

TEXTE

67/2018

Berechnete Bauteile und Bauprodukte: Entwicklung von Vergabekriterien für den Blauen Engel mit Hilfe von Auslaugtests

Abschlussbericht

TEXTE 67/2018

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3715 37 324 0
UBA-FB 002668

Berechnete Bauteile und Bauprodukte: Entwicklung von Vergabekriterien für den Blauen Engel mit Hilfe von Auslaugtests

Abschlussbericht

von

Nicole Bandow, Frederike Jürgens, Ute Schoknecht
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Abschlussdatum:

März 2018

Redaktion:

Fachgebiet III 1.4 Stoffbezogene Produktfragen
Outi Ilvonen

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, August 2018

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Auslaugversuche wurden mit verschiedenen Bauprodukten durchgeführt, die unter Anwendungsbedingungen mit Niederschlägen in Kontakt kommen können. In das Testprogramm wurden Lacke für Außenanwendungen, Wärmedämmverbundsysteme, Dachziegel und polymere Dachfolien einbezogen.

Mit diesen Produkten wurden der von CEN TC 351 entwickelte dynamische Oberflächenauslaugtest (DSLIT) und Immersionstests nach EN 16105 durchgeführt. Emissionsverläufe wurden sowohl für anorganische Komponenten als auch für organische Substanzen in den Eluaten ermittelt. Auslaugbare organische Substanzen wurden zuvor in Screeningtests identifiziert.

Um die mögliche Freisetzung von Stoffen aus Bauprodukten beurteilen zu können, ist es erforderlich, Emissionsverläufe zu beschreiben. Dazu sind die verwendeten Testverfahren geeignet. Um Bauprodukte mit einem Blauen Engel als „Produkte mit geringer Auslaugung“ auszuloben, müssen die auslaugbaren Substanzen komplett bekannt sein. Für organische Verbindungen ist das noch eine Herausforderung. Außerdem erfordert die Bewertung der Testergebnisse sowohl Übertragungsmodelle, die Vorhersagen über freisetzbare Stoffmengen unter Anwendungsbedingungen ermöglichen, als auch Vorgaben zu tolerierbaren Umweltkonzentrationen. Hier besteht noch Handlungsbedarf.

Abstract

Leaching tests were performed on different construction products that can be exposed to precipitation during service life. Varnishes for outdoor application, exterior thermal insulation systems, roof tiles and polymeric roof membranes were included in the test program.

Leaching tests according to the dynamic surface leaching test (DSLIT) as developed by CEN TC 351 and the immersion test according to EN 16105 were performed using these products. Emission curves were determined for inorganic as well as organic substances in the eluates. Leachable organic substances in the eluates were identified by screening tests prior to the leaching tests.

It is necessary to describe emission curves to be able to evaluate possible release of substances from construction products. The applied leaching tests are suitable to describe leaching processes. All leachable substances need to be known in order to award the ecolabel 'Blue Angel'. This is still challenging in case of organic substances. In addition, evaluation of the test results requires transfer models to predict leachable amounts under service conditions as well as requirements on concentrations that can be tolerated in environmental compartments. There is still need for action to solve these topics.

Danksagung

Frau Ilvonen und Herrn Dr. Plehn vom Umweltbundesamt gilt unser Dank für die vertrauensvolle Begleitung des Vorhabens und die anregenden Diskussionen anlässlich der Projekttreffen.

Den Herstellern der Dachfolien danken wir für die Bereitstellung der Produktmuster.

Für die zuverlässige Durchführung der Versuche und Eluatanalysen danken wir Frau Dr. Helena Mathies, Antje Bollwahn, Yvonne de Laval, Katja Nordhauß, Renate Helm und Maren Riedel von den Fachbereichen 4.1 und 4.3 der BAM sowie Marleen Hußmann und Paula Lehmann, die uns im Rahmen von studentischen Praktika mit großem Elan unterstützt haben.

Ebenso danken wir Dr. Roland Becker von BAM 1.2 für orientierende GC-MS-Analysen in Kopplung mit Thermodesorption und Dr. Tobias Schulze vom Helmholtz Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Department Wirkungsorientierte Analytik für GC-HRMS Analysen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	9
Tabellenverzeichnis	10
Abkürzungsverzeichnis	12
Zusammenfassung	14
Summary	19
1 Einleitung	23
2 Auswahl von Bauprodukten	25
2.1 Lacke	25
2.2 Wärmedämmverbundsysteme	26
2.3 Dachbaumaterialien	27
3 Experimente – allgemeine Vorgehensweise	29
3.1 Herstellung der Prüfkörper	29
3.1.1 Prüfkörper mit Lacken	29
3.1.1.1 Bestimmung der Trocknungszeit	29
3.1.1.2 Holz als Untergrundmaterial	29
3.1.1.3 Glas als Untergrundmaterial	29
3.1.2 Prüfkörper der WDVS	29
3.1.3 Prüfkörper aus Dachziegeln	29
3.1.4 Prüfkörper aus Dachfolien	29
3.2 Konditionieren und Lagern der Prüfkörper	30
3.3 Auslaugversuche	30
3.3.1 Vorversuche mit 24 h Wasserkontakt	30
3.3.2 DSLT (Dynamic Surface Leaching Test)	30
3.3.3 Tauchversuche mit intermittierendem Wasserkontakt	30
3.4 Analyse von Eluaten	32
3.4.1 Aufteilen und Konservieren der Proben	32
3.4.2 pH, Leitfähigkeit und Trübung	32
3.4.3 TOC	32
3.4.4 Anionen	32
3.4.5 Kationen	32
3.4.6 Organische Substanzen	34
3.4.6.1 Flüssig-flüssig Extraktion von Eluaten für GC-MS-Analysen	34
3.4.6.2 Identifizierung von Substanzen mittels GC-MS	34
3.4.6.3 Quantifizierung ausgewählter Substanzen	34

