8				9,8		
IPBC	n			7				6	
	Mittelwert [ppm]			474,1				185,2	
	Median [ppm]			535,0				189,0	
	Standard- abw. [ppm]			118,1				34,5	
	STD [%]			24,9				18,6	
Zink- Pyrrhion	n				6				5
	Mittelwert [ppm]				511,3				191,2
	Median [ppm]				492,0				175,0
	Standard- abw. [ppm]				114,9				78,2
	STD [%]				22,5				40,9
OIT	n	7	7	7	7	6	6	6	6
	Mittelwert [ppm]	125,1	154,6	135,4	148,6	81,2	74,2	71,3	74,5
	Median [ppm]	117,0	154,0	131,0	151,0	79,0	71,0	71,5	71,5
	Standard- abw. [ppm]	18,4	21,8	11,7	19,0	11,9	9,4	6,3	10,1
	STD [%]	14,2	14,1	8,6	12,8	14,7	12,7	8,8	13,6
Terbutryn	n	7	7	7	7	6	6	6	6

		KH1-B2	KH1-B3	KH1-B4	KH1-B5	KH1-B0-F2-B2	KH1-B0-F2-B3	KH1-B0-F2-B4	KH1-B0-F2-B5
	Mittelwert [ppm]	498,6	496,1	486,4	505,1	202,0	179,3	181,8	196,0
	Median [ppm]	479,0	515,0	478,0	507,0	210,5	173,0	182,0	197,0
	Standard-abw. [ppm]	72,5	64,6	38,9	45,1	19,5	18,1	27,9	40,6
	STD [%]	14,5	13,0	8,0	8,9	9,7	10,1	15,3	20,7

4.3.4 Überblick über die relativen Standardabweichungen aller drei Stufen

Die relativen Standardabweichungen der Analysenergebnisse sind je nach Wirkstoff und Stufe des Laborvergleichs sehr unterschiedlich. Für den Wirkstoff Carbendazim liegen die Ergebnisse der teilnehmenden Laboratorien relativ nah zusammen, maximal beträgt die relative Standardabweichung 20 % (Bild 90). Bei DCOIT und IPBC werden in der 2. Stufe des Laborvergleichs Standardabweichungen von bis zu 70,3 % errechnet. Bei der 2. Stufe des Laborvergleichs wird pulverförmiges Probenmaterial untersucht. Das Probenmaterial wurde im Oktober 2007 hergestellt, die Analysen dann im Februar und März 2008 durchgeführt. Durch die vorliegende große Oberfläche erscheint eine Abreicherung der Wirkstoffe über den Zeitraum zwischen Herstellung und Analyse möglich. Bei beiden Wirkstoffen liegen die relativen Standardabweichungen der Untersuchungen der Prüfstücke für den Putz (KH1-B3 und KH1-B4) über denen der Untersuchungen der Extrakte. Bei der Farbe (KH1-B0-F2-B3 und KH1-B0-F2-B4) verhält es sich genau umgekehrt, über den kompletten analytischen Prozess hinweg beträgt die relative Standardabweichung für DCOIT 9,8 % und für IPBC 18,6 %. Für den Wirkstoff Zink-Pyrithion liegen die relativen Standardabweichungen über den kompletten analytischen Prozess (Stufe 3) hinweg über denen der Analyse der pulverförmigen Proben (Stufe 2). Bei Stufe 3 des Laborvergleichs stehen dabei sechs Einzelwerte für KH1-B5 und fünf Einzelwerte für KH1-B0-F2-B5 zur Auswertung zur Verfügung, bei Stufe 2 jeweils nur drei. Für beide Stufen liegen die relativen Standardabweichungen für die wirkstoffhaltige Farbe auf KH1-B0-F2-B5 über denen des Putzes (KH1-B5). Bei den mit Farbe beschichteten Prüfkörpern liegt in der gesamten untersuchten Schicht aus Edelputz und Farbe eine geringere Wirkstoffkonzentration vor als bei wirkstoffausgerüstetem Putz. Über den aus vielen Einzelschritten bestehenden komplexen analytischen Prozess wirken sich etwaige Ungenauigkeiten daher signifikant auf die Endergebnisse aus.

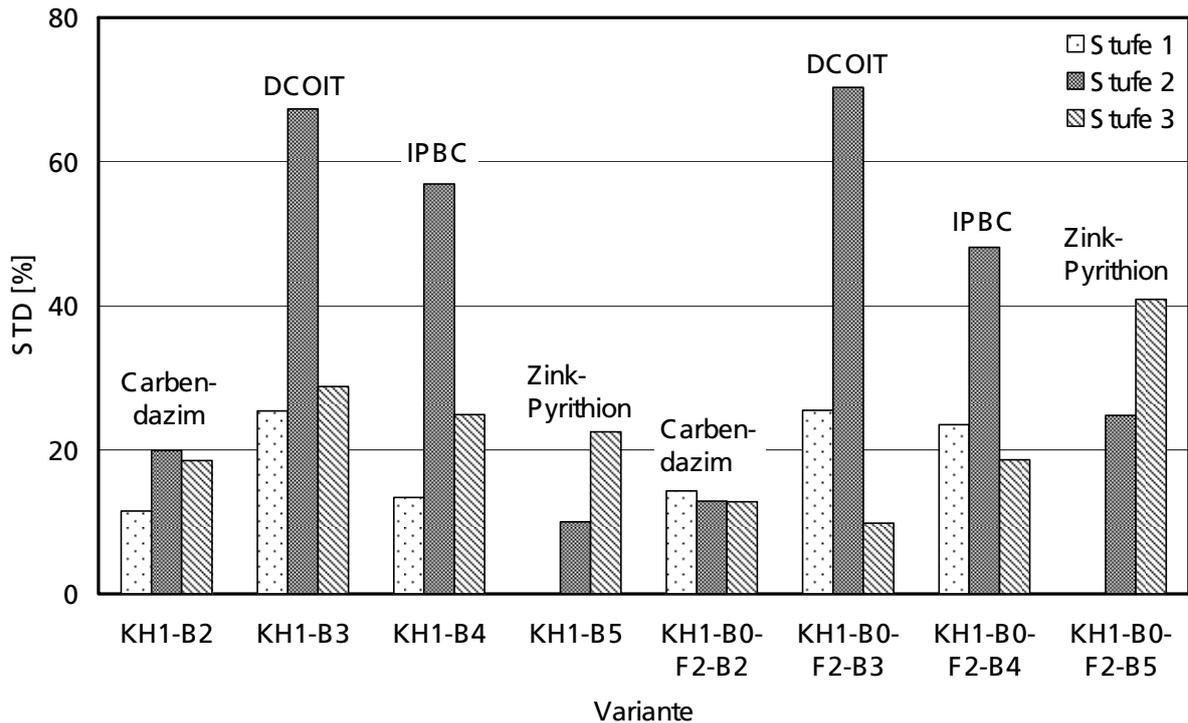


Bild 90:
Relative Standardabweichungen für die Ergebnisse der Wirkstoffe Carbendazim, DCOIT, IPBC und Zink-Pyriithion in allen drei Stufen des Laborvergleichs.

Für den Wirkstoff OIT werden ebenfalls unterschiedliche Standardabweichungen für die einzelnen Stufen des Laborvergleichs ermittelt (Bild 91). Tendenziell sind die relativen Standardabweichungen bei der zweiten Stufe des Laborvergleichs (Analyse der pulverförmigen Proben) am größten. Besonders auffällig wird dies bei den Carbendazim-haltigen Varianten KH1-B2 (60,8 %) und KH1-B0-F2-B2 (33,5 %). Bei den IPBC-haltigen Varianten KH1-B4 und KH1-B0-F2-B4 werden die relativen Standardabweichungen dagegen von Stufe zu Stufe des Laborvergleichs niedriger, d. h. die Streuung der Einzelergebnisse wird immer geringer. Über den kompletten analytischen Prozess hinweg (Stufe 3) sind die relativen Standardabweichungen der Ergebnisse am kleinsten.

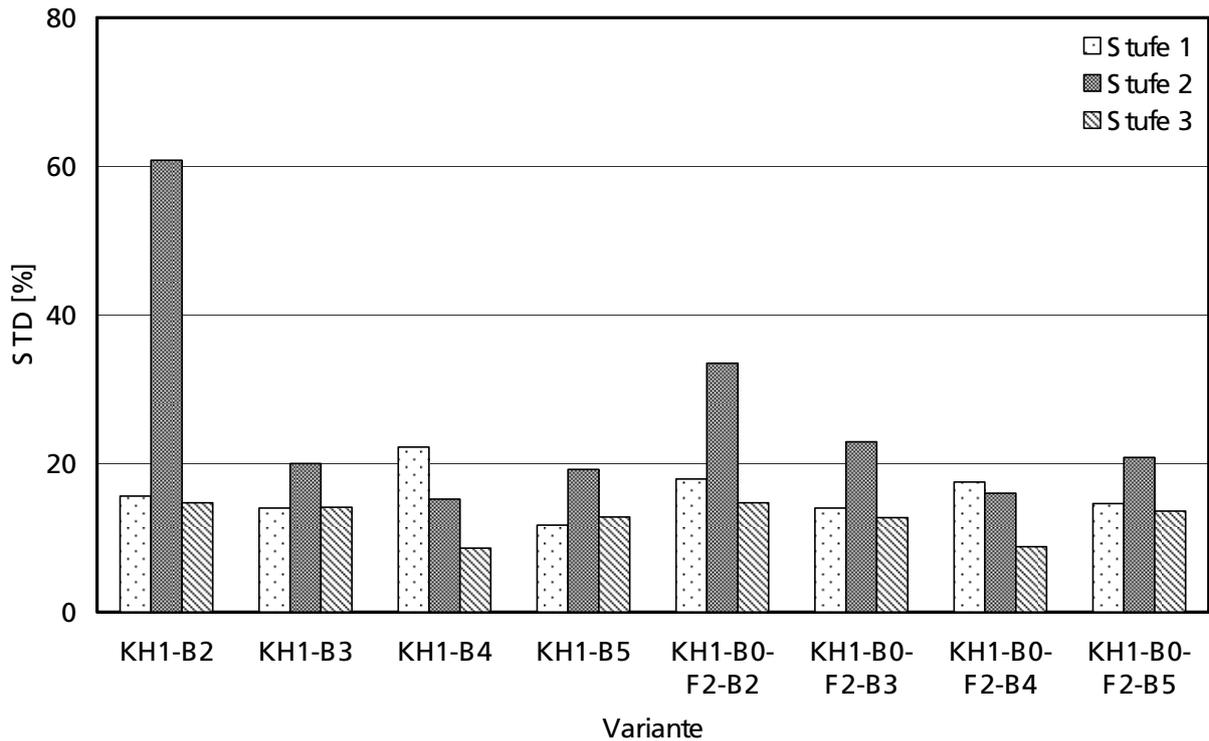


Bild 91:
Relative Standardabweichungen für die Ergebnisse des Wirkstoffs OIT in allen drei Stufen des Laborvergleichs.

Auch für den Wirkstoff Terbutryn sind die relativen Standardabweichungen bei der zweiten Stufe des Laborvergleichs (Analyse der pulverförmigen Proben) am größten (Bild 92). Die geringste Streuung der Einzelergebnisse und damit die im Vergleich niedrigsten relativen Standardabweichungen zeigt sich bei Stufe 3 des Laborvergleichs über den kompletten analytischen Prozess hinweg.

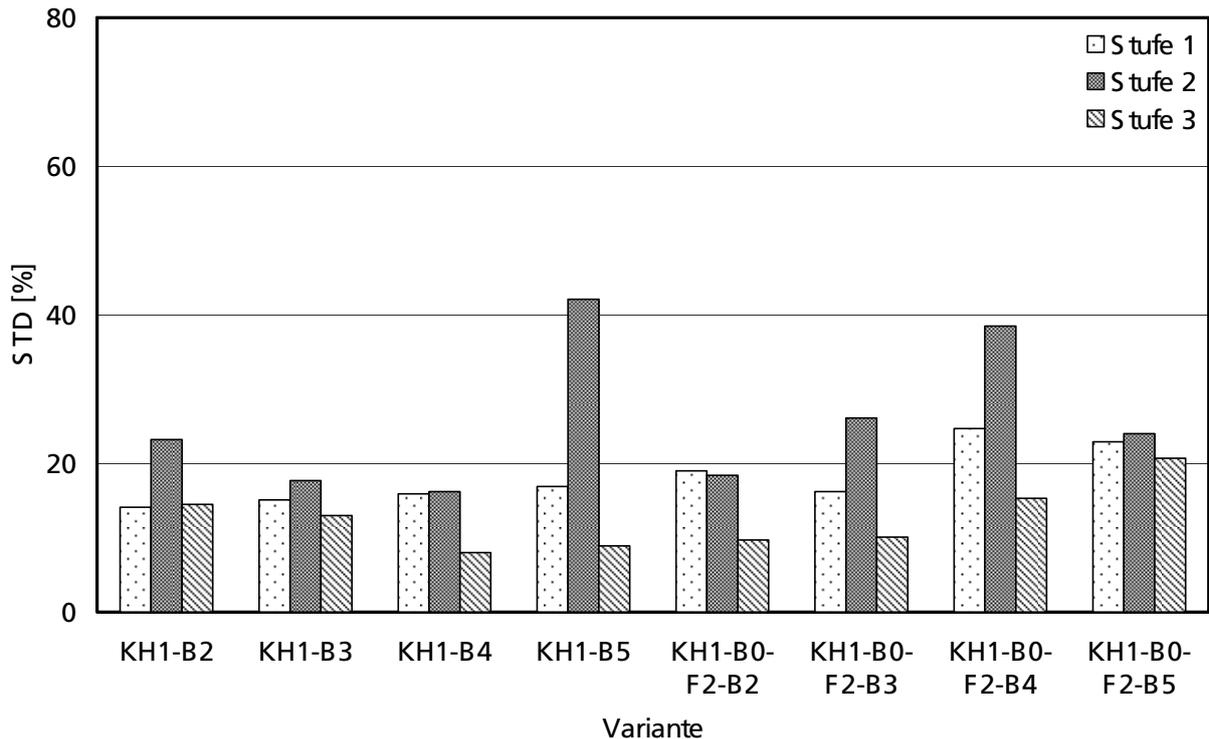


Bild 92:
Relative Standardabweichungen für die Ergebnisse des Wirkstoffs Terbutryn in allen drei Stufen des Laborvergleichs.

4.3.5 Überblick über die Wiederfindungen

Neben der Streuung der einzelnen Analysenergebnisse ist auch die Betrachtung der Wiederfindung der Wirkstoffe in den untersuchten Beschichtungen interessant.

Bei der Herstellung der Prüfkörper wurden in den aufzutragenden Farben Massenkonzentrationen der Wirkstoffe zwischen 0,05 und 0,15 M-% eingestellt. Die Massenkonzentrationen in den Putzen betragen zwischen 0,025 und 0,075 M-%. Zudem wurden die mittleren Auftragsmengen der Beschichtungsmaterialien bestimmt. Auf dieser Grundlage können die Wirkstoffkonzentrationen der abgebundenen Beschichtungen ermittelt werden. Die beim Laborvergleich erwarteten Wirkstoffkonzentrationen liegen im Bereich zwischen 107 ppm und 827 ppm (Tabelle 26). Die Wirkstoffkonzentrationen beziehen sich auf die Putz- bzw. auf die aus Putz und Farbe bestehende Schicht über dem Armierungsmörtel.

Tabelle 26:

Beim Laborvergleich erwartete Wirkstoffkonzentrationen der untersuchten Beschichtungen [ppm], im Putz bzw. in der aus Putz und Farbe bestehenden Schicht über dem Armierungsmörtel.

	Erwartete Wirkstoffkonzentrationen der untersuchten Beschichtungen [ppm]					
	Terbutryn	OIT	Carbendazim	DCOIT	IPBC	Zink-Pyrithion
KH1-B2, 3, 4, 5	551	276	551	827	827	551
KH1-B0-F2-B2, 3, 4, 5	214	107	214	321	321	214

Für die Auswertung werden die Mittelwerte aus den Einzelergebnissen gebildet und diese zu den erwarteten Wirkstoffkonzentrationen (100 % Wiederfindung) in Bezug gesetzt. Auf diese Weise werden deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Wirkstoffen erkennbar.

Für den Wirkstoff Carbendazim liegen die bei allen drei Stufen des Laborvergleichs erhaltenen Ergebnisse im Mittel sehr nahe an der in der Putzschicht erwarteten Wirkstoffkonzentration (Wiederfindungen zwischen 97 % und 107 %) (Bild 93). Auch Terbutryn weist sehr gute Wiederfindungen zwischen 80 % und 90 % der erwarteten Wirkstoffkonzentration auf. Bei OIT, DCOIT und IPBC liegen die Wiederfindungen deutlich niedriger. Bei allen drei Wirkstoffen sind die Wiederfindungen bei der ersten Stufe des Laborvergleichs mit Werten zwischen 48 % und 61 % am höchsten, die Wiederfindungen der zweiten Stufe sind mit Werten zwischen 21 % bis 38 % am niedrigsten. Bei Zink-Pyrithion beträgt die Wiederfindung der zweiten Stufe 61 %, bei der dritten Stufe wird eine mittlere Wiederfindung von 100 % erreicht.

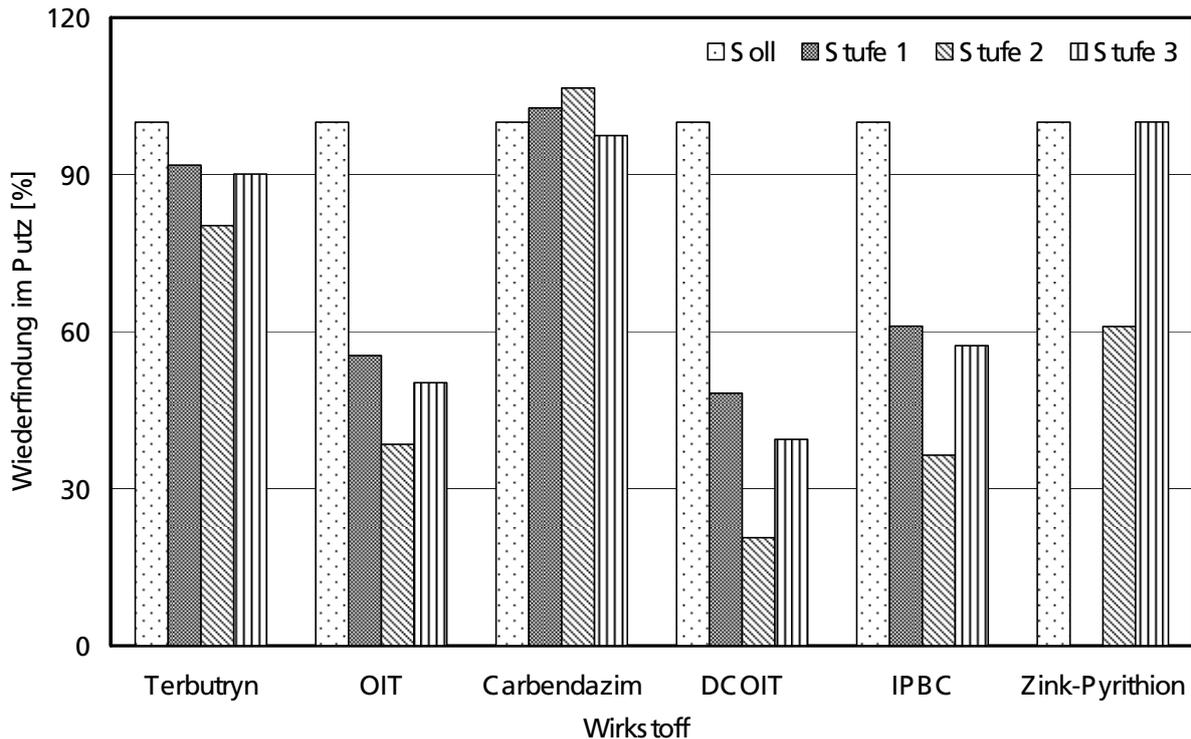


Bild 93:
Im Laborvergleich ermittelte Wirkstoffwiederfindungen in der Putzschicht über dem Armierungsmörtel (Mittelwerte).

Die Ergebnisse der Analysen der aus Putz und Farbe bestehenden Schicht der Varianten KH1-B0-F2-B2, 3, 4, und 5 ergeben hinsichtlich der Wirkstoffwiederfindungen ein ähnliches Bild.

Für den Wirkstoff Carbendazim liegen die bei allen drei Stufen des Laborvergleichs erhaltenen Ergebnisse im Mittel sehr hoch, es werden Wiederfindungen zwischen 94 % und 124 % errechnet (Bild 94). Auch Terbutryn weist sehr gute Wiederfindungen zwischen 89 % und 101 % der erwarteten Wirkstoffkonzentration auf. Die Wiederfindungen von OIT liegen bei den mit Farbe beschichteten Prüfkörpern mit Werten zwischen 70 % (Stufe 3) und 96 % (Stufe 1) deutlich höher als bei den Varianten KH1-B2, 3, 4, und 5. Für die Wirkstoffe DCOIT und IPBC liegen die Wiederfindungen mit Werten zwischen 42 % und 80 % etwas höher als bei der reinen Putzschicht. Die niedrigsten Wiederfindungen werden wieder für die zweite Stufe des Laborvergleichs ermittelt. Bei Zink-Pyriithion beträgt die Wiederfindung der zweiten Stufe 55 %, bei der dritten Stufe wird eine mittlere Wiederfindung von 89 % erreicht.