3.4.6.3.1	Auswahlkriterien	34
3.4.6.3.2	LC-MS-Verfahren	36
3.4.6.3.3	HPLC-Verfahren mit UV-Detektion	36
3.4.6.3.4	GC-MS-Verfahren	37
3.5	Zusätzliche Analysen für einzelne Bauprodukte.....	38
3.5.1	Gesamtelementkonzentrationen in Lacken.....	38
3.5.2	Gesamtgehalt an MIT, BIT und CMIT in Lacken	39
3.5.3	Unbekannte Substanz in Eluaten von Lacken	39
3.5.4	Bestimmung von bromierten Flammschutzmitteln in Styropor (WDVS).....	39
3.5.5	RFA-Analyse von EPS.....	39
3.5.6	Analyse von Terbutryn im Betondachstein.....	40
4	Ergebnisse.....	41
4.1	Untersuchungen mit Lacken.....	41
4.1.1	Trocknungszeit	41
4.1.2	Ergebnisse der Elementanalysen mittels RFA	41
4.1.3	Gesamtgehalte MIT, BIT und CMIT	42
4.1.4	Screening auf organische Substanzen.....	42
4.1.5	Auslaugversuche	44
4.2	Untersuchungen mit WDVS.....	48
4.2.1	Vorversuche	48
4.2.2	Bromierte Flammschutzmittel in EPS für WDVS-Prüfkörper	54
4.2.3	Auslaugversuche	54
4.2.3.1	WDVS1-4	54
4.2.3.2	Auslaugversuche mit WDVS12-15	60
4.3	Versuche mit Dachziegeln	64
4.3.1	Vorversuche	64
4.3.2	Auslaugversuche	65
4.3.2.1	Anorganische Komponenten	65
4.3.2.2	Terbutryn aus einem Betondachstein	67
4.4	Versuche mit Dachfolien.....	70
4.4.1	Vorversuche	70
4.4.2	Auslaugversuche mit DF3, DF6 und DF7	71
5	Diskussion der Ergebnisse	74
5.1	Vorgehensweise.....	74
5.1.1	Allgemeine Vorbetrachtungen.....	74
5.1.2	Auslaugversuche	75

5.1.3	Qualitative und quantitative Analyse der Eluate	77
5.1.4	Bewertung der Befunde hinsichtlich möglicher Umwelteffekte	78
5.2	Beobachtungen zu einzelnen Bauprodukten.....	79
5.2.1	Lacke für Außenanwendungen	79
5.2.2	Wärmedämmverbundsysteme	80
5.2.3	Dachziegel	81
5.2.4	Dachfolien	83
6	Vorschläge für Kriterien für Blauen Engel für berechnete Bauprodukte	85
7	Quellenverzeichnis	87

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Zusammenfassende Beobachtungen zu pH-Werten, Leitfähigkeit und freigesetzten TOC-Mengen in Auslaugversuchen mit ausgewählten Bauprodukten.....	15
Figure 2:	Summary of observe pH-values, conductivity and released total organic carbon (TOC) in leaching tests on selected construction products.	19
Abbildung 3:	Beispiele für den Aufbau von WDVS	26
Abbildung 4:	Prüfkörper der untersuchten Dachfolien	28
Abbildung 5:	Schema zur Untersuchung der bromierten Flammschutzmittel in EPS und XPS	39
Abbildung 6:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für den Lack F4 auf Holz im Vergleich zum Blindwert (BWHolz) im DSLT.....	45
Abbildung 7:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration im Eluat (c) und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit dem Lack F4 auf Holz im Vergleich zum Blindwert (BWHolz) im intermittierenden Tauchtest	45
Abbildung 8:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für WDVS1 im Vergleich zum Blindwert im DSLT. Die Seitenflächen der Prüfkörper waren versiegelt.	55
Abbildung 9:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit WDVS1 im Vergleich zum Blindwert im intermittierenden Tauchtest. Die Seitenflächen der Prüfkörper waren nicht versiegelt.	55
Abbildung 10:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für WDVS12 im Vergleich zum Blindwert im DSLT.....	61
Abbildung 11:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit WDVS12 im Vergleich zum Blindwert im intermittierenden Tauchtest	61
Abbildung 12:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für den Dachziegel Z8 im Vergleich zum Blindwert im DSLT	66
Abbildung 13:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit dem Dachziegel Z8 im Vergleich zum Blindwert im intermittierenden Tauchtest	66
Abbildung 14:	Konzentrationsverläufe (links) und kumulative Auslaugung (rechts) von Terbutryn aus dem Betondachstein Z7 in Auslaugversuchen in Anlehnung an EN 16105 (Immersionstest) bei Raumtemperatur sowie mit Trockenphasen bei 60 °C.	69
Abbildung 15:	Konzentrationsverläufe (links) und kumulative Auslaugung (rechts) von Terbutryn aus dem Betondachstein Z7 im DSLT bei Raumtemperatur.	69
Abbildung 16:	Doppelt-logarithmische Darstellung von Emissionsverläufen für Terbutryn aus einem Betondachstein im Immersionstest (links) und DSLT (rechts).....	69
Abbildung 17:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für die Dachfolie 3 im Vergleich zum Blindwert im DSLT.....	72
Abbildung 18:	pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit der Dachfolie 3 im Vergleich zum Blindwert im intermittierenden Tauchtest mit Zwischentrocknen bei Raumtemperatur und bei 60 °C	72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht zu den untersuchten Lacken mit Acrylharz als Bindemittel.....	25
Tabelle 2:	Übersicht zu den untersuchten Lacken mit verschiedenen Bindemitteln (ohne reines AY).....	25
Tabelle 3:	Übersicht zu den untersuchten Wärmedämmverbundsystemen (Versuchsserie 1)	26
Tabelle 4:	Übersicht zu den untersuchten Wärmedämmverbundsystemen (Versuchsserie 2)	27
Tabelle 5:	Übersicht zu den untersuchten Dachziegeln.....	27
Tabelle 6:	Übersicht zu den untersuchten Dachfolien	28
Tabelle 7:	Übersicht zu den durchgeführten Auslaugversuchen	31
Tabelle 8:	Bestimmungsgrenzen für die mittels Ionenchromatographie bestimmten Anionen	32
Tabelle 9:	Übersicht über die mittels ICP-OES bestimmten Elemente mit verwendeter Wellenlänge, Beobachtungsrichtung und Bestimmungsgrenze.....	33
Tabelle 10:	Zur Quantifizierung ausgewählte organische Substanzen aus allen Bauprodukten	35
Tabelle 11:	Acetonitril/Wassergradient für LC-MS Analysen sowie zur Auftrennung von Phenolen	36
Tabelle 12:	Acetonitril/Wassergradient für HPLC/UV von Isothiazolinonen	36
Tabelle 13:	Acetonitril/Wassergradient für HPLC/UV von Terbutryn	37
Tabelle 14:	Massensignale zur Identifizierung (Signal) und Bestimmungsgrenzen (BG) der angewandten Analysenverfahren	38
Tabelle 15:	Elementzusammensetzung der getrockneten Lacke.....	41
Tabelle 16:	Ergebnisse der Lackanalysen auf BIT, MIT und CMIT	42
Tabelle 17:	Übersicht zu den in Eluaten aus Lackproben mittels GS-MS identifizierten Substanzen	43
Tabelle 18:	Kumulative Freisetzung verschiedener anorganischer Analyten aus den Lacken F4, F6 und F8 nach 64 d (DSLTL) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die Blindwerte für Holz (BW _H) und Glas (BW _G).....	46
Tabelle 19:	Kumulative Freisetzung verschiedener organischer Substanzen aus den Lacken F4, F6 und F8 nach 64 d (DSLTL) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die Blindwerte für Holz (BW _H) und Glas (BW _G).....	47
Tabelle 20:	Mittels RFA bestimmte Elementgehalte in EPS-Materialien (Oberflächenmessung)	48
Tabelle 21:	Anionen- und Kationenkonzentrationen in Eluaten aus Vorversuchen mit 24 h Wasserkontakt für WDVS1-8.....	50
Tabelle 22:	Anionen- und Kationenkonzentrationen in Eluaten aus Vorversuchen mit 24 h Wasserkontakt für WDVS9-15	51
Tabelle 23:	Übersicht zu den in Eluaten aus WDVS1-8 identifizierten Substanzen	52
Tabelle 24:	Übersicht zu den in Eluaten aus WDVS9-15 identifizierten Substanzen.....	53
Tabelle 25:	Mittels RFA bestimmte Bromgehalte in EPS- und XPS-Materialien und Acetonextrakten	54