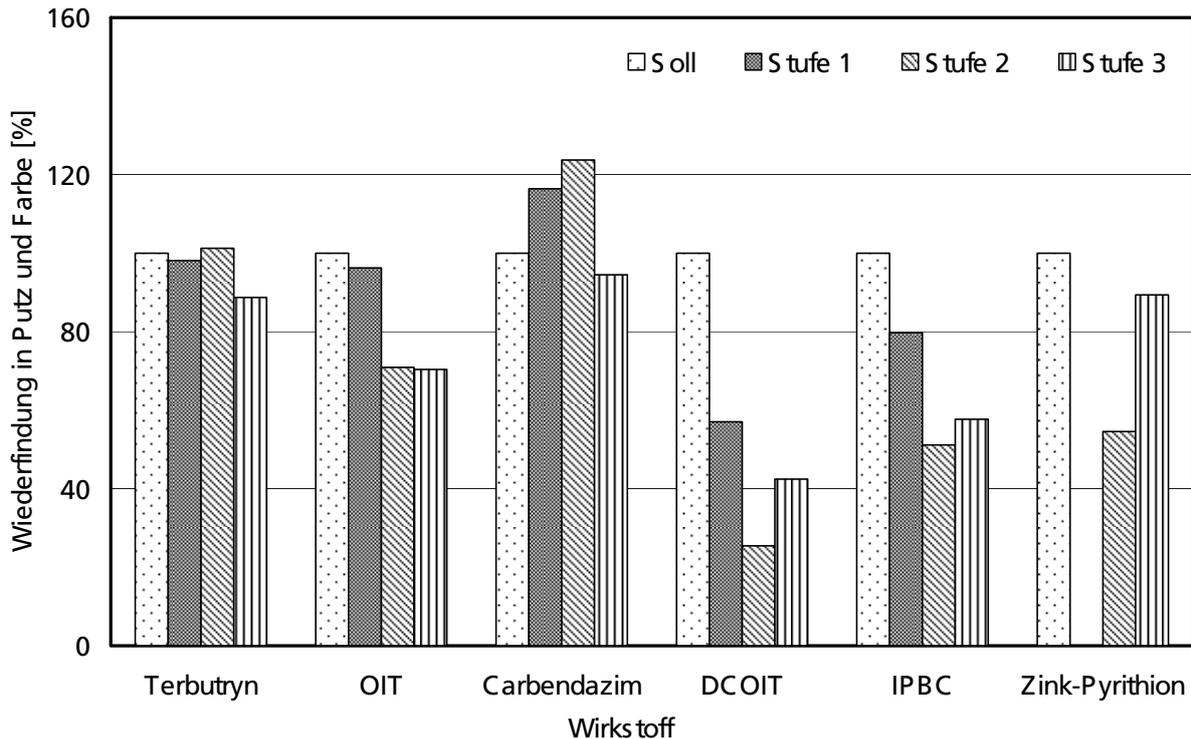


Bild 94:
Im Laborvergleich ermittelte Wirkstoffwiederfindungen in der Putz- und Farbschicht über dem Armierungsmörtel (Mittelwerte).

Tendenziell liefern die Untersuchungen Überbefunde an Carbendazim, während die mittleren Wiederfindungen für Terbutryn relativ nah bei 100 % liegen. Bei den anderen Wirkstoffen werden teilweise deutliche Unterbefunde festgestellt. Mögliche Ursachen hierfür können entweder die Methodik an sich oder, obwohl unbewitterte Beschichtungen verwendet wurden, das Alter der Prüfkörper sein. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen sind die zu untersuchenden Beschichtungen zwischen zweieinhalb und vier Jahre alt. Während der Lagerung könnte es zur Abreicherung von Wirkstoff in der untersuchten Schicht gekommen sein. Die niedrigsten Wiederfindungen werden aus den Ergebnissen der Analysen der pulverförmigen Proben (Stufe 2) ermittelt. Wie oben beschrieben, werden hier auch die größten relativen Standardabweichungen erhalten.

4.4 Ergebnisse weiterer Versuche

4.4.1 Beeinflussung der Messungen durch Matrixeffekte?

Zur Abklärung der Beeinflussung der instrumentellen Analytik durch Matrixeffekte wurde die unbewitterte, biozidfreie Beschichtung KH2-B0 (Terpolymerputz) verwendet. Die Beschichtung wurde abgefräst und extrahiert und die Extrakte in zwei Versuchsreihen zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit Biozid-Cocktails unterschiedlicher Konzentration dotiert.

- Zugabe von Biozid-Cocktail nach der Extraktion:
 - Eine pulverförmige Probe der Beschichtung wird extrahiert. Nach der Extraktion werden jeweils 1 mL Extrakt mit 1 mL Biozid-Cocktail unterschiedlicher Konzentration versetzt. Der Biozid-Cocktail enthält die Wirkstoffe Terbutryn, OIT, DCOIT, IPBC und Carbendazim. Die eingestellten Konzentrationen im Extrakt betragen zwischen 2,5 und 250 pg/ μ L (Tabelle 27).
 - Um vergleichbare Proben ohne Matrixbelastung zu erhalten, werden jeweils 1 mL Methanol mit 1 mL derselben Biozid-Cocktails versetzt.
- Zugabe von Biozid-Cocktail zur Extraktion:

Das Fräsgut (Proben zu jeweils ca. 1 g) wird extrahiert. Eine Probe dient als Blindwert, bei den anderen Proben werden zum Extraktionsmittel vor der Extraktion unterschiedliche Mengen eines Biozid-Cocktails aus Terbutryn, OIT, DCOIT und IPBC zugegeben. Die eingestellten Konzentrationen im Extrakt betragen zwischen 5 und 200 pg/ μ L (Tabelle 27).

Tabelle 27:
In den Extrakten von KH2-B0 eingestellte Wirkstoffkonzentrationen.

Eingestellte Konzentration im Ex- trakt [pg/ μ L]	Zugabe von Biozid-Cocktail nach Extraktion		Zugabe von Biozid-Cocktail zur Extraktion von KH2-B0
	Zum Extrakt von KH2-B0	Zu Methanol	
0 (Blindwert)	x	x	x
2,5	x	x	
5	x	x	x
10	x	x	x
20	x	x	x
50	x	x	x
100			x
167	x	x	
200			x
250	x	x	

Für den Wirkstoff DCOIT können keine Auffälligkeiten festgestellt werden (Bild 95).
Bei Konzentrationen im Extrakt, die über der Bestimmungsgrenze (BG) liegen, wer-
den für alle Extrakte Wiederfindung um 100 % ermittelt (Bild 96).

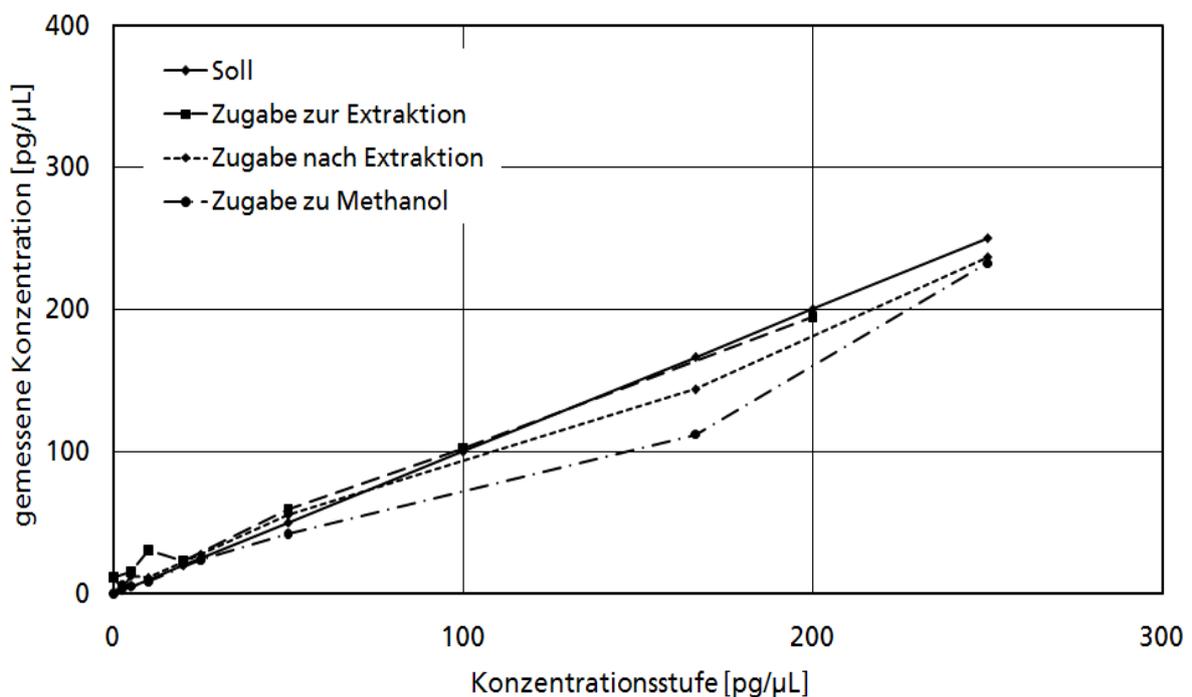


Bild 95:
Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail gemessene DCOIT-
Konzentrationen.

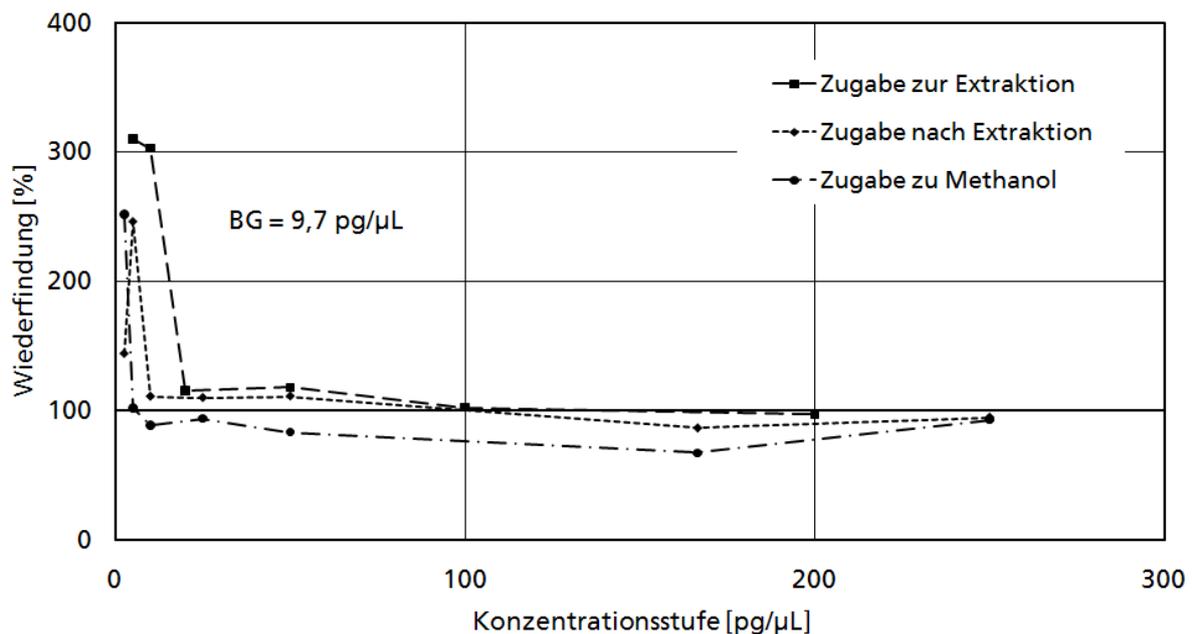


Bild 96:
Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail ermittelte DCOIT-Wiederfindungen.

Die Bestimmungsgrenze von Carbendazim liegt bei 4,8 pg/μL. In beiden untersuchten Extrakten (Zugabe nach Extraktion und Vergleichsprobe mit Methanol) sind die Wiederfindungen bei niedrigen Konzentrationen sehr schlecht (Bild 97 und Bild 98). Erst bei einer eingestellten Konzentration von 50 pg/μL erreichen die Wiederfindungen annähernd 100 %. Da dies in beiden Extrakten der Fall ist, können Matrixeffekte als hauptsächliche Ursache ausgeschlossen werden. Zusätzlich liegen die gemessenen Konzentrationen und damit auch die Wiederfindungen in den matrixhaltigen Extrakten immer unter denen der matrixfreien Vergleichsproben. Da dies nicht nur bei niedrigen, sondern auch bei hohen Konzentrationsstufen der Fall ist, sind Matrixeffekte hier ebenfalls unwahrscheinlich. Bei anderen Wirkstoffen ist dies nicht beobachtbar, so dass auch ein Pipettierfehler bei der Herstellung der Extrakte ausgeschlossen werden kann. Ein Beispiel für eine „Pipettierschwäche“ ist die Konzentrationsstufe 167 pg/μL, für die ein Biozid-Standard der Konzentration 333 pg/μL verwendet wird. Hier zeigt sich eine verringerte Wiederfindung bei allen Wirkstoffen..

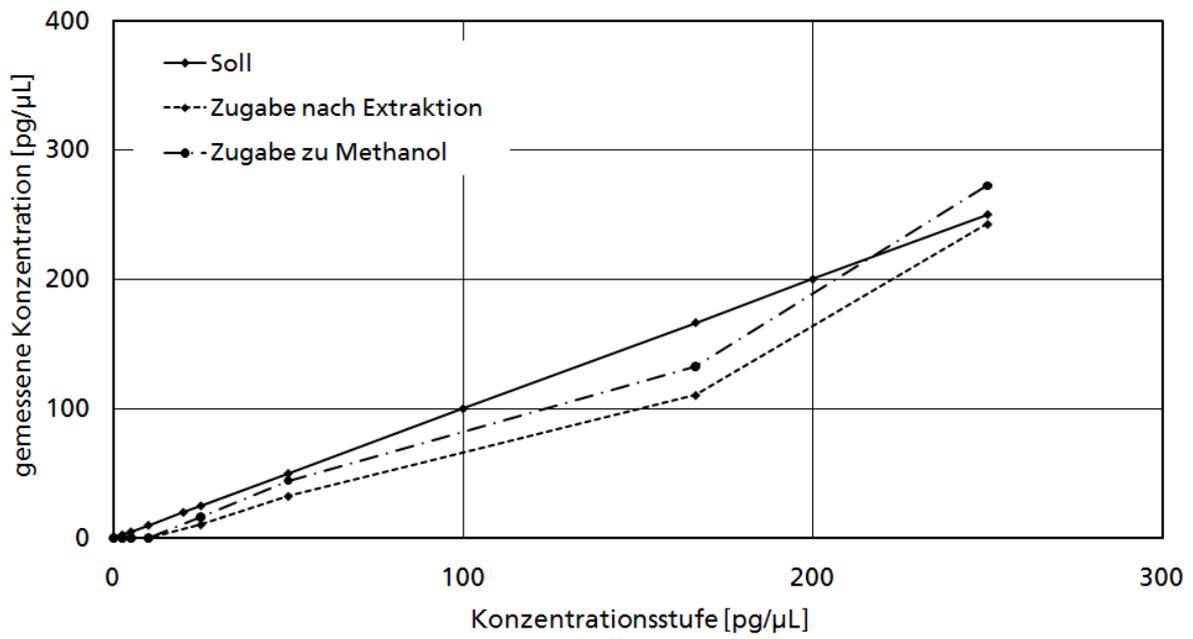


Bild 97:
Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail gemessene Carbendazim-Konzentrationen.

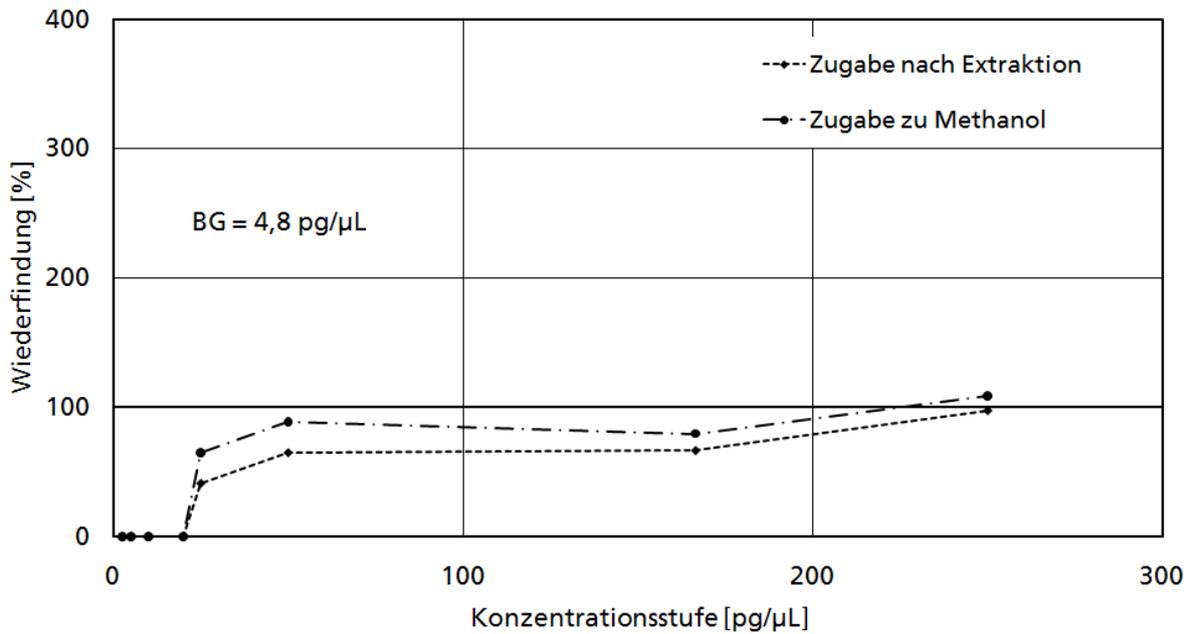


Bild 98:
Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail ermittelte Carbendazim-Wiederfindungen.

Bei den Wirkstoffen Terbutryn, OIT und IPBC liegen die Wiederfindungen der methanolischen Vergleichsproben ohne Matrixbelastung bereits bei niedrigen Konzentrationsstufen (bei den jeweiligen Bestimmungsgrenzen) um 100 % (Bild 100, Bild 102 und Bild 104).

Die definitionsgemäß biozidfreien, undotierten Extrakte der Beschichtungen (Blindwerte) weisen dagegen Wirkstoffkonzentrationen von 105 pg/µL IPBC, 133 pg/µL Terbutryn und 257 pg/µL OIT (jeweils Mittelwerte der beiden Blindwerte) auf (Tabelle 28).

Tabelle 28:
Gemessene Wirkstoffkonzentrationen in den undotierten Extrakten von KH2-B0.

	Eingestellte Konzentration [pg/µL]	Gemessene Terbutryn- Konzentration [pg/µL]	Gemessene OIT- Konzentration [pg/µL]	Gemessene IPBC- Konzentration [pg/µL]
Blindwert zur Versuchsreihe „Zugabe von Biozid-Cocktail nach der Extraktion“	0	136	255	123
Blindwert zur Versuchsreihe „Zugabe von Biozid-Cocktail zur Extraktion“	0	129	259	86
Mittelwert	0	133	257	105

Bei Zugabe von Biozid-Cocktail während der Extraktion liegen die gemessenen Konzentrationen aller drei Wirkstoffe immer deutlich über der erwarteten (Bild 99, Bild 101 und Bild 103). Dies ist auch bei den nach der Extraktion dotierten Proben der Fall. Bei niedrigen Konzentrationsstufen betragen die gemessenen Konzentrationen der nachträglich dotierten Extrakte dabei ca. die Hälfte der während der Extraktion dotierten. Dies resultiert aus der oben beschriebenen Vorgehensweise, nach der 1 mL Extrakt mit 1 mL Biozid-Cocktail versetzt und die Probe somit 1:1 verdünnt wird.

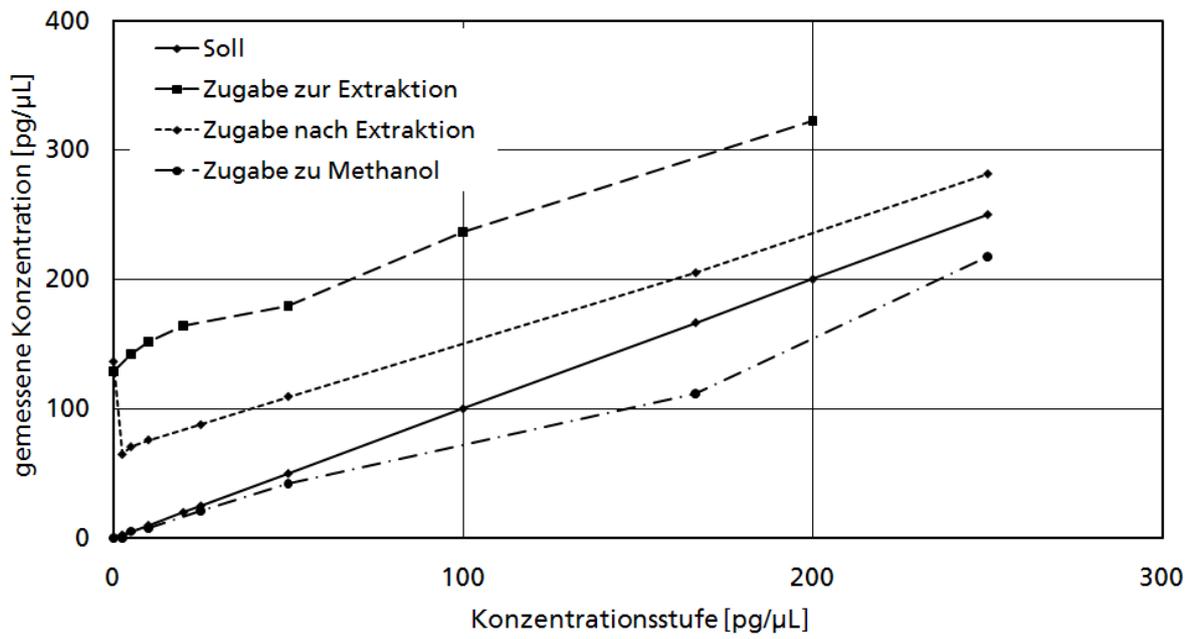


Bild 99: Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail gemessene Terbutryn-Konzentrationen.

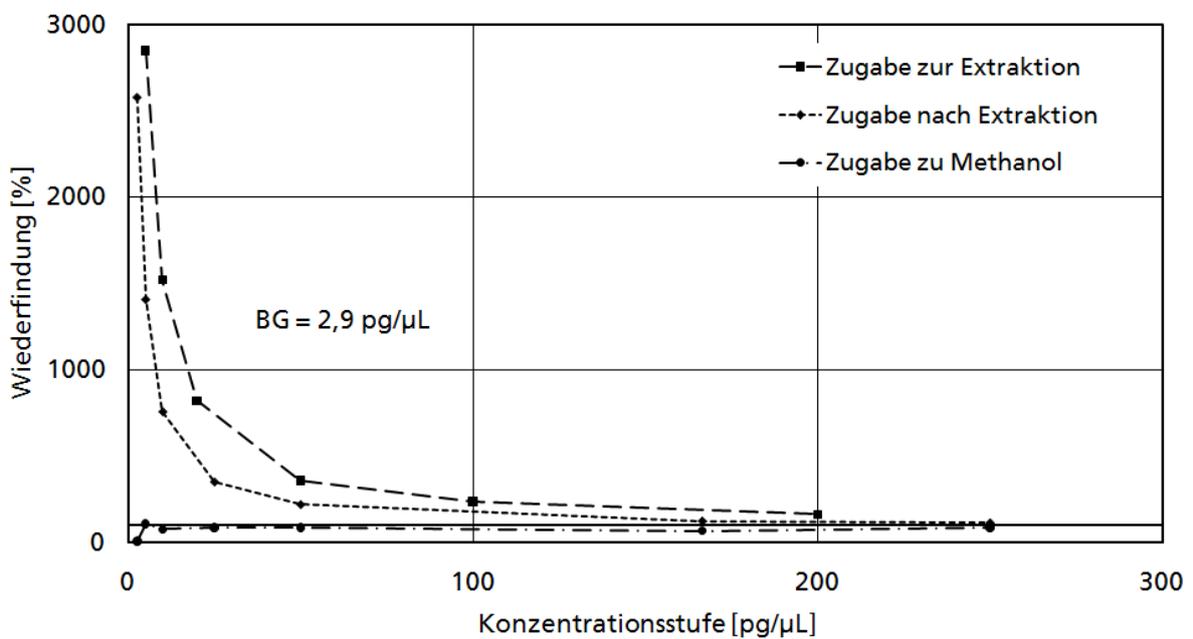


Bild 100: Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail ermittelte Terbutryn-Wiederfindungen.

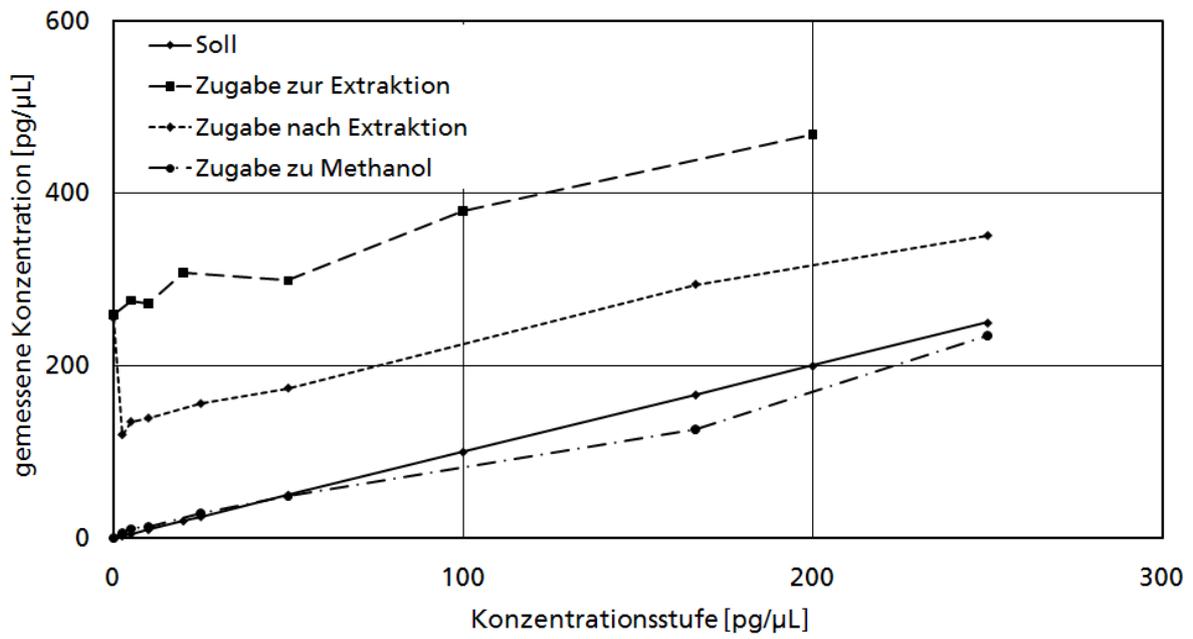


Bild 101:
Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail gemessene OIT-Konzentrationen.

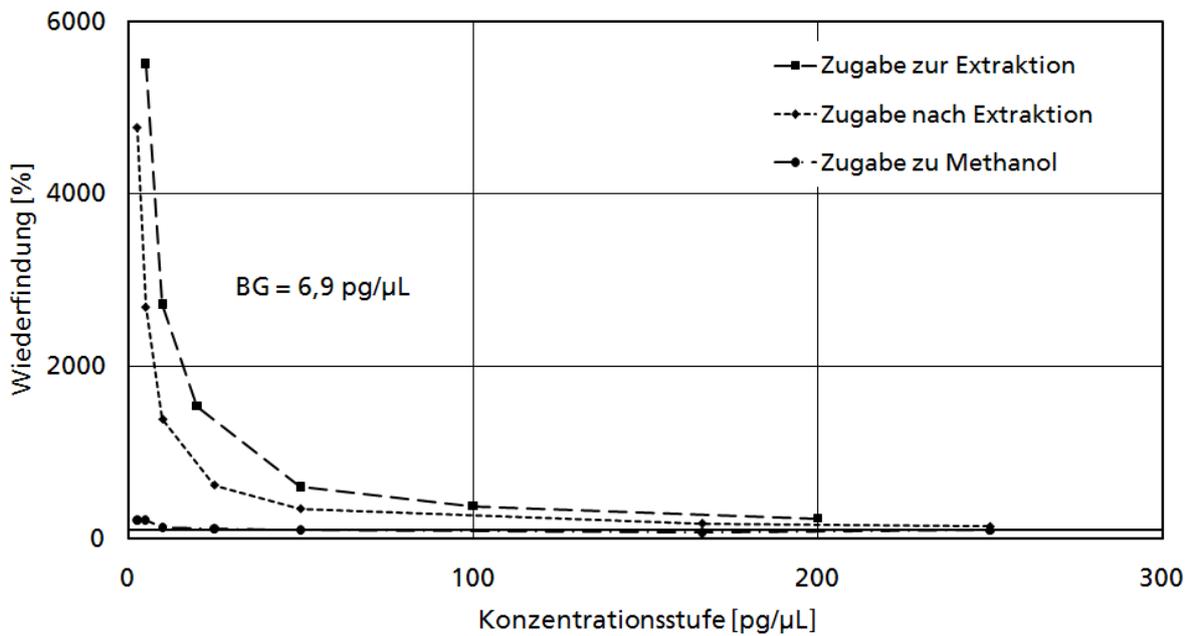


Bild 102:
Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail ermittelte OIT-Wiederfindungen.

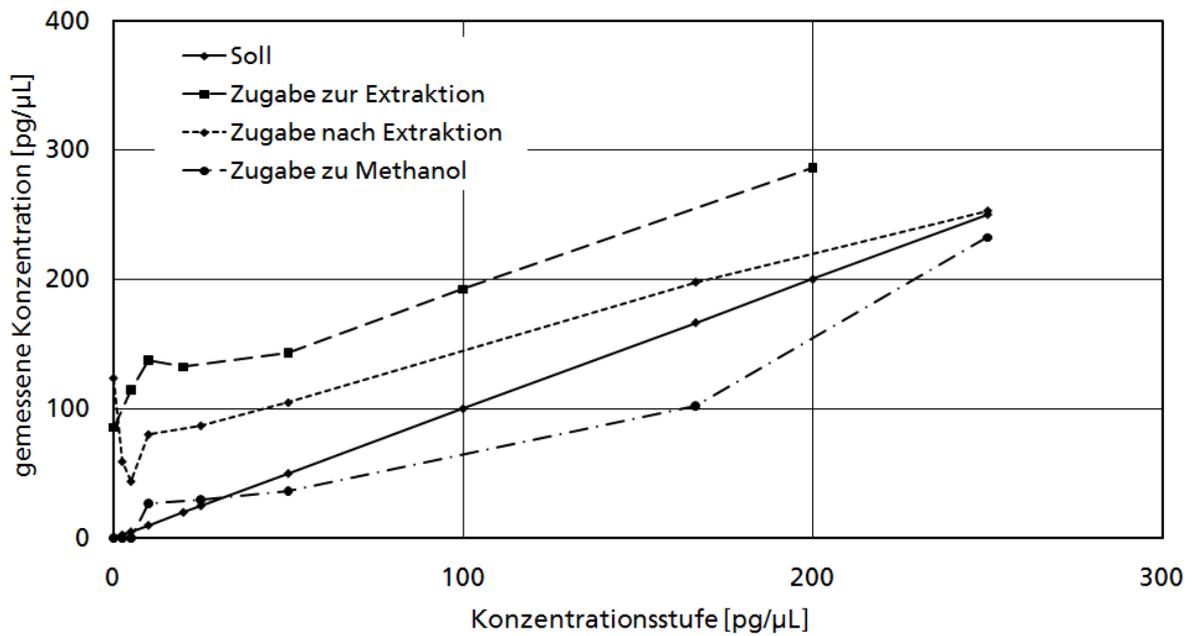


Bild 103:
Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail gemessene IPBC-Konzentrationen.

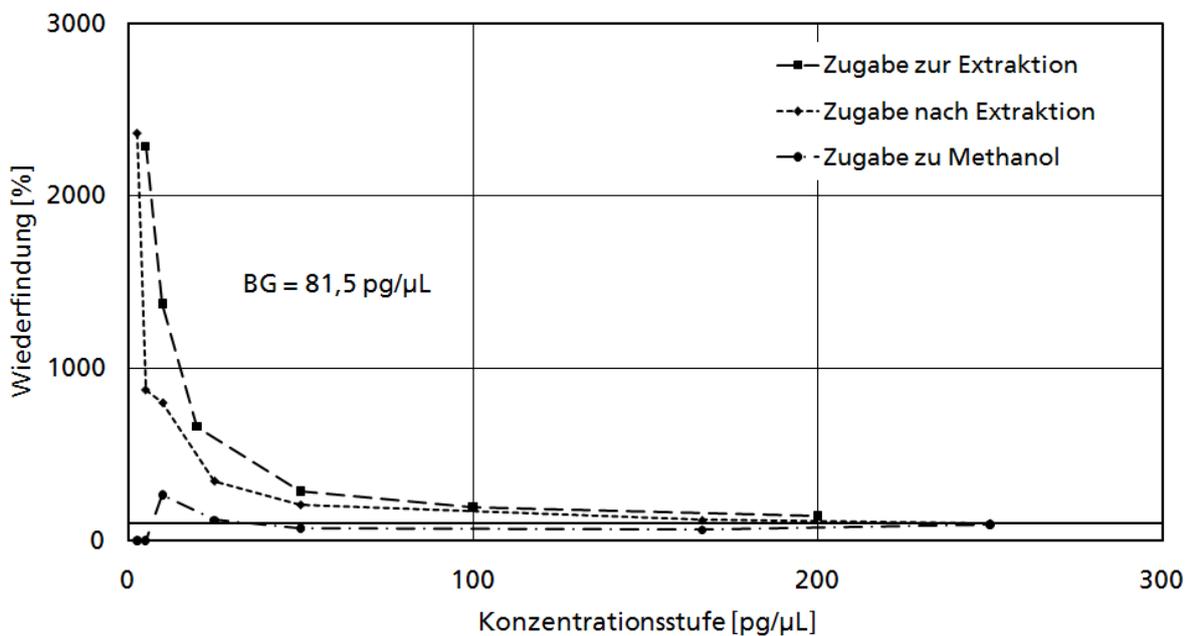


Bild 104:
Im Extrakt von KH2-B0 (biozidfreier Terpolymerputz) nach Zugabe von Biozid-Cocktail ermittelte IPBC-Wiederfindungen.

Aus den Biozid-Konzentrationen der undotierten Extrakte (Blindwerte) ergeben sich in der Beschichtung mittlere Wirkstoffkonzentrationen von 5 ppm IPBC, 6,3 ppm Terbutryn und 12,3 ppm OIT (Tabelle 29). Diese Konzentrationen sind sehr gering (zum Vergleich: in der Variante KH2-B4 werden im nassen Material vor der Verarbeitung Konzentrationen von 250 ppm OIT, 500 ppm Terbutryn und 750 ppm IPBC eingestellt).

Tabelle 29:
Ermittelte Wirkstoffkonzentrationen in der unbewitterten, biozidfreien Beschichtung KH2-B0.

	Terbutryn- Konzentration [ppm]	OIT- Konzentration [ppm]	IPBC- Konzentration [ppm]
Blindwert zur Versuchsreihe „Zugabe von Biozid-Cocktail nach der Extraktion“	6,1	12,3	4,0
Blindwert zur Versuchsreihe „Zugabe von Biozid-Cocktail zur Extraktion“	6,6	12,2	5,9
Mittelwert	6,3	12,3	5,0

Generell wurden die unausgerüsteten Beschichtungen nicht auf ihren Wirkstoff-Gehalt hin untersucht, so dass hier keine weiteren Daten zur Verfügung stehen. In den unbewitterten, biozid ausgerüsteten Rückstellmustern wurden jedoch keine Auffälligkeiten und Unregelmäßigkeiten bezüglich der in ihnen enthaltenen Wirkstoffe festgestellt, ebensowenig bei der der Analyse der bewitterten Beschichtungen. Dies spricht gegen eine biozide Ausrüstung von Rezepturbestandteilen der Beschichtung. Zum Zeitpunkt des Versuchs sind die Rückstellmuster viereinhalb Jahre alt. Alle Rückstellmuster wurden seit der Herstellung gemeinsam gelagert. Daher scheint eher eine Verschleppung während der Lagerung der unbewitterten Rückstellmuster möglich.

4.4.2 Stabilität von Wirkstoffen in Wasser

Der Versuch zur Stabilität von Bioziden in matrixbelasteten, realen Fassadenablaufwässern wurde mit Ablaufwässern der biozidfreien Prüfkörpern durchgeführt (Regenereignisse vom 24.5.2006 und vom 30.5.2006). Die aufgefangenen Regenmengen betragen bei jeder Variante ca. einen Liter. Das Volumen wurde in zwei Fraktionen aufgeteilt, denen jeweils ein Cocktail aus Terbutryn, OIT, Carbendazim, DCOIT, IPBC (je 1 µg) und Zink-Pyriithion (100 µg) zugesetzt wurde. Für jede Variante wurde eine Fraktion 14 Tage am Licht (Fenster) bei Raumtemperatur aufbewahrt und die

andere 21 Tage im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Bei den am Licht exponierten Proben hatte sich nach 14 Tagen ein Biofilm gebildet. Die Proben aus dem Kühlschrank waren optisch unverändert.

Die pH-Werte der Ablaufwässer lagen im Bereich zwischen 6,85 und 7,75 (Tabelle 30). Das für die Kontroll-Proben verwendete demineralisierte Wasser wies einen pH-Wert von 6,19 auf.

Tabelle 30:
pH-Werte der Ablaufwässer der biozidfreien Varianten, Regenereignisse vom 24.5.2006 und vom 30.5.2006.

	24.05.2006	30.05.2006
M-B0	7,49	7,75
KH1-B0	7,05	7,24
KH2-B0	7,03	7,13
SH-B0	6,90	7,13
S-B0	6,98	7,33
M-B0-F1-B0	7,00	7,19
M-B0-F2-B0	6,94	7,00
M-B0-F3-B0	6,97	7,18
KH1-B0-F2-B0	6,85	6,99

Zusätzlich zu den matrixbelasteten Ablaufwässern wurden noch verschiedene Kontrollproben aus demineralisiertem Wasser mit dem Wirkstoff-Cocktail versetzt:

- Kontrolle 1: die Dotierung erfolgte vor der Exposition am Licht bzw. vor Aufbewahrung im Kühlschrank.
- Kontrolle 2: demineralisiertes Wasser wurde am Licht und im Dunkeln aufbewahrt, die Dotierung erfolgte direkt vor der Probenaufbereitung mittels SPE.
- Kontrolle 3: frisches, demineralisiertes Wasser wurde direkt vor der Probenaufbereitung mittels SPE mit dem Wirkstoff-Cocktail versetzt.

Die Kontrollproben 2 und 3 sollten dabei ähnliche Wirkstoffwiederfindungen um 100 % aufweisen.

Für den Wirkstoff Terbutryn werden in allen Proben Wiederfindungen um 100 % ermittelt (Bild 105). Eine Abnahme der Wirkstoffkonzentration kann mit der gewählten Versuchsdauer nicht beobachtet werden.

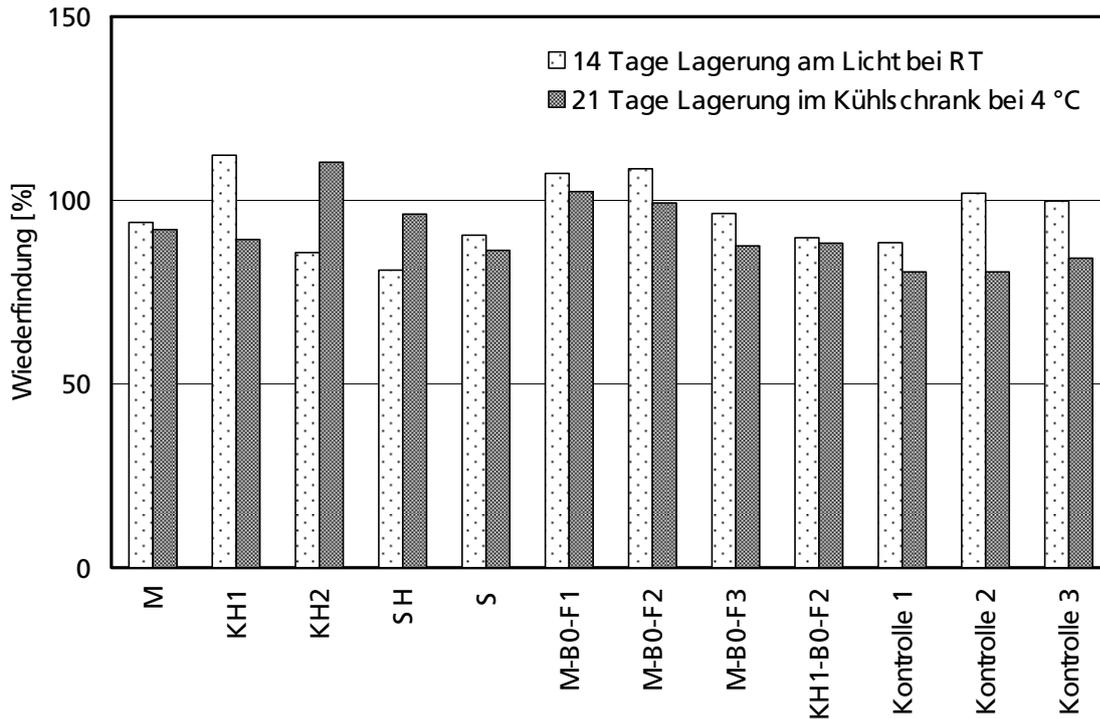


Bild 105:
Wiederfindung von Terbutryn in matrixbelastetem Ablaufwasser nach Aufbewahrung am Licht und im Kühlschrank.

Bei Carbendazim liegen die Wiederfindung zwischen 60 % und ca. 100 % (Bild 106). Unterschiede zwischen den am Licht und den im Kühlschrank gelagerten Proben werden nicht festgestellt. Die mit Werten zwischen 60 % und 80 % ebenfalls eher niedrigen Wiederfindungen der Kontrollproben 2 und 3 weisen eher auf Optimierungspotential bei der Extraktion der Wirkstoffe aus den Proben hin.

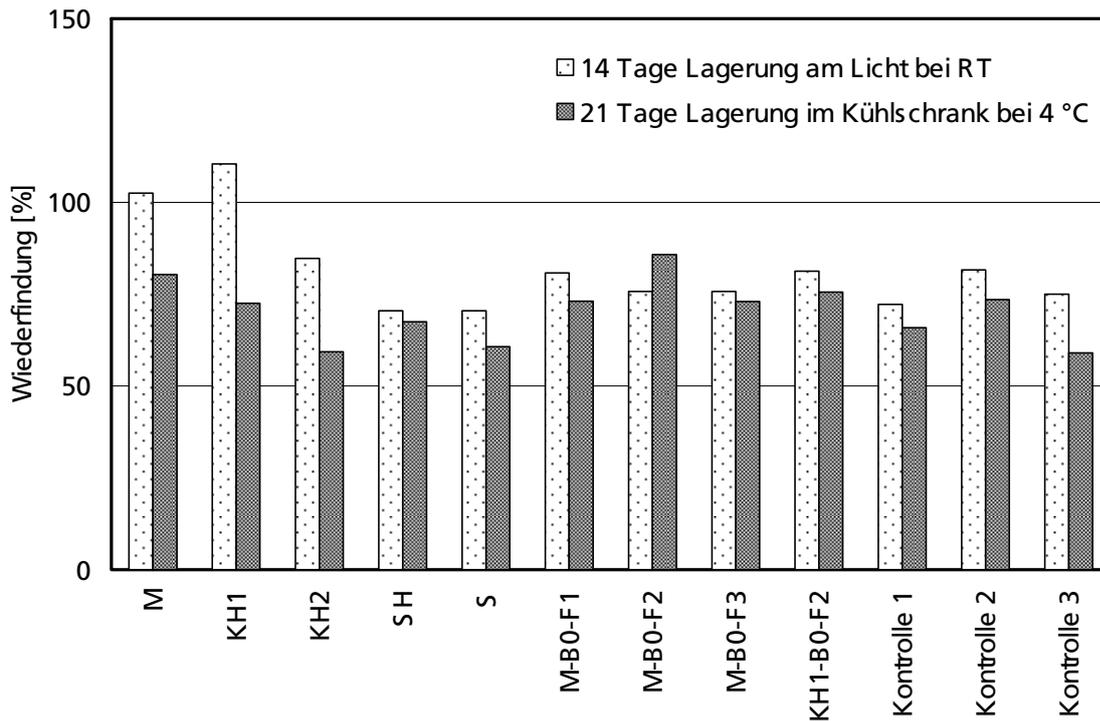


Bild 106: Wiederfindung von Carbendazim in matrixbelastetem Ablaufwasser nach Aufbewahrung am Licht und im Kühlschrank.