Tabelle 26:	Kumulative Freisetzung von Anionen und Kationen aus den Wärmedämmverbundsystemen WDVS1-4 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte.....	58
Tabelle 27:	Kumulative Freisetzung verschiedener organischer Substanzen aus den Wärmedämmverbundsystemen WDVS1-4 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte.....	59
Tabelle 28:	Kumulative Freisetzung von Anionen und Kationen aus den Wärmedämmverbundsystemen WDVS12-15 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte (Versuchsansatz ohne Prüfkörper).....	62
Tabelle 29:	Kumulative Freisetzung verschiedener organischer Substanzen aus den Wärmedämmverbundsystemen WDVS12-15 im DSLТ bzw. Immersionstest (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte (Versuchsansatz ohne Prüfkörper).....	63
Tabelle 30:	Anionen- und Kationenkonzentrationen in Eluaten aus Vorversuchen mit 24 h Wasserkontakt mit den Dachziegeln Z7-10.....	64
Tabelle 31:	Kumulative Freisetzung von TOC, Anionen und Kationen aus den Dachziegeln Z7-10 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte	67
Tabelle 32:	Anionen- und Kationenkonzentrationen in Eluaten aus Vorversuchen mit 24 h Wasserkontakt mit den Dachfolien DF1-7.....	70
Tabelle 33:	Übersicht zu den in Dachfolien identifizierten Substanzen.....	70
Tabelle 34:	Kumulative Freisetzung von Anionen und Kationen aus den Dachfolien DF3, DF6 und DF7 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte (Blindwert: Eluent in Testansatz ohne Prüfkörper)	73
Tabelle 35:	Kumulative Freisetzung verschiedener organischer Substanzen aus den Dachfolien DF3, DF6 und DF7 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte	73
Tabelle 36:	Auslaugung von Terbutryn aus Betondachsteinen und Farben (alles Marktprodukte) in Laborversuchen	81
Tabelle 37:	In Dachbahnen und Eluaten nachgewiesene Substanzen – Vergleich mit Literaturdaten	84

Abkürzungsverzeichnis

API	Atmospheric Pressure Ionization (Ionisation unter Atmosphärendruck)
AK	Alkydharz
AMDIS	Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System
AY	Acrylharz
BIT	Benzisothiazolinon
CEN	Comité Européen de Normalisation (Europäisches Komitee für Normung)
CEN TC	Technisches Komitee bei CEN
CMIT	Chlormethylisothiazolinon
DAD	Diodenarraydetektor
DC	Dünnschichtchromatographie
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
DPG	Dipropylenglycol
DPnB	Dipropylenglycolmonobutylether
DSL	Dynamic Surface Leaching Test (Dynamische Oberflächenauslaugprüfung)
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer Kautschuk
EPS	Expandiertes Polystyrol
ESI	Elektrosprayionisation
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
FPO	Flexibles Polyolefin
G	Glänzend
GC-HRMS	Gaschromatograph mit hochauflösendem Massenspektrometer
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
GFS-Wert	Geringfügigkeitsschwellenwert
HBCDD	Hexabromcyclododecan
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma)
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LC-MS	Liquid Chromatography with mass selective detector (Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometer)
MIT	Methylisothiazolinon
PIB	Polyisobutylene
pK_s-Wert	dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K _s
PVC	Polyvinylchlorid

PUR	Polyurethan
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RUC	Chlorkautschuk
S	Seidenmatt
SG	Seidenglanz
TC	Total Carbon (Gesamtkohlenstoff)
TIC	Total Inorganic Carbon (Gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TMDD	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol
TOC	Total Organic Carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff)
WDVS	Wärmedämmverbundsystem
XPS	Extrudierter Polystyrolhartschaum

Zusammenfassung

Die Auslaugung von Stoffen aus Bauprodukten, die im Freien verbaut sind und in Kontakt mit Niederschlagswasser kommen, kann zu Schadstoffeinträgen in die Umwelt führen. Diese Prozesse werden zunehmend bei der Umweltbewertung und der Entwicklung von Bauprodukten berücksichtigt.

Der Eintrag von Stoffen erfolgt nicht als einmaliges Ereignis, sondern ist ein Prozess, der unter anderem durch die Verfügbarkeit von Wasser gesteuert wird. Auslaugvorgänge können unter Laborbedingungen als Prozesse untersucht werden. Da die Ergebnisse derartiger Untersuchungen wesentlich von den Testparametern abhängen, wurden Auslaugtests durch das technische Komitee CEN TC 351 „Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe aus Bauprodukten“ harmonisiert und für die Untersuchung von Bauprodukten bereitgestellt. In diesem Vorhaben war zu prüfen, inwieweit einer dieser Tests – die dynamische Oberflächenauslaugprüfung (DSLIT für ‚dynamic surface leaching test‘) geeignet ist, um Bauprodukte mit geringer Auslaugung zu erkennen und Kriterien zur Vergabe eines Blauen Engels mit der Auslobung dieser Eigenschaft abzuleiten. Ein weiteres Laborverfahren (EN 16105) wurde ebenfalls für diese Zwecke getestet, weil es speziell für Beschichtungen entwickelt wurde, die wechselnder Befeuchtung und Trockenphasen ausgesetzt sind.