Der Wirkstoff IPBC kann in allen am Licht exponierten Proben nach zwei Wochen nicht mehr nachgewiesen werden (Bild 107). Auch bei den im Kühlschrank gelagerten Proben liegen die Wiederfindungen bei maximal 25 % (Ablaufwasser von M-B0-F2-B0, Dispersionsfarbe auf mineralischem Putz). In Kontrollprobe 1 ist ebenfalls nach Lagerung am Licht kein IPBC mehr nachweisbar, bei der im Kühlschrank aufbewahrten Probe liegt die Wiederfindung unter 50 % und somit auch unter den Wiederfindungen der direkt vor Extraktion dotierten Kontrollproben 2 und 3. Dies weist auf eine geringe Stabilität des Wirkstoffs in Wasser (matrixbelastet und demineralisiert) hin, die durch Lichteinfluss noch herabgesetzt wird.

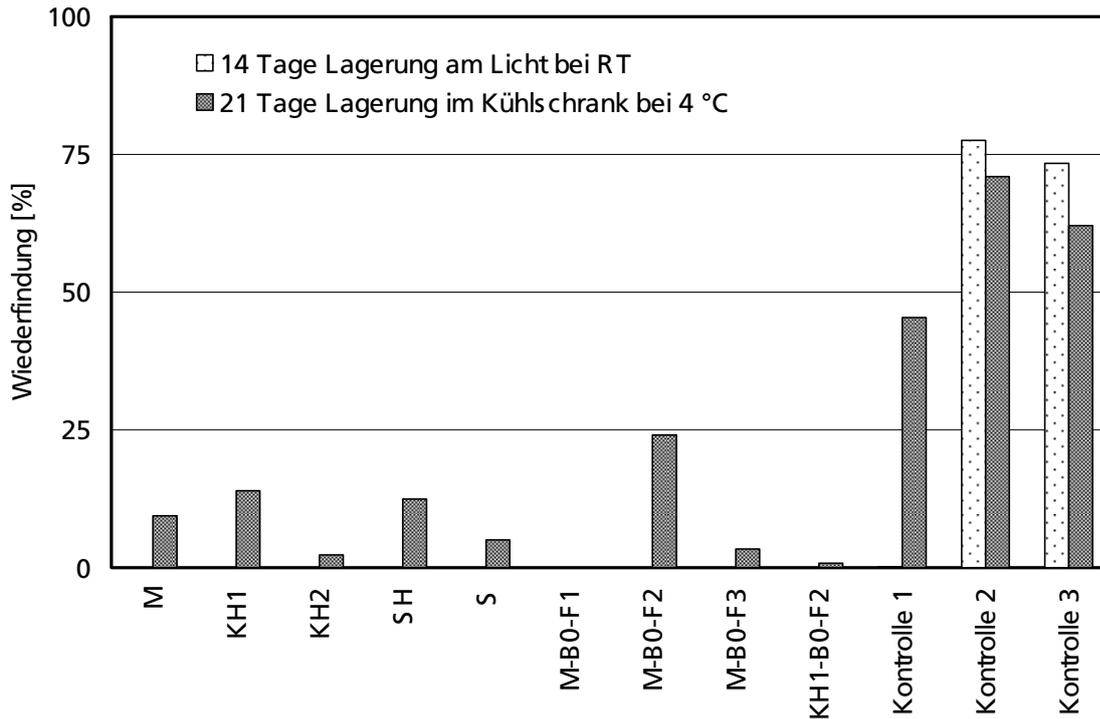


Bild 107:
Wiederfindung von IPBC in matrixbelastetem Ablaufwasser nach Aufbewahrung am Licht und im Kühlschrank.

Auch OIT kann in allen am Licht exponierten Proben nach zwei Wochen nicht mehr nachgewiesen werden (Bild 108). Auch die Wiederfindungen der im Kühlschrank aufbewahrten Proben liegen unter 25 %, wobei die größten Wirkstoffkonzentrationen bei allen drei untersuchten Farben auf mineralischem Putz gefunden werden. Anders als bei IPBC wird auch in der am Licht exponierten Kontrollprobe 1 noch eine Wiederfindung von über 50 % ermittelt. Die im Kühlschrank aufbewahrte Kontrollprobe 1 weist eine ähnliche Wiederfindung auf wie die frisch vor Extraktion hergestellten Kontrollen 1 und 2. Matrixbelastung im Wasser führt also zu einer beschleunigten Zersetzung des Wirkstoffs, die durch Lichteinwirkung noch begünstigt wird.

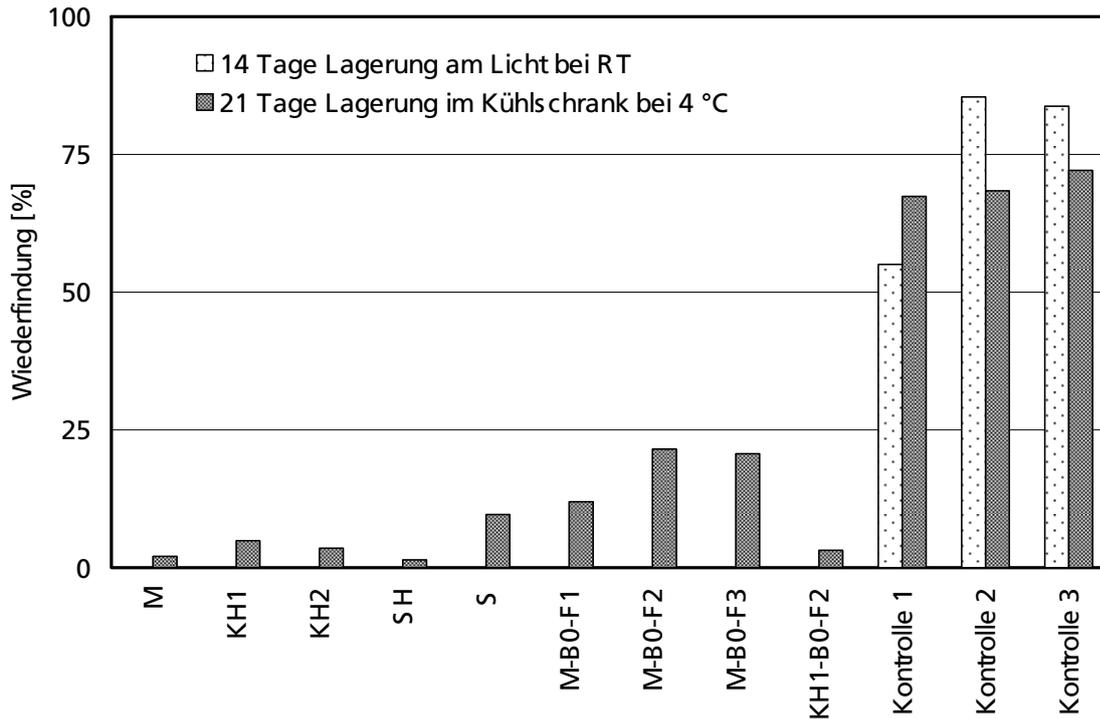


Bild 108: Wiederfindung von OIT in matrixbelastetem Ablaufwasser nach Aufbewahrung am Licht und im Kühlschrank.

Noch deutlicher wird dies für den Wirkstoff DCOIT, dessen Molekülstruktur sich nur durch zwei am Ring gebundene Chloratome von der des OIT unterscheidet. Unabhängig vom Aufbewahrungsort der Proben ist der Wirkstoff in den matrixbelasteten Ablaufwässern nach zwei bzw. drei Wochen nicht mehr nachweisbar (Ausnahme: Styrolacrylatputz KH1 3 % bei Aufbewahrung im Kühlschrank und Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M 1 % bei Aufbewahrung am Licht) (Bild 109). Die Wiederfindungen der Kontrollproben 1 liegen dagegen nur wenig unter denen der Kontrollproben 2 und 3. Die Matrixbelastung der Probenablaufwässer hat auch ohne Einwirkung von Licht deutlichen Einfluss auf die Zersetzung des Wirkstoffs.

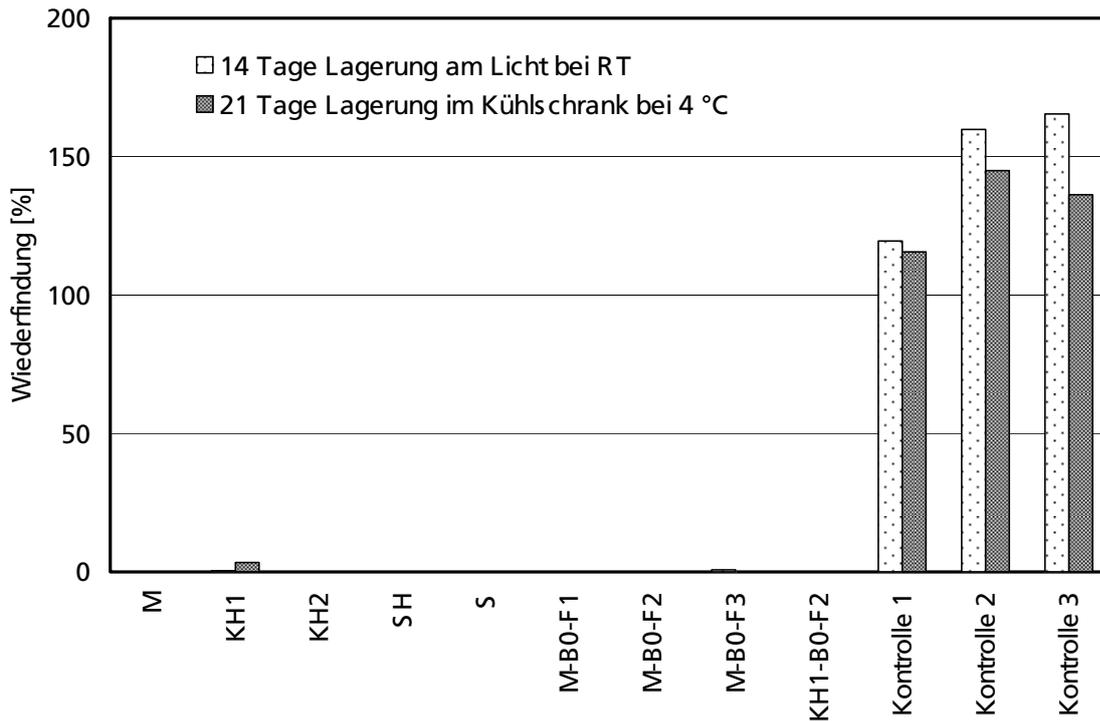


Bild 109: Wiederfindung von DCOIT in matrixbelastetem Ablaufwasser nach Aufbewahrung am Licht und im Kühlschrank.

Die Zink-Pyrithion-Konzentration liegt in allen am Licht aufbewahrten Proben (matrix-belastetes und auch demineralisiertes Wasser) unterhalb der Nachweisgrenze (Bild 110). Dagegen können für die im Kühlschrank gelagerten Proben Wiederfindungen von minimal 50 % (Silikonharzfarbe F3 auf Styrolacrylatputz KH1) ermittelt werden. Im Ablaufwasser des Terpolymerputzes KH2 und auch in demineralisiertem Wasser bleibt die Zink-Pyrithion-Konzentration unverändert und ist der der Kontrollproben 2 und 3 sehr ähnlich. Der Wirkstoff wird unter Lichteinfluss innerhalb von zwei Wochen vollständig zersetzt. Die Matrixbelastung der Proben ist dabei unerheblich. Die teilweise verringerten Wiederfindungen der im Kühlschrank gelagerten Proben deuten jedoch darauf hin, dass Matrixbelastung ohne Lichteinfluss zur Zersetzung führen bzw. eine Zersetzung beschleunigen kann.

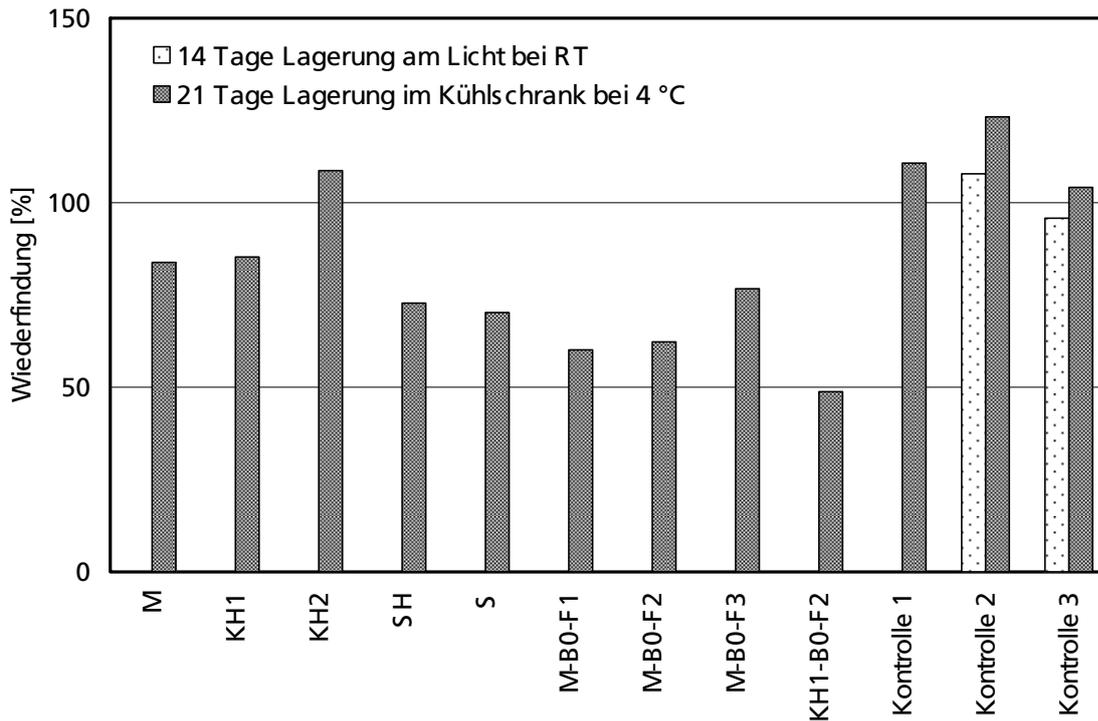


Bild 110: Wiederfindung von Zink-Pyrithion in matrixbelastetem Ablaufwasser nach Aufbewahrung am Licht und im Kühlschrank.

Auch im zweiten Versuch zu dieser Thematik werden die Ablaufwässer biozidfreier Prüfkörper verwendet. Die Probenvolumina betragen zwischen 600 mL und 1100 mL. In den Proben werden Wirkstoff-Gehalte von 1 µg absolut (Zink-Pyrithion 100 µg) eingestellt, und die Proben dann unter Einwirkung von Licht am Fenster aufbewahrt. Nach 1, 2, 3, 4, 8, 9 und 10 Tagen werden Proben aus dem Licht entfernt und im Kühlschrank gelagert. Alle Proben werden gleichzeitig nach 10 Tagen extrahiert und die Wirkstoffkonzentrationen bestimmt.

Die Wirkstoffwiederfindungen in den Proben nehmen mit zunehmender Dauer der Lichteinwirkung ab (Bild 111). Die Wirkstoffe OIT und DCOIT zeigen generell ähnliche Verläufe. Die Halbwertszeit beider Wirkstoffe liegt bei ca. 4 Tagen. Nach 10 Tagen Lichteinwirkung liegt die OIT-Wiederfindung noch bei 10 %, DCOIT kann nach 9 Tagen nicht mehr im Wasser nachgewiesen werden. Die Zink-Pyrithion-Konzentration ist nach 8 Tagen unter die Nachweisgrenze gesunken, bei IPBC ist dies bereits nach 4 Tagen der Fall.

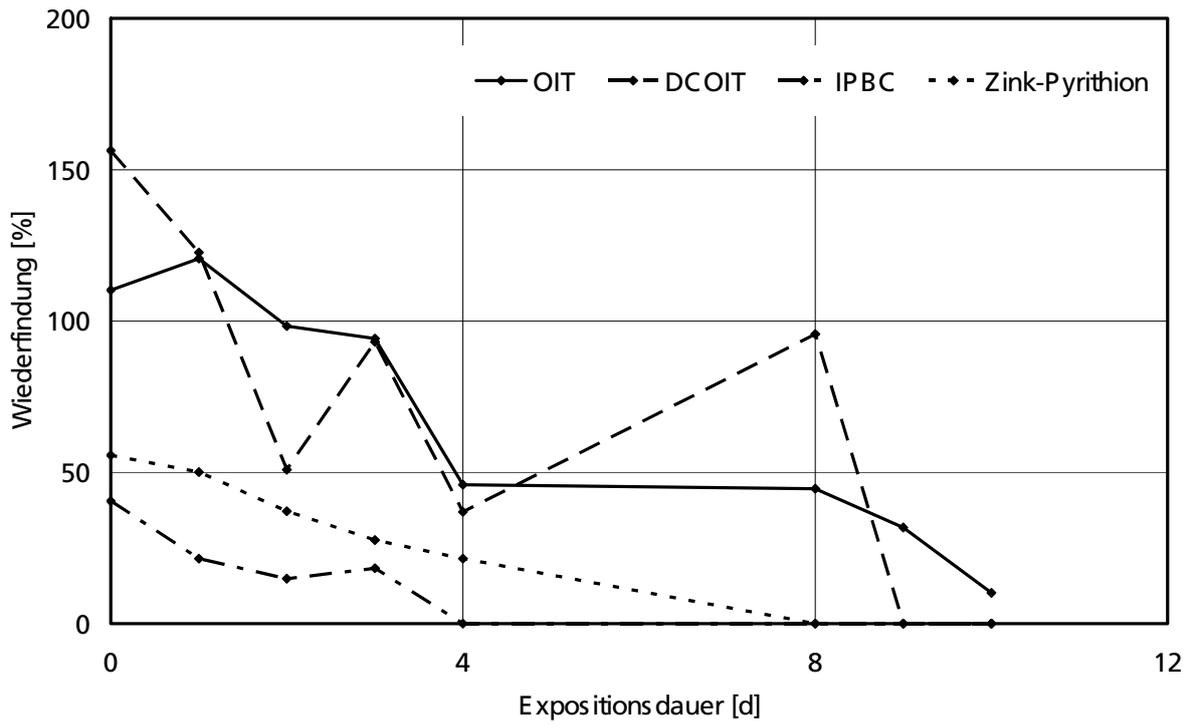


Bild 111:
Zeitliche Entwicklung der Wirkstoffwiederfindungen in matrixbelastetem Ablaufwasser bei Lichteinwirkung.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit ist im Rahmen des Forschungsvorhabens „Energieoptimiertes Bauen: Entwicklung innovativer Produkte zur Vermeidung von Algenbewuchs auf Bauteiloberflächen“ [Fitz 2010] der Einsatz von vier verschiedenen Wirkstoffgemischen in fünf Putzen und drei Farben über einen Zeitraum von vier Jahren im Freiland untersucht worden. Zusätzlich wurden im Labor Vorversuche für die Entwicklung eines zeittraffenden Bewitterungsverfahrens sowie Versuche zur Stabilität von bioziden Wirkstoffen in Wasser durchgeführt.

5.1 Wirkstoff-Gehalte in der Beschichtung

Die bioziden Wirkstoffe unterscheiden sich stark in ihrem Verweilverhalten in den untersuchten Fassadenbeschichtungen (Bild 112). Die Wiederfindungsraten der Wirkstoffe können in Abhängigkeit von der Art der Fassadenbeschichtung eine große Spannweite aufweisen. Die Obergrenze der Spannweite entspricht jeweils der höchsten, die Untergrenze der kleinsten Wiederfindung, unabhängig von der Art der Beschichtung. Dabei weist der Wirkstoff Carbendazim die höchsten Wiederfindungen auf, teilweise wurden Werte über 100 % ermittelt. Dies wird auf Migrationsvorgänge innerhalb der Beschichtungen zurückgeführt, die zu lokalen Anreicherungen und somit zu Überbefunden führen können. Auch nach vier Jahren war Carbendazim noch in allen untersuchten Beschichtungen, mitunter mit hohen Wiederfindungen, nachweisbar und somit besonders dauerhaft. Terbutryn weist insbesondere im Styrolacrylatputz KH1 und der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 hohe Wiederfindungen auf; erst nach drei Jahren sank im schlechtesten Fall der Terbutryn-Gehalt einer Beschichtung (Dispersionssilikatfarbe F1 auf mineralischem Putz M) unter die analytische Nachweisgrenze. Bei den Wirkstoffen IPBC, OIT, DCOIT und Zink-Pyrithion war dies bereits nach einem Jahr der Fall. IPBC und OIT ähneln sich in ihrem Verweilverhalten; die Wirkstoffwiederfindungen des Wirkstoffs DCOIT liegen etwas niedriger. Zink-Pyrithion fand sich nach einem Jahr nur noch in einer Beschichtung (im Terpolymerputz KH2) mit einer sehr geringen Wiederfindung; im weiteren Verlauf konnte der Wirkstoff analytisch nicht mehr nachgewiesen werden.

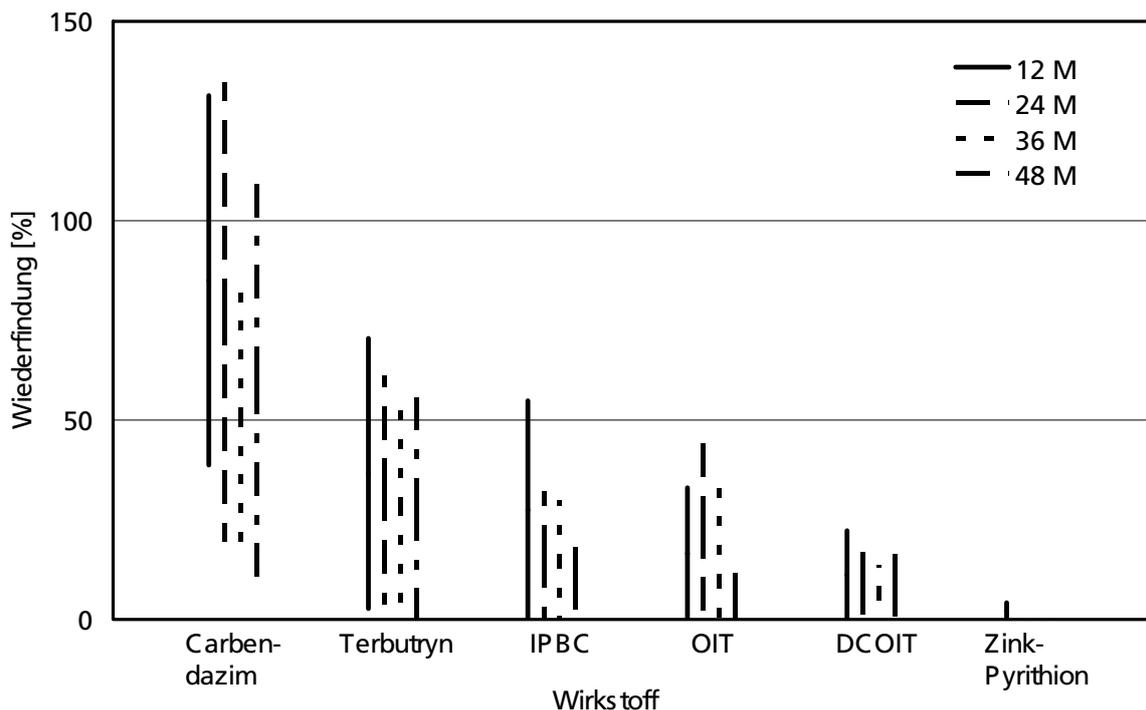


Bild 112: Wiederfindungen der Biozide Carbendazim, Terbutryn, IPBC (Iodopropynyl-N-butylcarbamate), OIT (Octylisothiazolinon), DCOIT (Dichlorooctylisothiazolinon) und Zink-Pyrithion. Spannweiten der Wirkstoffwiederfindungen über die unterschiedlichen Beschichtungstypen nach 12, 24, 36 und 48 Monaten Exposition.

Die verschiedenen Beschichtungstypen und somit die zur Verfügung stehende Bindemittel-Matrix beeinflussen das Verweilverhalten der Wirkstoffe in erheblichem Ausmaß (Bild 113). Die Spannweite der Wiederfindungen wird durch die unterschiedlichen Biozide bedingt. Bei dieser Darstellung wurden die Carbendazim-Gehalte nicht berücksichtigt, da diese in fast allen Beschichtungen durchgängig hoch sind. Für die anderen untersuchten Wirkstoffe sind beschichtungsabhängige Trends im Verweilverhalten erkennbar. Es zeigt sich, dass die Retention der bioziden Wirkstoffe im Styrolacrylatputz KH1 und im Terpolymerputz KH2 am stärksten ist, gefolgt vom Silikatputz S. Beim Silikonharzputz SH sind die Wirkstoffwiederfindungen deutlich geringer, die niedrigsten Wirkstoffwiederfindungen wies bereits nach einem Jahr der mineralische Putz M auf.

Bei den untersuchten Farben ergeben sich für die Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz die höchsten Wirkstoffwiederfindungen im Zeitverlauf (Bild 114). Die gleiche Farbe auf mineralischem Untergrund M zeigt dagegen deutlich geringere Wiederfindungen. Manche Wirkstoffe können hier bereits nach einem Jahr nicht mehr nach-

gewiesen werden. Der Untergrund und somit die Art des Putzes beeinflusst hier maßgeblich die Verweildauer der Wirkstoffe. Dies gilt auch für die Silikonharzfarbe F3 und die Dispersionssilikatfarbe F1 auf mineralischem Grund, wobei letztere Variante generell die niedrigsten Wirkstoffwiederfindungen aufweist. Inwieweit bei diesen beiden Varianten die geringen Restkonzentrationen auf die Art der Farbe oder die Art des Untergrundes zurückzuführen ist, lässt sich nicht eindeutig feststellen, da keine Vergleichsvarianten der Farben auf anderem Untergrund vorhanden sind.

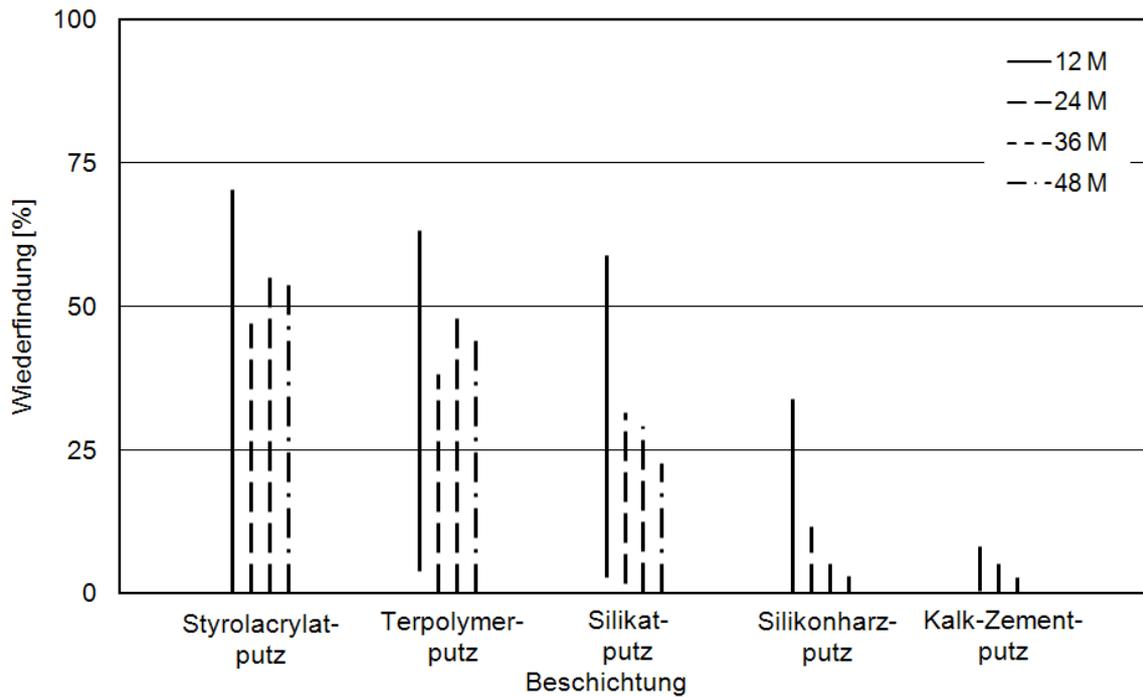


Bild 113: Wiederfindungen der Wirkstoffe in Abhängigkeit von der Art des untersuchten Putzes. Spannbreiten der Wirkstoffwiederfindungen über die Wirkstoffe Terbutryn, Zink-Pyriithion, IPBC (Iodopropynyl-N-butylcarbammat), OIT (Octylisothiazolinon) und DCOIT (Dichlorooctylisothiazolinon) nach 12, 24, 36 und 48 Monaten Exposition.

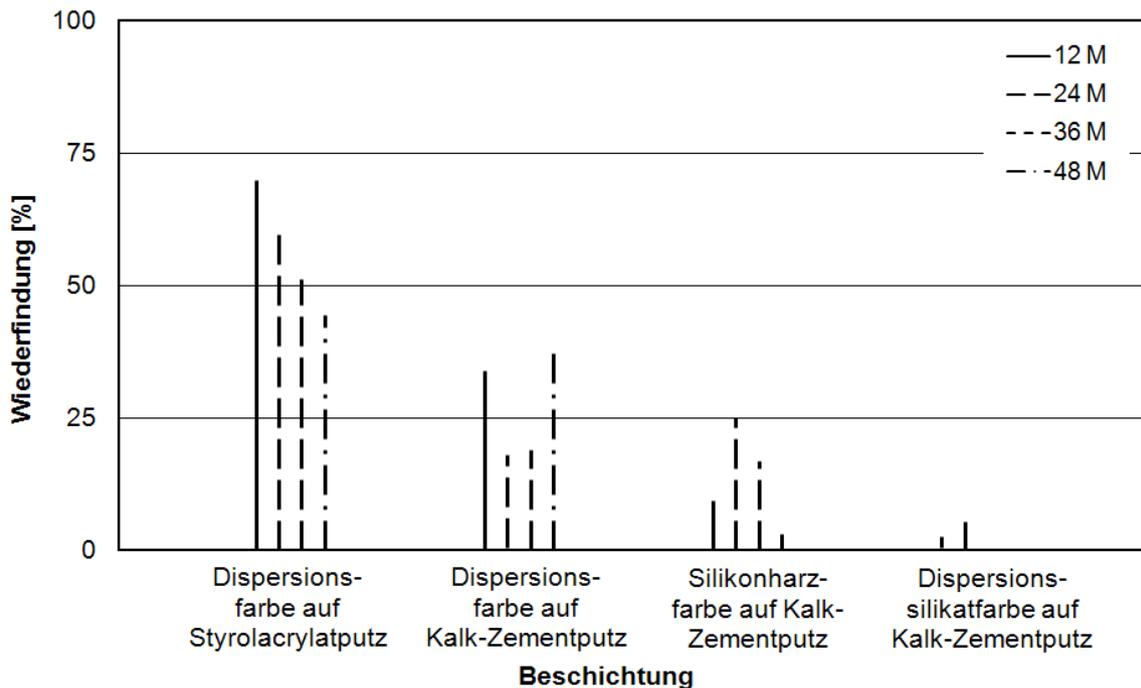


Bild 114:

Wiederfindungen der Wirkstoffe in Abhängigkeit von der Art der untersuchten Farbe. Spannweiten der Wirkstoffwiederfindungen über die Wirkstoffe Terbutryn, Zink-Pyrithion, IPBC (Iodopropynyl-N-butylcarbamate), OIT (Octylisothiazolinon) und DCOIT (Dichloroctylisothiazolinon) nach 12, 24, 36 und 48 Monaten Exposition.

Massive Abnahmen der Wirkstoffgehalte sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften der bioziden Wirkstoffe sind auch die Zusammensetzung und Eigenschaften der Beschichtungen für die Entwicklung der Biozidgehalte entscheidend. Ebenso spielen das Alter der Beschichtungen und die damit zusammenhängende Alterung des Gefüges, der Matrix, eine große Rolle. Auch die Witterungsbedingungen mit ihrem Wechsel von thermischer Beanspruchung, Feuchte und Sonneneinstrahlung sind hier zu nennen. Zusätzlich tragen mechanische Beanspruchungen durch Schlagregen, Frost-Tau-Wechsel und Hagel zur Änderung des Gefüges bei. Auf diese Weise werden innerhalb des Gefüges neue und möglicherweise reaktive Oberflächen geschaffen. Wirkstoffe können durch chemische Reaktionen umgewandelt oder an die Außenoberfläche der Beschichtung transportiert und dort an die Umgebung abgegeben werden. Zuletzt muss die Möglichkeit der Immobilisierung von Wirkstoffen in der Beschichtung durch kovalente oder nicht-kovalente Bindung an die Matrix bedacht werden. Auch starke Adsorption kann zu unvollständiger Extraktion und so zu herabgesetzten Wiederfindungen führen.

5.2 Austrag durch Regen

Die größten Anteile der Wirkstoffe OIT, IPBC und DCOIT wurden durch den Schlagregeneinfluss innerhalb des ersten Vierteljahres nach Beginn der Exposition (März bis Mai 2005) aus den Bautenbeschichtungen ausgewaschen. In den folgenden drei Monaten (bis September 2005) wurden keine wesentlichen Änderungen der insgesamt ausgewaschenen Wirkstoffmenge mehr festgestellt. Terbutryn zeigte mit Ausnahme des Silikonharzputzes SH ein ähnliches Verhalten. Aus dem Silikonharzputz wurden für Terbutryn während des ganzen ersten Expositionsjahres deutliche Auswaschungen ermittelt. Für den Wirkstoff Carbendazim war das erste halbe Jahr der Exposition maßgeblich für die Auswaschung. Aus den Farben und dem mineralischen Putz M wurde der Wirkstoff in geringen Mengen über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg ausgewaschen.

Dies deckt sich mit Untersuchungen von [Menge 2005]. Im Beregnungsversuch sinken hier innerhalb von 100 Stunden Beregnungszeit die Wirkstoffkonzentrationen im Ablaufwasser stark ab. Dies ist eine Beregnungszeit, die auch im Freiland schnell erreicht werden kann. Bei niedrigen Regenintensitäten werden im Experiment die höchsten Konzentrationen im Ablaufwasser gefunden. Dies bedeutet, dass die Wirkstoffkonzentration im Ablaufwasser davon abhängig ist, mit welchem Volumen Regenwasser die ausgewaschene Menge verdünnt wird. [Burkhardt 2008] findet eine exponentielle Abnahme von Wirkstoffkonzentrationen im Ablaufwasser nach insgesamt 84 je einstündigen Beregnungsintervallen im Beregnungsversuch. Erhöhte Temperaturen können die Wirkstofffreisetzung dabei erhöhen.

Die geringsten Auswaschungen wurden - unabhängig von der Art der Beschichtung - für DCOIT gefunden. Nur 0,2 % der im Terpolymerputz KH2 eingesetzten Wirkstoffmenge wurden im abgelaufenen Regenwasser nachgewiesen, bei den anderen Beschichtungen noch weniger. Beim IPBC lagen die Auswaschungen nach vier Jahren zwischen 2,2 % beim Terpolymerputz KH2 und 13,3 % bei der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M. Bei Carbendazim wurden Auswaschungen zwischen 2,9 % (Styrolacrylatputz KH1 und Terpolymerputz KH2) bzw. 3,0 % (Silikonharzputz SH) und maximal 8,9 % aus der mineralischen Variante M-B2 ermittelt. Die niedrigsten Auswaschungen von Terbutryn ergaben sich mit 1,9 % beim Styrolacrylat-

putz KH1. Aus der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M wurden maximal 8,9 % ausgewaschen. Die niedrigste OIT-Auswaschung wurde mit 0,8 % im Ablaufwasser der mineralischen Variante M-B2 ermittelt, das Maximum fand sich mit 8,5 % bei der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Beregnungsversuche von [Burkhardt 2008] ist für die Wirkstoffe Terbutryn und DCOIT (eingesetzt in „marktgängigem, kunstharzgebundenen“ Putz) möglich. Aus dem Putz werden hier 16 % der eingesetzten Terbutryn- und 6 % der eingesetzten DCOIT-Menge ausgewaschen. Die Auswaschungen im Beregnungsversuch liegen damit deutlich über den im Freiland gefundenen.

Der mineralische Putz M, der Silikonharzputz SH, die Dispersionssilikatfarbe F1, die Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Untergrund M und die Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 zeigten starke Auswaschungen. Der Styrolacrylatputz KH1, der Terpolymerputz KH2, der Silikatputz S sowie die Dispersionsfarbe F2 auf mineralischem Untergrund wiesen dagegen geringere Auswaschungen auf.

Bei einzelnen Regenereignissen wurden die eingesetzten Wirkstoffe unterschiedlich stark ausgewaschen. Bei einem singulären Schlagregenereignis ist die Auswaschung großer Wirkstoffmengen möglich. Im Falle des Wirkstoffes OIT konnten im Ablaufwasser eines Prüfkörpers 7,2 % der ursprünglich eingesetzten Menge an OIT nachgewiesen werden. Für IPBC wurden maximal 4,2 % gefunden, bei Carbendazim und Terbutryn 2,0 % bzw. 1,7 %. Dagegen wurden bei DCOIT nur sehr geringe Mengen von maximal 0,2 % im Ablaufwasser festgestellt.

Die maximal gemessenen Wirkstoffkonzentrationen im Ablaufwasser bei einem Einzelregenereignis wiesen eine große Spannweite (0,2 – 18,6 mg/L) auf. Bei der ersten Probenahme nach Beginn der Exposition wurden von allen Wirkstoffen die höchsten Konzentrationen im Ablaufwasser nachgewiesen. Das Ablaufwasser eines Prüfkörpers wies dabei eine IPBC-Konzentration von 18,6 mg/L bei einem Volumen von 540 ml auf. Die maximal ermittelte OIT-Konzentration betrug 8,1 mg/L, bei Terbutryn und Carbendazim wurden 5,8 mg/L bzw. 4,2 mg/L gefunden. Die DCOIT-Konzentration überschritt dagegen nie den Wert von 0,19 mg/L.

5.3 Bilanzierung

Die Abnahme der Wirkstoffkonzentrationen in den Beschichtungen ist nicht ausschließlich durch die Auswaschung der Wirkstoffe mit dem ablaufenden Regenwasser erklärbar. Andere Austragspfade oder die Bildung von analytisch nicht erfassten Transformationsprodukten sind ebenfalls von Bedeutung. Am deutlichsten wird dies beim Wirkstoff OIT in allen untersuchten Putzen und Farben. Auch bei dem strukturell sehr ähnlichen Wirkstoff DCOIT kann der Verbleib von $\geq 83\%$ der eingesetzten Wirkstoffmenge nicht geklärt werden. Besonders auffällig ist dieses Verhalten in der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M und im Silikonharzputz SH. Die gleichen Beschichtungen weisen auch beim IPBC mit 87 % und 93 % die höchsten Anteile auf, bei den anderen Beschichtungen liegen die Anteile zwischen 75 % und 79 %. Auch beim Terbutryn ist bei der Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M und im Silikonharzputz SH (89 % bzw. 94 %) der Verbleib von großen Anteilen der eingesetzten Wirkstoffmenge offen, zusätzlich weisen die mineralische Variante M-B2 und die Dispersionssilikatfarbe F1 auf mineralischem Putz M hohe Werte auf (94 % und 95 %). In der Dispersionsfarbe F2 ist dagegen auf beiden Untergründen M und KH1 der Verbleib von 60 % bzw. 62 % der eingesetzten Wirkstoffmenge unklar, beim Styrolacrylatputz KH1 46 % und beim Terpolymerputz KH2 61 %. Für den Wirkstoff Carbendazim ist beim mineralischen Putz M der Einfluss der zusätzlichen Austrags- und Abbaumechanismen mit 85 % am höchsten.

Laborversuche gaben in diesem Zusammenhang einen Hinweis auf die Bedeutung der Einwirkung von solarer Strahlung. Die Versuche zeigten, dass unter realen Klimabedingungen eine Reduktion der Wirkstoffgehalte durch photolytische Zersetzung unter Sonnenlicht durchaus möglich ist (s. auch Kapitel 5.6). Ebenso besteht hinsichtlich weiterer Austragspfade für Wirkstoffe aus Beschichtungen Forschungsbedarf, wie auch bezüglich der Bildung und Wirksamkeit von Transformationsprodukten. Zum aktuellen Zeitpunkt wird am Fraunhofer-Institut für Bauphysik in Holzkirchen eine Diplomarbeit angefertigt, in der Transformationsprodukte der Wirkstoffe identifiziert und eine geeignete Analysenmethode entwickelt und validiert werden [Higler 2010].

5.4 Wirkstoffverteilung innerhalb der Beschichtungen

Innerhalb der Beschichtungen können große Unterschiede hinsichtlich der lokalen Wirkstoffkonzentrationen bestehen. Eine bevorzugte Anreicherung von Wirkstoff an bestimmten Regionen der Prüfkörper konnte bei der Beprobung von drei in der Vertikalen liegenden Probenahmestellen im Zeitraum von 12 bis 48 Monate Exposition nicht nachgewiesen werden. Eine ungerichtete Migration von Wirkstoffen ist dennoch denkbar. Die Rasterung eines Prüfkörpers zur Untersuchung der zwei- und dreidimensionalen Wirkstoffverteilung zeigte eine Migration von Wirkstoffen aus dem ausgerüsteten Oberputz in den darunter liegenden Armierungsmörtel, wobei sich die Wirkstoffkonzentrationen in den beiden Schichten tendenziell spiegelbildlich verhalten.

5.5 Standortvergleich

Die in Holzkirchen und die in Ernsthofen bewitterten Prüfkörper wiesen keinerlei Unterschiede hinsichtlich der Oberflächen-pH-Werte auf. Der Terbutryngehalt der Prüfkörper aus Ernsthofen war tendenziell höher als in Holzkirchen. Die Carbendazim-Gehalte in den Beschichtungen waren an beiden Standorten sehr ähnlich. Nach 12 Monaten lagen die IPBC-Gehalte in den Beschichtungen der in Holzkirchen bewitterten Prüfkörper über denen der Prüfkörper aus Ernsthofen, nach 24 und 36 Monaten waren keine Unterschiede mehr feststellbar. Für die Wirkstoffe OIT, DCOIT und Zink-Pyrithion wurden in Holzkirchen durchgehend höhere Gehalte in den Beschichtungen gefunden als in Ernsthofen.

Die lokalen klimatischen Bedingungen der Expositionsstandorte beeinflussen demnach die Wirkstoffgehalte der Beschichtungen. Die Biozidgehalte verhalten sich dabei nicht einheitlich (ein Standort weist nicht pauschal höhere oder niedrigere Wirkstoffgehalte auf) und sind nicht durch die Wasserlöslichkeiten der Wirkstoffe erklärbar.