In die Untersuchungen wurden Bauprodukte mit unterschiedlicher Zusammensetzung einbezogen, die in verschiedenen baulichen Situationen eingesetzt werden und während der Nutzung üblicherweise in Kontakt mit Niederschlägen kommen. Ausgewählt wurden Lacke für Außenanwendungen, Wärmedämmverbundsysteme (WDVS, hier Produkte ohne Biozide als Filmschutz), Dachziegel und Polymerdachbahnen (siehe Kapitel 2). Die Testbedingungen für die Auslauguntersuchungen sind in den Verfahren vorgeben (siehe Kapitel 3.3). Teilweise waren geeignete Prüfkörper herzustellen (siehe Kapitel 3.1). In den anfallenden Eluaten wurden pH-Werte, Leitfähigkeit und der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) bestimmt. Diese Parameter sind zur Charakterisierung der Eluate gut geeignet und geben Hinweise darauf, ob hohe Gehalte an anorganischen bzw. organischen Substanzen zu erwarten sind. Eine Einschätzung der möglichen Umweltwirkungen ist auf der Basis dieser Summenparameter allerdings nicht möglich. Dazu sind gezielte Analysen der ausgelaugten Substanzen erforderlich. Für anorganische Komponenten kamen Multimetoden zum Einsatz, mit denen die Gesamtgehalte von Anionen und Elementen bestimmt werden konnten, die bei der Bewertung der Qualität des Grundwassers (GFS-Werte) bzw. von Oberflächenwässern (Umweltqualitätsnormen) betrachtet werden. Um organische Substanzen in Eluaten zu identifizieren, wurde Massenspektrometrie in Kopplung mit Gaschromatographie eingesetzt. Für dieses Verfahren gibt es umfangreiche Spektrenbibliotheken, aus denen Strukturvorschläge abgeleitet werden können. Allerdings ist es erforderlich, die organischen Substanzen aus den Eluaten zu extrahieren und in ein organisches Lösungsmittel zu überführen. Verschiedene Schritte dieses Verfahrens führen dazu, dass Substanzen nur selektiv erkannt werden können. Als gute Möglichkeit, die Plausibilität von Strukturvorschlägen zu kontrollieren, erwiesen sich Recherchen in der REACH-Datenbank, in der Angaben zu Produktionsmengen und Anwendungen enthalten sind. Zur Quantifizierung ausgewählter organischer Substanzen in den Eluaten wurden verschiedene gas- und flüssigchromatographische Verfahren eingesetzt (siehe Kapitel 3.4). Hinweise auf auswaschbare umweltschädliche Stoffe geben auch ökotoxikologische Untersuchungen. Dieser Ansatz wurde in diesem Vorhaben nicht verfolgt.

In das Versuchsprogramm wurden 15 Lacke für Außenanwendungen, 15 WDVS-Systeme, 4 Dachziegel und 7 polymere Dachbahnen einbezogen. Mit allen Produkten wurden Voruntersuchungen durchgeführt, in denen Summenparameter und anorganische Analyten bestimmt und Screening-Versuche zu enthaltenen organischen Substanzen durchgeführt wurden. Basierend auf den Ergebnissen dieser Vorversuche wurden Produkte ausgewählt, die im DSLIT sowie Versuchen in Anlehnung an EN 16105 untersucht wurden. Für die anorganischen und ausgewählte organische Substanzen wurden die Emissionsverläufe ermittelt. In Ergänzung zu den Analysen der Eluate aus Auslaugversuchen wurden Gehalte verschiedener Komponenten in

ausgewählten Bauprodukten analysiert. Für Lacke und die in den WDVS verwendeten EPS-Trägermaterialien wurde die Elementzusammensetzung mittels RFA semi-quantitativ bestimmt. In dem untersuchten Betondachziegel wurde das in der Beschichtung eingesetzte Terbutryn quantifiziert. (siehe Kapitel 3)

In Abbildung 1 sind die Ergebnisse für die pH-Werte und Leitfähigkeiten der Eluate sowie die ausgewaschenen TOC-Mengen für alle untersuchten Bauprodukte und beide Testverfahren dargestellt.

Insbesondere die Prüfkörper der WDV-Systeme haben vor allem in der Anfangsphase der Versuche zu erhöhten pH-Werten in den Eluaten geführt, die sich im Versuchsverlauf dem pH-Wert des Eluenten annähern. Die Leitfähigkeitswerte deuten darauf hin, dass aus den WDV-Systemen im Vergleich zu den anderen untersuchten Bauprodukten relativ große Mengen an anorganischen Substanzen ausgewaschen werden, wobei es deutliche Unterschiede zwischen den Produkten gibt. Ebenso werden vergleichsweise hohe Mengen TOC ausgewaschen. Hohe TOC-Werte in Eluaten von Lacken wurden nur in Versuchen beobachtet, in denen die Lacke auf Holz aufgetragen wurden. Die Vergleichswerte für unbeschichtetes Holz liegen in der gleichen Größenordnung. Im Immersionstest haben vermutlich die Lacke das Auslaugen von Holzinhaltstoffen verringert. Ganz allgemein werden im Immersionstest mit insgesamt 18 h Wasserkontaktzeit im Vergleich zum DSLT mit 64 d dauerhaftem Wasserkontakt geringere Veränderungen in den Eluaten beobachtet.

Diese summarisch zusammengefassten Ergebnisse geben nur einen ersten Eindruck über auslaugbare Substanzen. Die einzelnen Bauprodukte müssen im Detail betrachtet werden.