5.6 Vorversuche für ein zeitraffendes Bewitterungsverfahren

Bei den Laborversuchen wurden biozid-ausgerüstete unbewitterte Rückstellmuster des Styrolacrylatputzes KH1 sowie der Dispersionsfarbe F2 auf Styrolacrylatputz KH1 verwendet. Die Tauchversuche zeigten, dass die Auswaschung – unabhängig vom Biozid - aus der Dispersionsfarbe F2 stärker ist als aus dem reinen Styrolacry-

latputz KH1. Durch den Tauchversuch mit Wasserwechsel wurde der Mechanismus der Auswaschung sichtbar: Die erste Phase stellt die Abwaschung der an der Oberfläche befindlichen Wirkstoffe dar. Der Wirkstofftransport aus tieferen Schichten an die Oberfläche begrenzt die in der zweiten Phase zur Abwaschung zur Verfügung stehende Wirkstoffmenge. Die Wirkstoffkonzentration im Tauchwasser liegt nun unter der der ersten Phase. Sobald der Stofftransport in Gang gekommen ist, steigen die Wirkstoffkonzentrationen im Tauchwasser wieder an (Phase III). Die Konzentration der Wirkstoffe im Tauchwasser korrelierte mit der Wasserlöslichkeit der Biozide.

Die an Fassaden auftretenden Temperaturen reichen alleine nicht aus, um eine Reduktion der Wirkstoff-Gehalte in den Beschichtungen durch Verdampfen oder thermische Zersetzung zu bewirken. So wurden im Laborversuch keine Änderungen der Wirkstoff-Gehalte bei 40 °C beobachtet. Dagegen war bei 60 °C eine Abnahme der Biozidkonzentration in der Beschichtung feststellbar, unabhängig von der Dauer der Wärmeeinwirkung. Bei zusätzlicher Bestrahlung wurden jedoch auch bei 40 °C die Wirkstoff-Gehalte der Beschichtungen reduziert.

Hinweise auf eine photolytische Zersetzung von Wirkstoffen fand im Laborversuch auch [Schoknecht 2008]. Hier wurden Prüfkörper mit biozidausgerüsteter Beschichtung gegenüber UV-Licht exponiert und anschließend einem Auswaschversuch unterzogen. Die Wirkstoffkonzentration im Tauchwasser war nach Bestrahlung geringer als ohne Bestrahlung.

5.7 Laborvergleich

Die analytischen Verfahren zur Bestimmung von bioziden Wirkstoffen in Fassadenbeschichtungen wurden im Rahmen eines 3-stufigen Laborvergleichs überprüft. Die Anzahl der teilnehmenden Laboratorien und die Unbestimmtheit des Probenmaterials insbesondere in den Stufen 2 und 3 des Laborvergleichs lassen keine statistischen Auswertungen zu, wie sie für Ringversuche gefordert werden. Die am Laborvergleich teilnehmenden Laboratorien wandten für ihre Untersuchungen unterschiedliche hausinterne Verfahren an. Die Unterschiede bestanden dabei hinsichtlich der Probenahme (Kratzen oder Fräsen der Beschichtungen), der eingesetzten Extraktionsverfahren, der chromatografischen Trennung und der Detektion der Analyten. Die vorliegenden Informationen und Versuchsergebnisse zeigten keine besonderen Auffäl-

lichkeiten. Die Definition der zu bearbeitenden Schichten (Farbe, Edelputz, Armierungsmörtel) sind für die Auswertung und Interpretation der Messergebnisse allerdings von wesentlicher Bedeutung.

Bei der Betrachtung der relativen Standardabweichungen zeigte sich für Stufe 2 des Laborvergleichs (Untersuchung der pulverförmigen Proben) die höchste Streuung der Einzelergebnisse. Trotz des aus vielen Einzelschritten bestehenden gesamten analytischen Prozesses wiesen dagegen die Ergebnisse der dritten Stufe des Laborvergleichs oft eine geringere Streuung der Einzelergebnisse auf.

Der Bezug auf die erwarteten Wirkstoffkonzentrationen macht deutlich, dass bei Carbendazim tendenziell Überbefunde ermittelt wurden. Bei Terbutryn lagen die gefundenen Wirkstoffkonzentrationen nahe der erwarteten Wirkstoffkonzentration, bei OIT, IPBC und DCOIT teilweise deutlich darunter. Mögliche Ursachen für die Unterbefunde können entweder die Methodik an sich oder, obwohl unbewitterte Beschichtungen verwendet wurden, das Alter der Prüfkörper sein. Während der Lagerung könnte es zur Abreicherung von Wirkstoff in der untersuchten Schicht gekommen sein. Für den Wirkstoff Zink-Pyrithion wurden teilweise sehr gute Ergebnisse erzielt. Angesichts der Komplexität der Matrix und der Vielzahl der angewandten Probenahme- und Analyseverfahren ist die ermittelte Streuung der Analysenergebnisse als gut zu bezeichnen.

Die Anzahl der teilnehmenden Laboratorien reicht nicht aus, um statistisch sichere Aussagen über die angewandten Untersuchungsmethoden treffen. Die in Stufe 3 des Laborvergleichs ermittelten Streuungen der Messwerte sind angesichts der komplexen und auch inhomogenen Matrix als gut zu bezeichnen. Für die Standardisierung/Normung des Gesamtverfahrens sind aber - im Sinne einer höheren analytischen Sicherheit - weitergehende Festlegungen insbesondere hinsichtlich der Probenahme nötig.

5.8 Ergänzende Untersuchungen

5.8.1 Beeinflussung der Messungen durch Matrixeffekte

Eine Herabsetzung der Wiederfindungen von Wirkstoffen bei niedrigen Konzentrationen durch Matrixbelastung der bei der instrumentellen Analytik verwendeten Eluate konnte nicht festgestellt werden. Vielmehr wurden in den Extrakten der biozidfreien, unbewitterten Beschichtung KH2-B0 (Terpolymerputz) Biozid-Konzentrationen (Terbutryn, OIT, IPBC) ermittelt, die mit Werten zwischen 5 und 12 ppm allerdings nur sehr gering waren. Mögliche Ursache hierfür sind Verschleppungen während der viereinhalb Jahre dauernden Lagerung der verwendeten Rückstellmuster.

5.8.2 Stabilität von Wirkstoffen in Wasser

Die Wirkstoffe sind in Wasser unterschiedlich stabil. Manche Wirkstoffe konnten in wässrigen Proben nach der Exposition gegenüber Lichteinstrahlung nicht mehr nachgewiesen werden. In Abhängigkeit vom Wirkstoff ist der für die Zersetzung maßgebliche Einfluss die Matrixbelastung des Wassers oder die Einwirkung von Licht. Ein Zusammenwirken der beiden Faktoren ist ebenfalls möglich.

Die Terbutryn- und die Carbendazim-Konzentrationen änderten sich während der Exposition kaum und lagen im Bereich der direkt vor der Extraktion der Wirkstoffe hergestellten Kontrollproben. IPBC wies sowohl in matrixbelastetem als auch in demineralisiertem Wasser nur eine geringe Stabilität auf, die durch Lichteinfluss noch herabgesetzt wird. Der Wirkstoff DCOIT wurde auch ohne Einwirkung von Licht in den matrixbelasteten Wässern vollständig zersetzt. Die Matrixbelastung im Wasser führte ebenso zu einer beschleunigten Zersetzung des Wirkstoffs OIT, die durch Lichteinwirkung noch verstärkt wurde. Der maßgebliche Faktor für die Zersetzung von Zink-Pyrithion war hingegen die Einwirkung von Licht, die Matrixbelastung der Wasser wirkte hier möglicherweise beschleunigend.

Als Konsequenz für die Aufarbeitung wässriger Proben wird deutlich, dass diese direkt nach Probenahme erfolgen muss, um korrekte Ergebnisse zu erhalten, da auch bei Lagerung Abbaureaktionen stattfinden.

6 Schlussfolgerungen

6.1 Einflussfaktoren und Mechanismen

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse stammen aus einem umfangreichen, vier Jahre dauerndem Freilandexperiment mit realitätsnahen Prüfkörpern und ergänzenden Untersuchungen im Labor. Anhand der Ergebnisse können verschiedene Faktoren identifiziert werden, die Einfluss auf das Verweilverhalten von bioziden Wirkstoffen in Fassadenbeschichtungen haben (Bild 115). „Interne“ Faktoren sind die Art der Beschichtung und des eingesetzten Wirkstoffs. Auch das Alter der Probe (Beschichtungen) wird als interner, wenn auch nicht messbarer, Faktor gesehen, da mit der Zeit auch Änderungen des Gefüges und somit der Probenmatrix einhergehen (z. B. chemisch: Carbonatisierung, physikalisch: Änderung der Porosität). „Externe“ Faktoren wirken dagegen von außen auf die Probe ein. Hierzu gehören der Standort der Probe mit seinen klimatischen Verhältnissen. Quantitativ fassbar im Freilandversuch war hierbei der Einfluss von Regen, der direkt zu einer Freisetzung von Wirkstoffen aus den Beschichtungen führen kann. Mit Hilfe der Laborversuche wurde auch ein Einfluss von UV-Strahlung auf die Biozidgehalte der Beschichtungen deutlich. Ein Einfluss von Temperaturen, so wie sie im Freiland auftreten, war zwar nicht direkt anhand der Wirkstoffgehalte messbar, hat aber langfristig Bedeutung bei der Alterung der Proben hinsichtlich ihrer Gefügeänderung.

Die Wirkstoffgehalte in den Beschichtungen werden durch verschiedene Mechanismen bestimmt. So kann eine Reduktion der Wirkstoffgehalte durch Freisetzung von Wirkstoffen aus den Beschichtungen erfolgen. Direkt messbar ist die Freisetzung durch ablaufendes Regenwasser nach Schlagregenereignissen. Ebenfalls möglich, jedoch im Freilandexperiment nicht quantifizierbar, ist eine Freisetzung durch Evaporation in die Umgebungsluft. Zusätzlich können dreidimensionale Migrationsprozesse zu lokalen An- und Abreicherungen innerhalb der Beschichtungen führen und so das Verweilverhalten beeinflussen. Innerhalb der komplexen Matrix laufen auch chemische Prozesse ab, durch die sich u. U. Transformationsprodukte bilden, die ebenfalls biozide Wirkung aufweisen. Auch diese Transformationsprodukte können freigesetzt werden bzw. innerhalb der Beschichtung migrieren. Bedacht werden muss zudem die Möglichkeit der Immobilisierung von Wirkstoffen an die Matrix, sei es durch nicht-kovalente oder kovalente Bindungen oder Adsorption. Einerseits können solcherart

gebundene Wirkstoffe möglicherweise analytisch nicht erfasst werden, andererseits stehen sie auch nicht für die Aufnahme durch Mikroorganismen zur Verfügung.

Die Bedeutung der Mechanismen, die neben der Freisetzung durch Regenwasser zur Reduktion der Wirkstoffgehalte in den Beschichtungen führen, wird anhand der ermittelten „Bilanzlücken“ erkennbar. Trotz teilweise massiver Abnahme der Wirkstoffgehalte der Beschichtungen bis unter die analytische Nachweisgrenze werden je nach Wirkstoff nur bis zu maximal 13,3 % des eingesetzten Wirkstoffs durch Regenwasser freigesetzt (IPBC aus Silikonharzfarbe F3 auf mineralischem Putz M). Große Anteile der Wirkstoffe unterliegen daher anderen Reduktionsmechanismen.

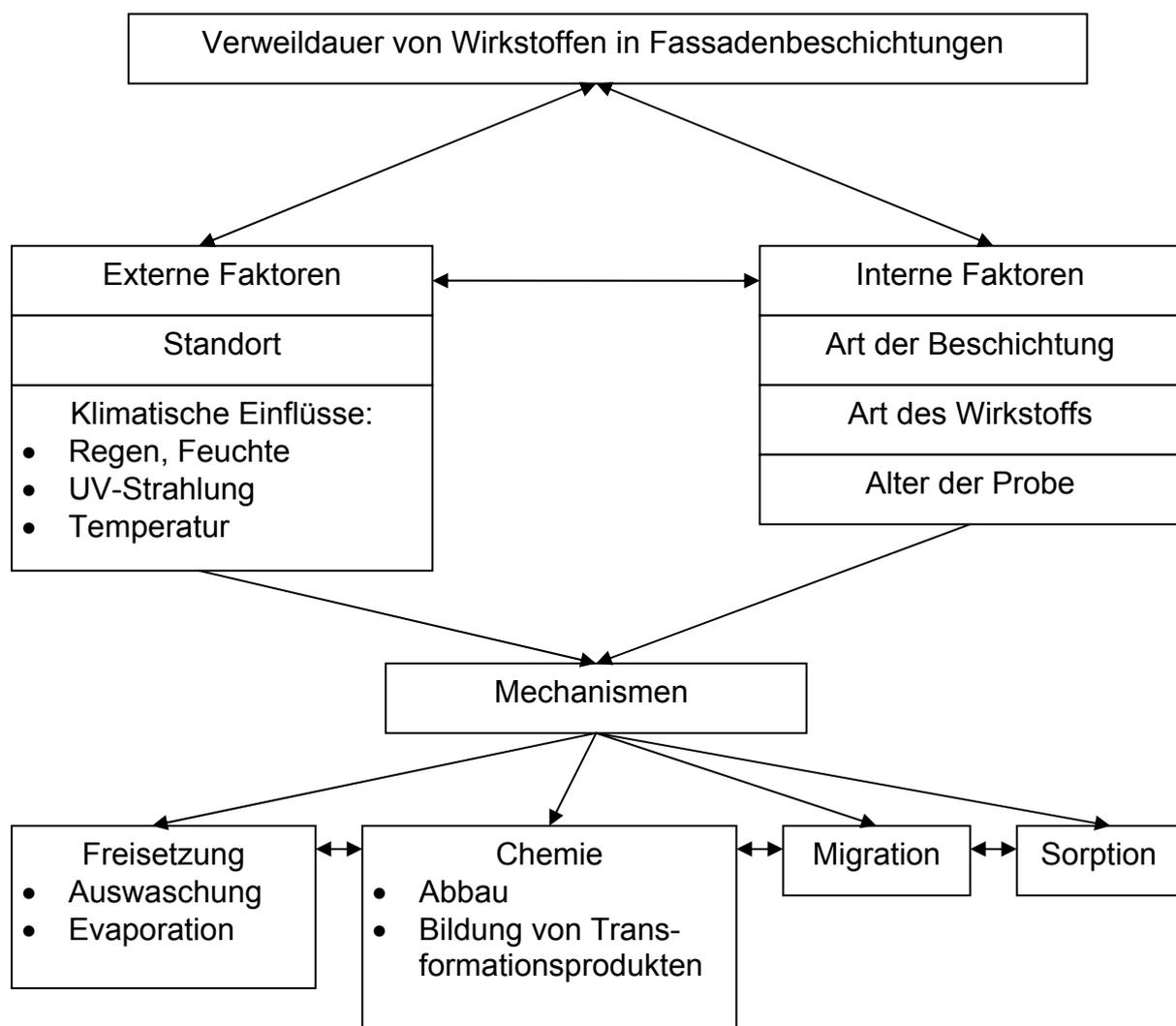


Bild 115: Externe und interne Faktoren mit Einfluss auf das Verweilverhalten von Bioziden in Fassadenbeschichtungen. Sie bilden die Grundlage für die ablaufenden Mechanismen.

Die bei den in dieser Arbeit untersuchten Fassadenbeschichtungen aufgetragenen Putz- und Farbmengen liegen in getrocknetem Zustand zwischen 2000 und 2900 g/m² für die Putze und zwischen 440 und 470 g/m² für die Farben. Die bioziden Wirkstoffe wurden den nassen Materialien in unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen zugesetzt. In Abhängigkeit vom Wasserverlust durch Trocknen beim Abbinden und Erhärten der Beschichtungen ergeben sich für die Putze Wirkstoffmengen zwischen 620 bis 2400 mg/m² (OIT im Terpolymerputz KH2 und DCOIT oder IPBC im Styrolacrylatputz KH1) (Tabelle 31). Die Wirkstoffmengen in den Anstrichen liegen zwischen 320 und 1080 mg/m² (OIT in der Silikonharzfarbe F3 und DCOIT oder IPBC in der Dispersionsfarbe F2). Die absolute Wirkstoffmenge in den Putzen ist somit um den Faktor 1,7 bis 2,5 größer als in den Farben. Wegen der geringeren Schichtdicke der Farben stehen die in ihnen enthaltenen Wirkstoffe jedoch insgesamt oberflächennah zur Verfügung. Fassadenbeschichtungen aus gut aufeinander abgestimmten Systemen aus Putz und geeigneter, biozidausgerüsteter Farbe erscheinen daher grundsätzlich, auch in Bezug auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber mikrobiellem Bewuchs, ökonomisch und ökologisch sinnvoller als biozid ausgerüstete Putze ohne Anstrich.

Tabelle 31:
Flächenbezogene Wirkstoffmengen in der getrockneten, unbewitterten Beschichtung.

Beschichtung	OIT [mg/m ²]	Terbutryn [mg/m ²]	Carbendazim [mg/m ²]	DCOIT [mg/m ²]	IBPC [mg/m ²]	Zink-Pyriithion [mg/m ²]
Mineralischer Putz M	770	1550	1550			
Styrolacrylatputz KH1	800	1600	1600	2400	2400	1600
Terpolymerputz KH2	620	1240	1240	1860	1860	1240
Silikonharzputz SH	740	1490	1490	2230	2230	1490
Silikatputz S	790	1570	1570			
Dispersions-Silikatfarbe F1	330	650	650			
Dispersionsfarbe F2	360	720	720	1080	1080	720
Silikonharzfarbe F3	320	640	640	950	950	640

6.2 Bewertung der Ergebnisse

Bisherige Untersuchungen zum Verweilverhalten von Bioziden in Fassadenbeschichtungen befassten sich hauptsächlich mit Laborversuchen zur Freisetzung von Wirkstoffen durch Wasser („Leaching“). Bewitterungsversuche im Freiland wurden vor allem von industriellen Wirkstoff- bzw. Beschichtungsherstellern mit ihren jeweiligen Produkten durchgeführt. Die Ergebnisse aus solchen Versuchen stehen im Allgemeinen nicht zur Verfügung.

Insofern stellen die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse eine beträchtliche Erweiterung des Wissenstands dar, da erstmals Ergebnisse aus einem breit angelegten Freilandexperiment verfügbar sind. Grundlage bilden verschiedene realitätsnahe Varianten, die durch systematische Kombination verschiedener Biozide und Beschichtungen (einsehbare Richtrezepturen) zustande kommen. Mit Hilfe des durchgeführten Laborvergleichs wurden die Ergebnisse quasi „validiert“.

6.3 Weiterer Untersuchungsbedarf

Auf die Bedeutung von Mechanismen, die neben der Freisetzung durch Regenwasser zur Reduktion der Wirkstoffgehalte in den Beschichtungen führen, wurde bereits hingewiesen (s. z. B. Kapitel 4.1.4 und 6.1). So besteht weiterer Untersuchungsbedarf hinsichtlich der ebenfalls möglichen Freisetzungsszenarien. Tiefgehendes

Verständnis der ablaufenden Prozesse ist Voraussetzung für die weitere Optimierung des Zusammenwirkens von Biozid und Beschichtung.

Aber auch die Identifikation von auf chemischem Wege entstehenden Abbau- und Transformationsprodukten ist, besonders in Zusammenhang mit einer weiteren im Rahmen des übergeordneten Forschungsvorhabens entstehenden Dissertation, von großem Interesse. In dieser Dissertation wurde die Entwicklung des mikrobiellen Bewuchses auf den Beschichtungen beobachtet, dokumentiert und analysiert (Nicole Krueger, Technische Universität München, in Bearbeitung, Arbeitstitel: "Vergleich der biologischen Anfälligkeit von ausgewählten Baustoffen und Konstruktionen im Real-einsatz und anhand von Labortestverfahren"). Durch Kombination der Ergebnisse dieser und der vorliegenden Arbeit konnten Erkenntnisse zur Wirksamkeit der Biozide bezüglich einer Bewuchsvermeidung oder –verzögerung gewonnen werden [Fitz 2010]. Es zeigte sich, dass in den meisten Fällen ein Bewuchs der Beschichtungen durch Ausrüstung mit Bioziden verzögert wird. Die Wirkstoffkonzentration in der Beschichtung allein lässt dabei jedoch keinen direkten Rückschluss auf die Anfälligkeit gegenüber biologischem Bewuchs zu. Zum Einen ist daher das Zusammenspiel von Biozid, Beschichtung und bauphysikalischen Gegebenheiten von wesentlicher Bedeutung: eine Beschichtung, die aufgrund ihrer Eigenschaften generell kaum von Mikroorganismen besiedelt wird, wird auch mit wenig Wirkstoff gut geschützt sein, ebenso wie eine bauphysikalisch optimierte Fassade. Zum Anderen können aber auch neu gebildete, möglicherweise biozid wirksame Transformations- und Abbauprodukte wesentlich zum Schutz der Fassade beitragen, obwohl die Konzentrationen der ursprünglich eingesetzten Wirkstoffe bereits deutlich abgenommen haben.

Die Kenntnis der Transformationsprodukte ist auch unter Berücksichtigung ökologischer Aspekte von Bedeutung. Die Untersuchungen ergaben, dass Wirkstoffe in gewissem Maße durch Wasser aus Beschichtungen freigesetzt werden, und dass außerdem teilweise nur geringe Stabilitäten in Wasser bestehen. Dies kann, je nach Abbauprodukt, von Vorteil, aber auch von Nachteil sein.

Um die Reduktion der Wirkstoffgehalte in den Beschichtungen durch Auswaschung zu minimieren, bedient sich die Industrie inzwischen innovativer Lösungsansätze. Die Wirkstoffe werden z. B. mikroverkapselt und so in der Schicht immobilisiert, die Verweildauer also erhöht. Die Verkapselung wird dabei je nach Wirkstoff und Beschich-

tungstyp „maßgeschneidert“ angepasst. Um eine Freisetzung „nach Bedarf“ zu erzielen, sind auch Methoden aus dem Bereich der Pharmazie denkbar. Dort besteht großer Erfahrungsreichtum darüber, wie Wirkstoffe unter extremen Bedingungen an ihren Bestimmungsort gelangen und dort dann gezielt und dosiert freigesetzt werden können. Übergeordnetes Ziel solcher Ansätze ist die Optimierung der einzusetzenden Wirkstoffe und Wirkstoffmengen im Hinblick auf Wirksamkeit, Umweltfreundlichkeit und Kostenersparnis für Verbraucher und Industrie.

7 Anhang

7.1 Herstellung von Biozid-Stammlösungen

Stammlösungen der einzelnen Standardsubstanzen werden jeweils in einer Konzentration von 1 g/L in Methanol angesetzt. Für Zink-Pyrithion wird eine Stammlösung der Konzentration 1 g/L in Dimethylsulfoxid erstellt. Stammlösungen von Carbendazim, als methanolische Lösung der Konzentration 10 ng/μL, und Terbutryn-d5, in Acetonitril mit einer Konzentration von 100 ng/μL, werden direkt vom Hersteller bezogen.

7.2 Herstellung von Biozid-Standards zur Kalibration

Die Kalibrierstands für die instrumentelle Analytik enthalten Carbendazim, OIT, DCOIT, IPBC und Terbutryn. Dazu wird zunächst ein kombinierter Standard (A) der Konzentration 100 ng/μL durch Zusammenpipettieren von je 100 μL der Stammlösungen von OIT, DCOIT, IPBC und Terbutryn und anschließender Zugabe von 600 μL Methanol hergestellt. (A) wird im Verhältnis 1:10 mit Methanol auf eine Konzentration von 10 ng/μL (B) verdünnt. Dann werden 100 μL (B) mit 100 μL Carbendazim-Stammlösung (10 ng/μL) kombiniert und 800 μL Methanol zugegeben. Die so entstandene Lösung (C) hat eine Konzentration von 1 ng/μL. Durch Verdünnung mit Methanol in mehreren Schritten werden in Bördelrandgefäßen zehn Kalibrierstandards mit Konzentrationen zwischen 5 pg/μL und 1000 pg/μL hergestellt.

7.3 Extraktion von Bioziden aus der Beschichtung

Die Beschichtung (Deckputz bzw. Deckputz inklusive Farbe) wird, nachdem der Prüfkörper gewogen wurde, auf einer 2 cm x 2 cm großen Fläche des Prüfkörpers bis zur Trennschicht zum Armierungsmörtel abgefräst. Anschließend wird der Prüfkörper wieder gewogen. Das Fräsgut wird in einen 50 mL Messkolben überführt und gewogen. Nach Zugabe von ca. 10 mL Methanol wird 1 mL Eisessig zugegeben und anschließend mit Methanol bis zur Markierung aufgefüllt. Nach 30 Minuten im Ultraschallbad wird mittels einer Einmalspritze ein Aliquot entnommen und durch einen Spritzenaufsatzfilter in ein Bördelrandgefäß überführt. Der Extrakt kann direkt für die instrumentelle Analytik verwendet werden.

7.4 Herstellung von Kalibrierstandards für Zink-Pyrithion

Es werden sieben Kalibrierstandards mit Konzentrationen zwischen 0,5 ng/µL und 5 ng/µL hergestellt. Dazu werden jeweils 5 mL Dimethylsulfoxid mit unterschiedlichen Volumina (25 µL bis 250 µL) Zink-Pyrithion-Stammlösung (1 g/L in Dimethylsulfoxid) versetzt. Dann werden 2,5 mL einer 0,5 %-igen, wässrigen EDTA-Lösung und 2,5 mL einer 2 %-igen NBDCl-Lösung (in Acetonitril) zugegeben. Die Mischungen werden kurz geschüttelt und 15 Minuten stehen gelassen. Anschließend wird um das Fünffache mit einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (Verhältnis 30/70) verdünnt. Die erhaltenen Derivate werden direkt analysiert.

7.5 Extraktion und Derivatisierung von Zink-Pyrithion aus der Beschichtung

Die Beschichtung (Deckputz bzw. Deckputz inklusive Farbe) wird, nach Wägung des Prüfkörpers, auf einer 2 cm x 2 cm großen Fläche bis zur Trennschicht zum Armierungsmörtel abgefräst. Anschließend wird der Prüfkörper erneut gewogen. Das Fräsgut wird ebenfalls gewogen und mit 0,5 mL Natronlauge (1 N) und 2,5 mL Dimethylsulfoxid versetzt. Es wird kurz geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von 50 µL konzentrierter Essigsäure wird die Probe 15 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Dann wird, nach Zugabe von 2,5 mL Methanol, wieder 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Ein Aliquot des Extrakts wird 10 Minuten bei 14 000 U/min zentrifugiert. 1 mL der überstehenden Lösung wird mit jeweils 1 mL Dimethylsulfoxid, 0,5 %-iger, wässriger EDTA-Lösung und 2 %-iger NBDCl-Lösung (in Acetonitril) versetzt und kurz geschüttelt. Nach 15 Minuten wird um das Fünffache mit einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (Verhältnis 30/70) verdünnt. Die erhaltenen Derivate werden direkt analysiert.

7.6 Herstellung von Biozid-Standards für die SPE

Es werden sieben Kalibrierstandards mit absoluten Wirkstoffgehalten an Terbutryn, OIT; DCOIT, IPBC und Carbendazim zwischen 0,5 µg und 30 µg hergestellt. Dazu werden jeweils 200 mL Leitungswasser mit 200 µL konzentrierter Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Dann werden unterschiedliche Mengen der Biozidmischungen (A) und (B) bzw. der Carbendazim-Stammlösung zugegeben (s. Kapitel 7.2). Jeder Standardlösung werden 500 ng des internen Standards Terbutryn-d5 zugegeben. Die Stan-

dards werden kurz geschüttelt und dann wie die Realproben mittels SPE extrahiert (s. Kapitel 7.7).

7.7 Anreicherung von Bioziden mittels SPE

Die vollen Glasflaschen werden vor der Weiterbehandlung des asservierten Ablaufwassers gewogen. Nach der Messung des pH-Wertes werden die Wässer mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von ca. 2 eingestellt. Jeder Probe werden 500 ng des internen Standards Terbutryn-d5 zugegeben. Die Proben werden kurz geschüttelt und mittels SPE extrahiert. Dazu werden zunächst die SPE-Kartuschen mit je 3 mL Methanol und Wasser mit pH 2 konditioniert. Unter Unterdruck (ca. 700 mbar, bei stark verunreinigten Proben minimal 500 mbar) wird dann das Ablaufwasser über die Kartusche gesaugt. Bei Wässern, die augenscheinlich stark durch Blütenstaub, Staub, etc. verunreinigt sind, werden die in die Proben reichenden Schlauchenden mit Glasfaserfiltern umwickelt und diese mit Parafilm fixiert, um ein vorzeitiges Verstopfen der Kartuschen zu vermeiden. Anschließend werden die Kartuschen mit 10 mL Wasser (pH 2) gewaschen und durch Anlegen eines starken Unterdrucks im Luftstrom getrocknet. Die Analyten werden mit 3 x 1 mL Methanol/Acetonitril (1/1 v/v) vom Adsorberharz gelöst und in 2 mL Messkolben aufgefangen. Die Extrakte werden direkt zur instrumentellen Analytik weiter verwendet und nur bei Bedarf mit Methanol weiter verdünnt. Die leeren Flaschen werden zur Volumenbestimmung erneut gewogen.

7.8 Fließmittel für HPLC

Als Fließmittel für die HPLC werden Acetonitril und Wasser mit jeweils 0,02 % Ameisensäure verwendet.

7.9 Standardsubstanzen und Chemikalien

Tabelle 32:
Standardsubstanzen.

Standardsubstanz	CAS-Nr.	Hersteller	Artikelnummer
Carbendazim (10 ng/μL Methanol)	10605-21-7	Dr. Ehrenstorfer	70605ME
DCOIT	64359-81-5	ACIMA	Muster
IPBC (97 %)	55406-53-6	Dr. Ehrenstorfer	C14335000
OIT (93 %)	26530-20-1	Dr. Ehrenstorfer	C15711500
Terbutryn	886-50-0	Dr. Ehrenstorfer	C17320000
Terbutryn-d5 (100 ng/μL Acetonitril)	886-50-0	Dr. Ehrenstorfer	XA17320100AC
Zink-Pyriithion (95 %)	13463-41-7	Sigma	H 6377-10G

Tabelle 33:
Chemikalien.

Chemikalie	CAS-Nr.	Hersteller	Artikelnummer
Acetonitril (min. 99,9 %)	75-05-8	VWR	20060.320
Ameisensäure (min. 98 %)	64-18-6	Merck	1.00264.1000
Dimethylsulfoxid (min. 99,9 %)	67-68-5	Aldrich	27,685-5
Essigsäure (min. 99,8 %)	64-19-7	Merck	1.00063.1011
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, Titriplex III p.A.)	60-00-4	Merck	Art. 8418
Methanol (min. 99,8 %)	67-56-1	VWR	20864.320
Natronlauge (1 mol/L)	1310-73-2	Merck	1.09137.1000
4-Chlor-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBDCl) (98 %)	10199-89-6	Aldrich	16,326-0
Reinstwasser	7732-18-5	Roth	A511.2
Reinstwasser	7732-18-5	Reinstwasseranlage des IBP	
Salzsäure (37 %)	7647-93-9	Aldrich	433160

7.10 Verbrauchsmaterial

Tabelle 34:
Verbrauchsmaterial.

Gerät	Nähere Angaben	Bezugsquelle	Artikelnummer
Aluminiumklebeband	Breite 5 cm	Baumarkt	diverse
Bördelkappen	Aluminium-Verschuß, Ø 11 mm, Septum: PTFE/Gummi	Supelco	27102-U
Bördelrandgefäß	1,5 mL, Klarglas	Zefa	10024355
Draht	unterschiedliche Dicken	Baumarkt	diverse
Glasfaserfilter	GF 6, Ø 25 mm	Whatman	10 370 018
HPLC-Säule	150/2 Nucleodur Sphinx RP, 3 µm	Macherey-Nagel	760805.20
HPLC-Vorsäule	CC 8/3 Nucleodur Sphinx RP, 3 µm	Macherey-Nagel	761557.30
Kanülen	0,9 x 70 mm, Luer Hub	Servoprax	L1 0107
Parafilm	4 IN x 125 "	Pechiney	PM-996
Pasteurpipetten	Länge: 145 mm, Spitze: 45 mm	Brand	747715
Pasteurpipetten	Länge: 225 mm, Spitze: 125 mm	Brand	747720
Pipettenspitzen	PP, gelb, 2 – 200 µL	Brand	702516
Pipettenspitzen	PP, blau, 50 – 1000 µL	Brand	702521
Probengefäße	PP, 1,5 mL	Brand	780400
SPE-Kartuschen	BondElut PPL, 200 mg, 3 mL	Varian	12 105 005
Spritzen	Einmalspritzen, 2 mL	Macherey-Nagel	729100
Spritzenaufsatzfilter	0,45 µm, hydrophil	Sartorius	16555

7.11 Allgemeine Laborgeräte

Tabelle 35:
Verwendete allgemeine Laborgeräte.

Gerät	Nähere Angaben	Hersteller	Gerätetyp
Bördelzange	Für 11 mm Bördelkappen	Supelco	11 mm
Dispenser	Für wässrige Lösungen, 10 mL	Brand	Dispensette
Dispenser	Für Lösemittel, 10 mL	Brand	Dispensette organic
Edelstahlkonnektoren	Zubehör zu Vakuumkammer, zum Schutz vor Kreuzkontamination	Macherey-Nagel	730106
Glasgeräte	Bechergläser, Messkolben, Erlenmeyerkolben, Probenflaschen 1L, etc.	Schott, Simax	diverse
Konduktometer	Taschenkonduktometer, Genauigkeit: $\pm 0,5 \%$	WTW	Cond 315i
Leitfähigkeitselektrode	Messbereich 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – 2 S/cm	WTW	TetraCon 325
pH-Elektrode	Messbereich: pH 0 – 14, 0 – 80 °C	WTW	SenTix 41
pH-Elektrode	Oberflächenelektrode, Messbereich: pH 2 – 13, 0 – 50 °C	WTW	SenTix Sur
pH-Meter	Taschen-pH-Meter, Genauigkeit: $\pm 0,005$ bei Auflösung 0,001, $\pm 0,01$ bei Auflösung 0,01	WTW	pH 315i
Pipette	Volumenbereich 10 – 100 μL	Biohit	Proline
Pipette	Volumenbereich 100 – 1000 μL	Biohit	Proline
Pipettenhütchen	Für Pasteurpipetten, 2 mL, Naturkautschuk	Carl Roth	8404.1
Trockenschrank	vakuumfähig	Binder	9130-0004 VD53
Reinwasseranlage	Pacific UP; Maximaldruck 6 bar, 6 Liter/Stunde, mit Tank (60 L)	TKA	08.4007
Reinstwasseranlage	GenPure, Maximaldruck 6 bar, 90 L/Stunde	TKA	08.2206
Rührblatt	Variomag Electronicrührer, 15 Positionen, 100 – 750 Umdrehungen/Minute	H + P Labor- technik	Multipoint HP 15
Sammelgestell	Zubehör zu Vakuumkammer, für 24 Positionen	Macherey-Nagel	730153
Schlauchadapter	Zubehör zu Vakuumkammer, 1 m, Teflon,	Macherey-Nagel	730243
Stativmaterial	Stäbe, Klemmen, etc.	diverse	diverse
Ultraschallbad	Sonorex, temperierbar bis 80 °C	Bandelin	Super RK510H
Ultraschallbad	Sonorex, temperierbar bis 80 °C	Bandelin	RK100H
Vakuumkammer	Chromabond, für 24 Säulen oder Kartuschen	Macherey-Nagel	730151
Vakuumkontrollgerät	Bereich 1400 – 1 mbar	KNF Neuberger	DC1/1K
Vakuumpumpe	Membranvakuumpumpe	KNF Neuberger	NSE800
Waage	Wägebereich: 200 g ($\pm 0,1$ mg)	Sartorius	A 200 S
Waage	Wägebereich: 2000 g (± 100 mg)	Waagendienst	Type 1518

Zentrifuge	Max. 14000 Umdrehungen/Minute	Hermle	Z160M
------------	-------------------------------	--------	-------

7.12 Sonstige Geräte

Tabelle 36:
Verwendete sonstige Geräte.

Gerät	Nähere Angaben	Hersteller	Gerätetyp
Fräsmesser	Wolframcarbid-Fräsmesser	Dremel	9901
Fräswerkzeug	Ø 32 mm, 10000 – 33000 Umdrehungen/Minute, Multitool	Dremel	Modell 395
Leuchtmittel	Spektrale Verteilung ähnlich der natürlichen Sonnenstrahlung, 300 W	Osram	ULTRA- VITALUX

7.13 Analysengeräte

7.13.1 HPLC 1100 Series

Tabelle 37:
Geräteparameter der HPLC-Anlage.

HPLC-Anlage:	1100 Serie (Agilent Technologies)
Pumpe	1100 Binäre Pumpe (G1312A), Druckbereich bis max. 400 bar
Vakuumentgaser	1100 Mikro-Vakuumentgaser für 4 Lösungsmittelkanäle (G1379A)
Probengeber	1100 Automatischer Probengeber, thermostatisierbar (G1327A)
Säulenofen	1100 Säulenofen (10 °C bis 80 °C) mit Säulenschaltventil (G1316A)
Detektor	1100 Diodenarray-Detektor (G1315B) + QuattroMicro MS (Waters)
Software	LC-Softwaremodul Chemstation (G2171A)
Säule	Nucleodur Sphinx RP von Macherey-Nagel
Säulendimensionen	150 mm x 2 mm (Innen-Ø); Partikelgröße: 3 µm
Fluss	400 µl (Gradient: Acetonitril + 0,02 % Ameisensäure / Wasser + 0,02 % Ameisensäure)
Arbeitsdruck	250 bar
Gerätekopplung	Agilent HPLC 1100 + Waters Quattro Micro Massenspektrometer

Tabelle 38:
Fließmittelgradient der HPLC während des 15 minütigen Analysenlaufs.

Zeit [Minuten]	Wasser + 0,02 % Ameisensäure [%]	Acetonitril + 0,02 % Ameisensäure [%]
0,00	60	40
1,00	60	40
3,00	50	50
6,00	40	60
6,50	10	90
7,50	10	90
8,00	60	40
14,90	60	40

7.13.2 Massenspektrometer MS Quattro Micro

Tabelle 39:
Geräteparameter des Massenspektrometers.

Massenspektrometer	QuattroMicro Tandem-MS (Micromass/Waters)
Interface	„Z-Spray“ Atmosphärendruckionisations-HPLC-Interface
Interface-Temperatur	120 °C
Ionisierung	Elektrospray ESI+
Ionisierungsenergie	0 kV bis 5 kV Kapillarspannung
Massenfilter	2 Quadrupol Massenanalytoren
Massenbereich	2 bis 2000 amu
Kollisionszelle	Hexapol-Kollisionszelle mit Drucküberwachung für das Kollisionsgas
Haltezeit	200 ms je Massenübergang
Detektor	Photomultiplier bestehend aus Konversionsdynode und Phosphorschirm
Vakuumsystem	Edwards Turbomolekularpumpe EXT200 + Drehschieberpumpe 28 m ³ /h
Gase	
Trocknungsgas	750 L/h Stickstoff zur Verdampfung des Eluenten bei 400 °C
Conegas	50 L/h Stickstoff zur Reduzierung von chemischem Rauschen
Kollisionsgas	Argon (Drucküberwachung zwischen 0,1 Pa bis 100 Pa)
Software	MassLynx 4.0, Servicepack SP 4
Gerätekopplung	Das QuattroMicro ist an eine 1100 Serie HPLC-Anlage von Agilent Technologies gekoppelt. Die Steuerung der HPLC-Anlage erfolgt über die MassLynx-Software des Massenspektrometers.

Identifizierung und Qualifizierung der Analyten beruhen auf der Betrachtung der charakteristischen Übergänge vom Molekül- zum Produktion. Die zur Detektion verwendeten Masse/Ladungs-Verhältnisse sind in Tabelle 40 dargestellt.

Tabelle 40:
Verwendete Masse/Ladungs-Verhältnisse zur Wirkstoffanalyse mittels Tandem-MS.

Wirkstoff	Molekulargewicht [g/mol]	Massenübergang		Kapillarspannung [kV]	Cone-Spannung [kV]	Kollisionsenergie [eV]
		Molekülion [m/z]	Produktion [m/z]			
Carbendazim	191,2	192,1	160,1	1,5	25,0	30,0
DCOIT	282,2	282,0	169,9	1,5	25,0	15,0
IPBC	281,1	281,9	164,9	1,5	19,0	10,0
Pyrithion	127,0	127,9	109,9	1,5	28,0	14,0
OIT	213,3	213,9	101,9	1,5	25,0	15,0
Terbutryn	241,4	242,1	90,9	1,5	30,0	27,0

7.14 Rezepturen der Beschichtungen

Tabelle 41:
Rezeptur des verwendeten Mineralischen Putzes M.

Bestandteile	Gewichtsteile
Weißzement CEM 42,5	10
Weißkalkhydrat CL 90	10
Juramehl 902	10
Jurakrone 120	15
Jurakrone 180	40
Quarzsand 08	15
Dispersionspulver 526	0,5
Methylcellulose MH 6000 YP6	0,2
Zinkstearat	0,1
Natriumoleat	0,1
Amylotex 8100	0,025
Hostapur OSB	0,025

Tabelle 42:
Rezepturen der verwendeten Dispersionsputze KH1 und KH2.

Bestandteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile
Wasser	76,5	76,5
Tylose H10000 YP 2	1	1
Bentone EW	1,5	1,5
Benaqua 1000	0	0
Pigmentverteiler NL	3	3
Calgon N, 10 %	10	10
Natronlauge, 10 %	2	2
Agitan 282	2	2
Acticide SPX	2	2
Acronal S 790	140	0
Mowilith DM 2452	0	140
Kronos 2160	20	20
China Clay B	20	20
Omyacarb 40 SV	150	150
Omyacarb 130 SV	170	170
Inducarb V 500/10	100	100
Inducarb V 1,5 – 2,0	300	300
Polyethylen FPE 930 T	2	2
Dowanol DPnB	10	10

Tabelle 43:
Rezeptur des verwendeten Silikonharzputzes SH.

Bestandteile	Gewichtsteile
Wasser	66,5
Tylose H10000 YP 2	1
Bentone EW	1,5
Benaqua 1000	0
Pigmentverteiler NL	3
Calgon N, 10 %	10
Natronlauge, 10 %	2
Agitan 282	2
Acticide SPX	2
Mowilith DM 2452	70
Tego Phobe 1650	70
Tego Phobe 1400	10
Kronos 2160	20
China Clay B	20
Omyacarb 40 SV	150
Omyacarb 130 SV	170
Inducarb V 500/10	100
Inducarb V 1,5 – 2,0	300
Polyethylen FPE 930 T	2
Dowanol DPnB	10

Tabelle 44:
Rezeptur des verwendeten Silikatputzes S.

Bestandteile	Gewichtsteile
Wasser	121,5
Tylose H10000 YP 2	1
Bentone EW	1,5
Benaqua 1000	0
Pigmentverteiler NL	3
Calgon N, 10 %	10
Betolin Quart 25	3
Agitan 282	2
Acticide SPX	2
Acronal S 790	70
Betolin K 28	100
Kronos 2160	18
China Clay B	18
Omyacarb 40 SV	135
Omyacarb 130 SV	153
Inducarb V 500/10	90
Inducarb V 1,5 – 2,0	270
Polyethylen FPE 930 T	2
Tego Phobe 1400	10
Dowanol DPnB	10

Tabelle 45:
Rezeptur der verwendeten Dispersionssilikatfarbe F1.