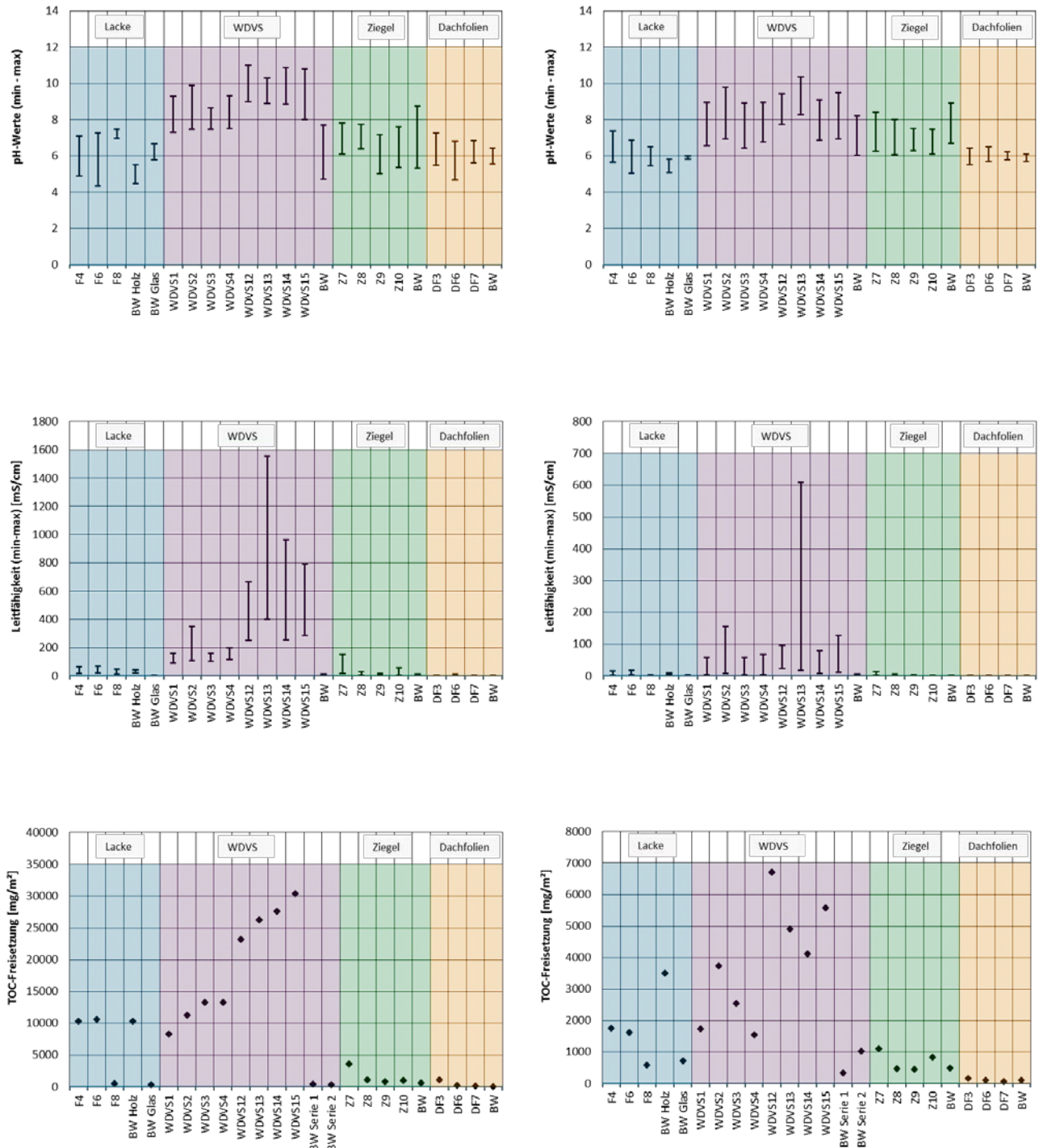
Bei den **Lacken für Außenanwendungen** (siehe Kapitel 4.1 und 5.2.1) ist durch den Vergleich mit den Stoffgehalten in den Lacken selbst erkennbar, dass nicht alle enthaltenen Komponenten auswaschbar sind. Einen wichtigen Einfluss auf die Zusammensetzung der Eluate hat das Material des Prüfkörpers, weil Bestandteile daraus durch die Lackschicht hindurch diffundieren können. Viele der in größeren Mengen auslaugbaren Komponenten (Alkali- und Erdalkalimetalle, Aluminium, Strontium) sind für die Umweltbewertung nicht relevant oder werden in Mengen ausgewaschen, die vermutlich tolerabel sind (Sulfat, Chlorid). Die ausgewaschenen organischen Substanzen werden durch Glycole und Glycolether dominiert. Es waren aber auch verschiedene Substanzen zumindest vorläufig identifizierbar, von denen einige umweltschädigende Eigenschaften haben (Phthalate und andere Weichmacher, Tenside, Filmbildehilfsmittel, Härter, Biozide zur Konservierung, Monomere zur Acrylatsynthese, siehe Tabelle A3 im Anhang).