Bestandteile	Gewichtsteile
Wasser	190
Tylose H10000 YP 2	2
Pigmentverteiler NL	3
Calgon N, 10 %	10
Betolin Quart 25	3
Agitan 282	3
Acticide SPX	2
Kronos 2160	88
China Clay B	44
Glimmer MU-N 85	44
Omyacarb 5 SV	88
Omyacarb 15 SV	220
Betolin K28	200
Acronal S 790	90
Tego Phobe 1400	10
Tafigel PUR 40	0
Latekoll D	3
Dowanol DPnB	10

Tabelle 46:
Rezeptur der verwendeten Dispersionsfarbe F2.

Bestandteile	Gewichtsteile
Wasser	185
Tylose H10000 YP 2	2
NaOH, 10 %	2
Pigmentverteiler NL	3
Calgon N, 10 %	10
Agitan 282	3
Acticide SPX	2
Kronos 2160	100
China Clay B	50
Glimmer MU-N 85	50
Omyacarb 5 SV	100
Omyacarb 15 SV	250
Acronal S 790	230
Tego Phobe 1400	10
Tafigel PUR 40	0
Latekoll D	3
Dowanol DPnB	10

Tabelle 47:
Rezeptur der verwendeten Silikonharzfarbe F3.

Bestandteile	Gewichtsteile
Wasser	185
Tylose H30000 YP 2	2
NaOH, 10 %	2
Pigmentverteiler NL	3
Calgon N, 10 %	10
Agitan 282	3
Acticide SPX	2
Kronos 2160	100
China Clay B	50
Glimmer MU-N 85	50
Omyacarb 5 SV	100
Omyacarb 15 SV	250
Mowilith DM 2452	115
Tego Phobe 1650	115
Tego Phobe 1400	10
Tafigel PUR 40	0
Latekoll D	3
Dowanol DPnB	10

8 Literaturverzeichnis

- [Bagda 2000] Bagda, E.: Bauphysikalische Betrachtungen. In: E. Bagda, Biozide in Bautenbeschichtungen, Expert Verlag, 1-9 (2000).
- [BAuA 2010] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Stand 23.8.2010. <http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Biozide/Produkt/Produktdatenbank.html>
- [Binder 2001] Binder, M.; Maraun, W.; Obenland, H.: Die Belastung von Innenraumluft und Hausstaub durch Isothiazolinone aus Wandfarben. Umwelt, Gebäude & Gesundheit, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF), Springe-Eldagsen, 225-230 (2001).
- [Biozidgesetz] Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten.
- [BMU 2007] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Rechtliche Regelungen zu Biozidprodukten. Stand 8.8.2010. http://www.bmu.de/chemikalien/biozide/die_eg-biozid-richtlinie/doc/2172.php
- [Bollen 1983] Bollen, G.J., Hoeven van der, E.P., Lamers, J.G., Schoonen, M.P.M.: Effect of benomyl on soil fungi associated with rye. 2. Effect on fungi of culm bases and roots. European Journal of Plant Pathology 89, 55-66 (1983).
- [Burkhardt 2006] Burkhardt M.; Kupper, T.; Rossi, L.; Boller, M.: Einsatz von Bioziden in Fassaden. *Applica* 12, 2-6 (2006).
- [Burkhardt 2008] Burkhardt, M.; Zuleeg, S.; Marti, T.; Vonbank, H.; Simmler, H.; Boller, M.: Auswaschung aus Fassaden versus nachhaltiger Regenwasserentsorgung? In: H. Venzmer, Forum Altbausanierung 2. Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen, Fraunhofer IRB Verlag, 101-110 (2008).
- [Burkhardt 2009a] Burkhardt, M.; Schmidt, P.: Gebäudefassaden als Quelle für Gewässerverschmutzung, *Ökoskop* 1/09, 10-12 (2009).
- [Burkhardt 2009b] Burkhardt, M.; Junghans, M.; Zuleeg, S.; Schoknecht, U.; Lamani, X.; Bester, K.; Vonbank, R.; Simmler, H.; Boller, M.: Biozide in Gebäudefassaden – ökotoxikologische Effekte, Auswaschung und Belastungsabschätzung für Gewässer. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 21, 36-47 (2009).

- [Bruns 2005] Bruns, R.; Kaulen J.; Kretschik, O.; Kugler, M.; Uhr, H.: R&D in material protection: new biocides. In: Paulus, W. (ed.): *Directory of Microbiocides for the Protection of Materials*. Springer, New York, 25-45 (2005).
- [Chandler 1978] Chandler, C., Segel, I.: Mechanisms of the Antimicrobial Action of Pyrithione: Effects on Membrane Transport, ATP Levels and Protein Synthesis. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 14 (1), 60-68 (1978).
- [ChemG] Gesetz um Schutz vor gefährlichen Stoffen. Chemikaliengesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Juli 2008 (BGBl. I S. 1146).
- [Collier 1990] Collier, P.J., Ramsey, A.J., Austin, P., Gilbert, P.: Growth inhibitory and biocidal activity of some isothiazolinone biocides. *Journal of Applied Bacteriology* 69, 569-577 (1990).
- [Collier 1991] Collier, P.J., Austin, P., Gilbert, P.: Isothiazolinone biocides: enzyme-inhibiting pro-drugs. *International Journal of Pharmaceutics* 74, 195-201 (1991).
- [Dahllöf 2005] Dahllöf, I.; Grunnet, K.; Haller, R.; Hjorth, M.; Maraldo, K.; Petersen, D. G.: Analysis, Fate and Toxicity of Zinc- and Copper Pyrithione in the Marine Environment, *TemaNord 2005:550*, Nordic Council of Ministers, Copenhagen (2005).
- [Deising 2008] Deising, H.B., Reimann, S., Pascholati, S.F.: Mechanism and significance of fungicide resistance. *Brazilian Journal of Microbiology* 39, 286-295 (2008).
- [Diehl 2000] Diehl 2000] Diehl, M.: Die Biozidprodukte Richtlinie 98/8/EG. In: E. Bagda, *Biozide in Bauteilbeschichtungen*, Expert Verlag, 117-132 (2000).
- [DIN 32645] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs-, und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (2008:11).
- [Doose 2003] Doose, C. A.: Pyrithiones – From Molecular Structure to Biological Action. Dissertation Universität Bremen (2003).
- [Doose 2004] Doose, C. A.; Ranke, J.; Stock, F.; Bottin-Weber, U.; Jastorff, B.: Structure-activity relationships of pyrithiones –IPC-81 toxicity tests with the antifouling biocide zinc pyrithione and structural analogs. *Green Chemistry* 6, 259-266 (2004).
- [Eawag 2010] Eawag: Siedlungswasserwirtschaft - URBIC: Biozide in der Siedlungsentwässerung. Stand 3.8.2010. www.eawag.ch/urbic

- [EnEV 2009] Verordnung zur Änderung der Energieeinsparverordnung, vom 29. April 2009. Bundesgesetzblatt Jg. 2009 Teil I Nr. 23, 954 – 989 (2009).
- [Fenn 1988] Fenn, R. J. ; Alexander, M. T.: Determination of zinc pyrithione in hair care products by normal phase liquid chromatography. *Journal of Liquid Chromatography* 11 (16), 3404-3413 (1988).
- [Fitz 2010] Fitz, C.; Hofbauer W.; Krueger, N.; Krus, M.; Scherer, C.; Schwerd, R.: Energieoptimiertes Bauen: Entwicklung innovativer Produkte zur Vermeidung von Algenbewuchs auf Bauteiloberflächen. IBP-Bericht RKB-09/2010 (2010).
- [Frauen 2001] Frauen, M.; Steinhart, H.; Rapp, C.; Hintze, U.: Rapid quantification of iodopropynyl butylcarbamate as the preservative in cosmetic formulations using high-performance liquid chromatography–electrospray mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 25, 965-970 (2001).
- [Gagliardi 1998] Gagliardi, L.; Multari, G.; Cavazzutti, G.; De Orsi, D.; Tonelli, D.: HPLC Determination of Ciclopirox, Octopirox and Pyrithiones in Pharmaceuticals and Antidandruff Preparations. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 21 (15), 2365-2373 (1998).
- [Gillatt 2003] Gillatt, J.: Breaking the mould. *Polymers Paint Colour Journal* 193 (4469), 21-25 (2003).
- [Gormanns 2008] Gormanns, G.; Nicolai, O.: Neues Urteil zum Algenbefall auf Fassaden. *Das Deutsche Malermagazin. Der Maler- und Lackierermeister. Maler- und Lackiererinnungsverband* 6, 1-2 (2008).
- [Hammerschlag 1973] Hammerschlag, R.; Sisler, H.: Benomyl and Methyl-2-benzimidazolecarbamate (MBC): Biochemical, Cytological and Chemical Aspects of Toxicity to *Ustilago maydis* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 3, 42-54 (1973).
- [Hassal 1990] Hassal, K.: *The Biochemistry and uses of Pesticides. Structure, metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection. Second Edition.* VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1990).
- [Hicks 1998] Hicks, B.: *Generic pesticides – the products and markets.* Agrow Reports. PJB Publications (1998).
- [Higler 2010] Higler, A.: *Untersuchungen zum Freisetzungsverhalten von bioziden Wirkstoffen aus Fassadenbeschichtungen.* Bachelor-Arbeit, IBP und Hochschule Aalen für Technik und Wirtschaft (2010).

- [Hofbauer 2006] Hofbauer, W.; Fitz, C.; Sedlbauer, K.; Krus, M.; Breuer, K.: Prognoseverfahren zum biologischen Befall durch Algen, Pilze und Flechten an Bauteiloberflächen auf Basis bauphysikalischer und mikrobieller Untersuchungen, Fraunhofer IRB Verlag (2006).
- [Hofbauer 2007] Hofbauer, W.: Aerophytische Organismen an Bauteiloberflächen. Dissertation Universität Innsbruck (2007).
- [IPCS 2002] IPCS: The WHO recommended classification of pesticides by hazard and Guidelines to Classification 2000-2002. (2002). Stand 8.8.2010. <http://whqlibdoc.who.int/hq/2002/a76526.pdf>
- [IVA 1990] IVA: Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln – Physikalisch-chemische und toxikologische Daten. 2., neubearbeitete Auflage, herausgegeben vom Industrieverband Agrar. BLV-Verlag, (1990).
- [Jacobson 2000a] Jacobson, A. H.; Williams, T. M.: The environmental fate of isothiazolone biocides. *Chimica oggi* 18, 105-108 (2000).
- [Jacobson 2000b] Jacobson, A. H; Willingham, G. L.: Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants. *The Science of the Total Environment* 258, 103-110 (2000).
- [JRC 2010] European Commission Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection: ESIS European chemical Substances Information System, Stand 1.1.2010. <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=bpd>
- [Juergensen 2000] Juergensen, L., Busnarda, J., Caux, P.-Y., Kent, R.: Fate, Behaviour, and Aquatic Toxicity of the Fungicide IPBC in the Canadian Environment. *Environmental Toxicology* 15, 201-213 (2000).
- [Kohl 1988] Kohl, J.-G.; Nicklisch, A.: Ökophysiologie der Algen. Wachstum und Ressourcennutzung. Gustav Fischer, Stuttgart, New York (1988).
- [Lim 1997] Lim, J.; Miller, M.G.: The Role of the Benomyl Metabolite Carbendazim in Benomyl-Induced Testicular Toxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology* 142, 401-410 (1997).
- [Lindner 2000] Lindner, W: Zur Chemie der Biozide an Fassaden. In: E. Bagda, Biozide in Bautenbeschichtungen, Expert Verlag, 53-76 (2000).
- [Lindner 2005] Lindner, W.: Surface coatings. In: Paulus, W. (ed.): *Directory of Microbicides for the Protection of Materials*. Springer, New York, 347-376 (2005).

- [Meinicke 2000] Meinicke, H.: Fassadenveralgung - ein Bericht aus der Sicht eines Produktherstellers. 11. Hanseatische Sanierungstage, Schäden an Bauwerken. Kühlungsborn, 47-59 (2000).
- [Menge 2005] Menge, D.: Gewässerbelastung durch den Eintrag von Bioziden aus Dachfarben – eine Risikoabschätzung. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Merkblätter Band 51, Essen (2005).
- [Neihof 1979] Neihof, R. A.; Bailey, C. A.; Patouillet, C; Hannan, P. J.: Photodegradation of Mercaptopyridine-N-Oxide Biocides, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 8, 355-368 (1979).
- [Nicoletti 1993] Nicoletti, G., Boghossian, V., Gurevitch, F., Borland, R., Morgenroth, P.: The antimicrobial activity in vitro of chlorhexidine, a mixture of isothiazolinones ("Kathon" CG) and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). Journal of Hospital Infection 23, 87-111 (1993).
- [Paulus 2005] Paulus W.: Relationship between chemical structure and activity or mode of action of microbicides. In: Paulus, W. (ed.): Directory of Microbicides for the Protection of Materials. Springer, New York, 9-22 (2005).
- [Pfeil 2005] Pfeil, R.; Dellarco, V.: Carbendazim (addendum). WHO, JMPR, 87-106 (2005). Stand 23.8.2010. whqlibdoc.who.int/publications/2006/9241665211_4_eng.pdf
- [prEN 16105:2010] E DIN EN 16105:2010-05 (D): Lacke und Anstrichstoffe - Auswaschung von Substanzen aus Beschichtungen -Labortauchverfahren; Deutsche Fassung prEN 16105:2010.
- [Ranke 2000] Ranke, J.; Jastorff, B.: Multidimensional Risk Analysis of Antifouling Biozides. Environmental Science and Pollution Research 7 (2) 105-114 (2000).
- [Riemer 1980] Riemer, D. N.; Trout, J. R.: Effects of Low Concentration of Terbutryn on Myriophyllum and Cabomba. Journal of Aquatic Plant Management 18, 6-9 (1980).
- [RL 98/8/EG] Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten.
- [Rolof 2008] Rolof, H.-J.: Mangel oder nicht? Ausbau und Fassade 12, 42-44 (2008).
- [Schießl 1995] Schießl, P.; Hohberg, I.; Rankers, R.: Umweltverträglichkeit von Baustoffen für Außenfassaden. Research Report: RWTH Aachen, Institut für Bauforschung, F 415, Aachen (1995).

- [Schoknecht 2008] Schoknecht, U.: Auswaschbarkeit von Biozidwirkstoffen aus Fassadenbeschichtungen – welche Erkenntnisse bringen Laboruntersuchungen? In: H. Venzmer, Forum Altbausanierung 2. Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen, Fraunhofer IRB Verlag, 111-119 (2008).
- [Schoknecht 2009] Schoknecht, U.; Gruycheva, J.; Mathies, H.; Bergmann, H.; Burkhardt, M.: Leaching of Biocides Used in Facade Coatings under Laboratory Test Conditions. Environmental Science and Technology 43, 9321-9328 (2009).
- [Sedlbauer 2006] Sedlbauer, K; Krus, M.; Hofbauer, W.; Breuer, K.; Fitz, C.: Neue Erkenntnisse zum mikrobiellen Bewuchs auf Außenoberflächen, wksb-Heft 56, 10-18 (2006).
- [Seibel 2009] Seibel, M.: Algen- und Schimmelbefall der Außenfassade: Zur „organischen Kontamination“ als Baumangel. Der Bausachverständige 3, 48-51 (2009).
- [Steen 2004] Steen, R.J.C.A., Arise, F., Hattum van, B., Jacobsen, J., Jacobsen, A.: Monitoring and evaluation of the environmental dissipation of the marine antifoulant 4,5-dichloro-2-n-octyl-3-isothiazolin-3-one (DCOIT) in a Danish Harbor. Chemosphere 57, 513-521 (2004).
- [Tang 2008] Tang, M.: Untersuchungen zur Entwicklung eines Schnelltestverfahrens zur Abschätzung des Verweilverhaltens von Bioziden in Fassadenbeschichtungen, Diplomarbeit, IBP und Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2008).
- [Thomas 1999] Thomas, K. V.: Determination of the antifouling agent zinc pyrithione in water samples by copper chelate formation and high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry, Journal of Chromatography / A 833, 105-109 (1999).
- [VDL 2010] Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V.: Marktinformationen. Stand 8.8.2010.
<http://www.lackindustrie.de/Marktinformationen/default2.asp?cmd=shr&docnr=&nd=&rub=649&ond=m&c=0>
- [Venzmer 2009] Venzmer, H.; Werder, J. von; Koss, L.; Lesnych, N.: PAM-Fluorometrie an biozid eingestellten Bauwerksoberflächen. Europäischer Sanierungskalender 2009, Beuth, 215-221 (2009).
- [VO 1896/2000] Verordnung (EG) Nr. 1896/2000 der Kommission vom 7. September 2000 über die erste Phase des Programms gemäß Artikel 16 Abs. 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Biozid-Produkte.

- [VO 2032/2003] Verordnung (EG) Nr. 2032/2003 der Kommission vom 4. November 2003 über die zweite Phase des Zehn-Jahres-Arbeitsprogramms gemäß Artikel 16 Abs. 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten.
- [VO 1451/2007] Verordnung (EG) Nr. 1451/2007 der Kommission vom 4. Dezember 2007 über die zweite Phase des Zehn-Jahres-Arbeitsprogramms gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten.
- [WDVS 2010] Fachverband Wärmedämm Verbundsystem e.V.: Branchendaten/Marktdaten. Stand 8.8.2010.
<http://www.heizkosten-einsparen.de/views/verband/profil/index.html>
<http://www.heizkosten-einsparen.de/views/presse/branchendaten/index.html>
<http://www.heizkosten-einsparen.de/views/presse/journalisten/marktdaten.html>
- [Williams 2007] Williams, T.M.: The Mechanism of Action of Isothiazolinone Biocides. PowerPlant Chemistry 9, 14-22 (2007).
- [Wirth 1995a] Wirth, V.: Die Flechten Baden-Württembergs. Teil 1 und 2. 2. Auflage, Eugen Ulmer, Stuttgart (1995).
- [Wirth 1995b] Wirth, V.: Flechtenflora. Bestimmung und ökologische Kennzeichnung der Flechten Südwestdeutschlands und angrenzender Gebiete. 2. neubearbeitete und ergänzte Auflage. Eugen Ulmer, Stuttgart (1995).
- [Wunder 2000] Wunder, T.: Pilz- und Algenbefall an Fassaden. In: E. Bagda, Biozide in Bautenbeschichtungen, Expert Verlag, 28-41 (2000).
- [Wunder 2007] Wunder, T.: Schutzmittel in Beschichtungen. Additive für einen wesentlichen Beitrag zur Nachhaltigkeit. Vortrag im Rahmen des Seminars „Schutz gegen Pilze und Algen durch Beschichtungen“ an der Technische Akademie Esslingen (2007).

Lebenslauf

Zur Person:

Name und Adresse	Regina Cordula S c h w e r d, geb. Mönks Carl-Weinberger Straße 18 83607 Holzkirchen
Geburtsdatum	19.10.1978
Geburtsort	München
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Verheiratet, eine Tochter, ein Sohn

Ausbildung (Universität, Schulen)

Technische Universität München Dipl.-Arbeit	Studium der Chemie mit Abschluß: Diplom-Chemikerin Univ., von 09/1998 bis 02/2004 Lehrstuhl für Bauchemie: Der Einfluß der Molekülstruktur von Fließmitteln auf Polycarboxylat-Basis auf das Zetapo- tential an der Bindemitteloberfläche
Gymnasium Oberhaching Facharbeit	Gymnasiale Schulausbildung mit Abschluß der allgemei- nen Hochschulreife von 1989 bis 1998 Hong Kong: Past and Future Prospects
Grundschule Holzkirchen	Von 1985 bis 1989

Beruflicher Werdegang

Fraunhofer Gesellschaft	Fraunhofer-Institut für Bauphysik, Institutsteil Holzkirchen, Abteilung Bauchemie, Baubiologie und Hygiene, wissen- schaftliche Mitarbeit, seit 12/2010
Universität Stuttgart	Einsatzort: Fraunhofer-Institut für Bauphysik, Institutsteil Holzkirchen, Abteilung Bauchemie, Baubiologie und Hy- giene, wissenschaftliche Mitarbeit, von 02/2005 bis 11/2010
Fraunhofer Gesellschaft	Fraunhofer-Institut für Bauphysik, Institutsteil Holzkirchen, Abteilung Bauchemie, Baubiologie und Hygiene, wissen- schaftliche Hilfskraft, von 08/2004 bis 01/2005
Technische Universität München	Centrum Baustoffe und Materialprüfung, Arbeitsgruppe Chemie, wissenschaftliche Hilfskraft, von 03/2004 bis 07/2004

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit „Verweilverhalten biozider Wirkstoffe in Bautenbeschichtungen im mehrjährigen Freilandversuch“ abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln selbständig verfasst habe.

Holzkirchen, 20. 4. 2011

Regina Schwerd

Die Wärmedämmung von Hausfassaden zur Energieeinsparung mittels Wärmedämm-Verbundsystemen entspricht heutzutage dem Stand der Technik. Durch die Verringerung des Wärmetransports bleibt die Fassade nach Tauwasserbildung oder Regenereignissen länger feucht und bietet Mikroorganismen wie Pilzen und Algen günstige Siedlungsbedingungen. Um den Bewuchs zu verhindern bzw. zu verzögern, werden Fassadenbeschichtungen üblicherweise mit bioziden Wirkstoffen ausgerüstet. Die Kenntnis des Verweilverhaltens der Wirkstoffe in der Beschichtung ist jedoch entscheidend für Optimierung und Neuentwicklung von biozid ausgerüsteten Fassadenbeschichtungen. In dieser Arbeit wird ein experimenteller Ansatz verfolgt, indem eine Vielzahl an Prüfkörpern unterschiedlicher Varianten über vier Jahre hinweg im Freiland der Witterung ausgesetzt wird. Biozid ausgerüstete Beschichtungen werden in definierten Zeitabständen hinsichtlich ihres Wirkstoffgehaltes chemisch analysiert. Begleitend wird die Freisetzung von Wirkstoffen durch auftreffendes Regenwasser untersucht. Auf diese Weise ergeben sich umfassende und systematische Erkenntnisse über den Einsatz von Bioziden unter Realbedingungen.

ISBN 978-3-8396-0289-8