WDVS (siehe Kapitel 4.2 und 5.2.2) sind in Schichten aufgebaute Systeme mit sehr heterogener Zusammensetzung. Es wurde beobachtet, dass Substanzen aus tieferen Schichten – eventuell einschließlich dem Trägermaterial EPS – freisetzbare sind. Als anorganische Komponenten waren vorwiegend Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Sulfat zu beobachten. Bei Silikat-basierten Produkten wurden, wie zu erwarten, hohe Siliciumwerte in den Eluaten bestimmt. In den Eluaten traten in Abhängigkeit vom Produkt verschiedene Elemente und Anionen auf, für die GFS-Werte festgelegt sind (neben Sulfat auch Chlorid und Nitrat, Arsen, Bor, Barium, Cobalt und Vanadium), allerdings überwiegend in geringen bis sehr geringen Mengen. Glycole dominieren die freigesetzte organische Substanz. Daneben wurden u.a. Weichmacher, Tenside, Emulgatoren, Antioxidantien, Biozide zur Konservierung und andere Zusatzstoffe, die teilweise umweltschädigende Eigenschaften haben, zumindest vorläufig identifiziert (siehe Tabellen A4-A7 im Anhang).

Aus **Dachziegeln** (siehe Kapitel 4.3 und 5.2.3) werden vorwiegend anorganische Komponenten freigesetzt. Lediglich aus einem beschichteten Betondachstein wurden Glycole und das Biozid Terbutryn in den Eluaten identifiziert. Als anorganische Komponenten wurden in größeren Mengen Alkali- und Erdalkalimetalle festgestellt. Außerdem wurden Chlorid und Sulfat – und je nach untersuchtem Produkt – auch geringe Mengen an Kupfer, Mangan, Strontium, Kalium und Vanadium detektiert. Die flächenbezogene Freisetzung von Terbutryn lag für die Beschichtung des Betondachsteins in derselben Größenordnung, die bisher für Fassaden- und Dachfarben mit demselben Laborverfahren bestimmt wurde.

Abbildung 1: Zusammenfassende Beobachtungen zu pH-Werten, Leitfähigkeit und freigesetzten TOC-Mengen in Auslaugversuchen mit unterschiedlichen Bauprodukten.

Für pH-Werte und Leitfähigkeit werden Minimalwerte und Maximalwerte im Versuchsverlauf gezeigt. Für TOC werden die kumulativen Endwerte gezeigt. (links: Daten aus DSLT, rechts: Daten aus intermittierenden Tauchtests)



Aus **Dachfolien** (siehe Kapitel 4.4 und 5.2.4) wurden nur geringe Mengen an anorganischen Komponenten ausgelaugt. So wurde z.B. aus einer PVC-Folie Barium ausgewaschen, das als Bariumsulfat in PVC als Füllstoff verwendet wird. Aus einer EPDM-Folie wurde Zink ausgewaschen, das bei der Vulkanisation verwendet wird. Aus den Dachfolien wurden in Abhängigkeit vom Polymer verschiedene organische Bestandteile, wie Glycole, Phthalate als Weichmacher, PVC-Stabilisatoren, phenolische Antioxidantien und deren Abbauprodukte ausgewaschen, von denen einige umweltschädigende Eigenschaften haben (siehe Tabelle A8 im Anhang).

Die GC-MS-Chromatogramme zur Identifizierung von organischen Substanzen in den Eluatextrakten aller untersuchten Produkte sowie die Emissionsverläufe für alle analysierten auswaschbaren Komponenten sind im Anhang dargestellt. Die Emissionsverläufe zeigen unter anderem, ob Substanzen vorwiegend in der Anfangsphase der Versuche oder erst mit Verzögerung freigesetzt werden. Diese Verzögerungen können dadurch bedingt sein, dass Substanzen erst aus der Matrix herausgelöst werden müssen, oder dass sie aus tieferen Schichten stammen und erst durch die darüberliegenden Schichten diffundieren müssen. Der Vergleich von Daten aus DSLT und Immersionstest gibt auch Hinweise darauf, ob Substanzen in Wasser stabil sind. Wenn das der Fall ist, sind die Emissionen im DSLT deutlich höher als im Immersionstest.

Derzeit verfügbare Möglichkeiten zur Charakterisierung von Bauprodukten anhand von Auslaugtests werden im Kapitel 5.1 beschrieben und diskutiert. Grundsätzlich sind sowohl der DSLT als auch der Immersionstest in Anlehnung an EN 16105 anwendbar und liefern Daten, anhand derer Emissionsverläufe beschrieben und Bauprodukte mit geringer Auslaugung identifiziert werden können. Der DSLT ergibt deutlich höhere Auslaugung als der Immersionstest. Außerdem werden im DSLT Komponenten angezeigt, die in Eluaten aus Immersionstests unterhalb der Nachweis- oder Bestimmungsgrenzen der eingesetzten Verfahren lagen. Ohne entsprechende Vergleichsdaten aus Freilandbeobachtungen kann nicht beurteilt werden, welcher Test die Auslaugprozesse unter Einsatzbedingungen besser beschreibt. Es ist allerdings zu vermuten, dass die freigesetzten Mengen im DSLT deutlich über den Werten bei Praxisbedingungen liegen. Entsprechende Erfahrung dazu gibt es bereits für die Freisetzung von Bioziden aus Fassadenbeschichtungen. Ausnahmen können Komponenten sein, deren Freisetzung wesentlich vom pH-Wert abhängt, die in Eluaten sehr von denen in Niederschlagswässern abweichen können. Beim DSLT muss eher als beim Immersionstest damit gerechnet werden, dass Prüfkörper durch den unrealistisch langen Wasserkontakt verändert werden. Außerdem ist die quantitative Analyse von Substanzen, die in Wasser nicht stabil sind, stark fehlerbehaftet.

Die Auslaugung von anorganischen Substanzen kann mit Hilfe von Multimethoden, die in vielen Laboratorien üblich sind, umfassend beschrieben werden. Anspruchsvoller ist die Analyse von Elementspezies, die erforderlich sein kann, um mögliche Wirkungen in der Umwelt zu beurteilen. Untersuchungen von organischen Substanzen erfordern aufwendige, und häufig substanzspezifische analytische Verfahren. Um diese möglichst gezielt und umfassend durchzuführen, sind genaue Kenntnisse über die Zusammensetzung des zu untersuchenden Bauprodukts erforderlich. Eine enge Kooperation mit den Herstellern des jeweiligen Produkts erscheint deshalb dringend erforderlich. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass nicht nur ursprünglich eingesetzte Substanzen, sondern auch Transformationsprodukte ausgewaschen werden können, die unter Umständen vorab nicht bekannt sind.

Für die Nutzung von Laborversuchsdaten zur Beschreibung von realen Situationen fehlen derzeit noch geeignete Modelle, die sowohl die für Freisetzungsprozesse aus den Materialien wichtigen Parameter als auch den Verbleib der freigesetzten Stoffe in der Umwelt berücksichtigen. Diese Fragen sind Gegenstand laufender Forschungsprojekte an verschiedenen Einrichtungen.

Offene Fragen gibt es auch zur Bewertung der Testergebnisse. Dazu sind Vorgaben darüber erforderlich, welche freigesetzten Mengen bzw. Stoffkonzentrationen in der Umwelt als ungefährlich angesehen werden. Derartige Vorgaben existieren nicht für alle Stoffe, die aus Bauprodukten freisetzbar sind.

Kriterien zur Vergabe eines Blauen Engels für berechnete Bauprodukte mit geringer Auslaugung müssen in Abhängigkeit vom Bauprodukt entwickelt werden. Dabei spielt eine Rolle, wie homogen ein Bauprodukt

zusammengesetzt ist, und ob Schwankungen in der Zusammensetzung der Rohstoffe – wie z.B. bei mineralischen Produkten – zu erwarten sind, oder ob ein Produkt nach feststehenden Rezepturen hergestellt wird. Auch Herstellverfahren können Einfluss auf die spätere Freisetzung von Stoffen in Wasser haben. Die Vielzahl der eingesetzten Zusatzstoffe erschwert eine verallgemeinerte Betrachtung von Produkten innerhalb einer Produktgruppe.

Zur Beurteilung der Freisetzung von Stoffen aus Bauprodukten ist es wichtig, Emissionsverläufe in Abhängigkeit von der Wasserkontaktzeit zu betrachten. Das ist mit den in diesem Vorhaben angewandten Auslaugversuchen möglich. Essentiell ist es, die auslaugbaren Substanzen vollständig zu kennen, um alle umweltrelevanten Stoffe bewerten zu können. Dazu sind sowohl die Kenntnis der Zusammensetzung der Bauprodukte als auch eine enge Zusammenarbeit mit Herstellern erforderlich. Eine Alternative für Bauprodukte, in deren Eluaten die organischen Substanzen nicht vollständig identifiziert werden können, sind ökotoxikologische Untersuchungen, die mögliche Effekte auf Organismen anzeigen.

Bei den hier untersuchten Bauprodukten waren die ausgelaugten Mengen an organischen und anorganischen Substanzen insbesondere für Lacke, Dachziegel aus Ton und Dachbahnen gering. Allerdings wurden in den Eluaten dieser Produkte auch Substanzen identifiziert, die H-Sätze für Umweltgefahren aufweisen. Bei Lacken kann auch die Freisetzung von Stoffen aus dem Untergrundmaterial relevant sein. Außerdem ist es bei wasserbasierten Produkten möglich, dass Biozide zur Konservierung enthalten sind. Die Auslaugung von Stoffen aus WDVS ist deutlich höher als aus den übrigen untersuchten Produkten, betrifft aber vorwiegend Substanzen, die nicht als umweltgefährlich angesehen werden. Wichtig ist, WDVS als Gesamtsystem zu betrachten, weil auch Stoffe aus den unteren Schichten auslaugbar sind.

Summary

Leaching of substances from construction products, that are applied outdoors, and can be in contact with rainwater can cause release of harmful substances into the environment. These processes are more and more considered in environmental risk assessments and product development.

Release of substances is not a single event, but a process, that is controlled by the availability of water among other factors. Leaching can be investigated as process under laboratory test conditions. Leaching tests were harmonized and provided by CEN TC 351 'Construction products: Assessment of release of dangerous substances' since the outcome of such tests considerably depends on the test conditions.

During this project it was tested, whether one of these tests – the 'dynamic surface leaching test' (DSL_T) – is suitable to identify construction products with low emissions and derive awarding criteria for the eco-label 'Blue Angel'. Another test procedure (EN 16105) that was specially designed for coatings that are exposed to intermittent wetting and dry periods was also included.

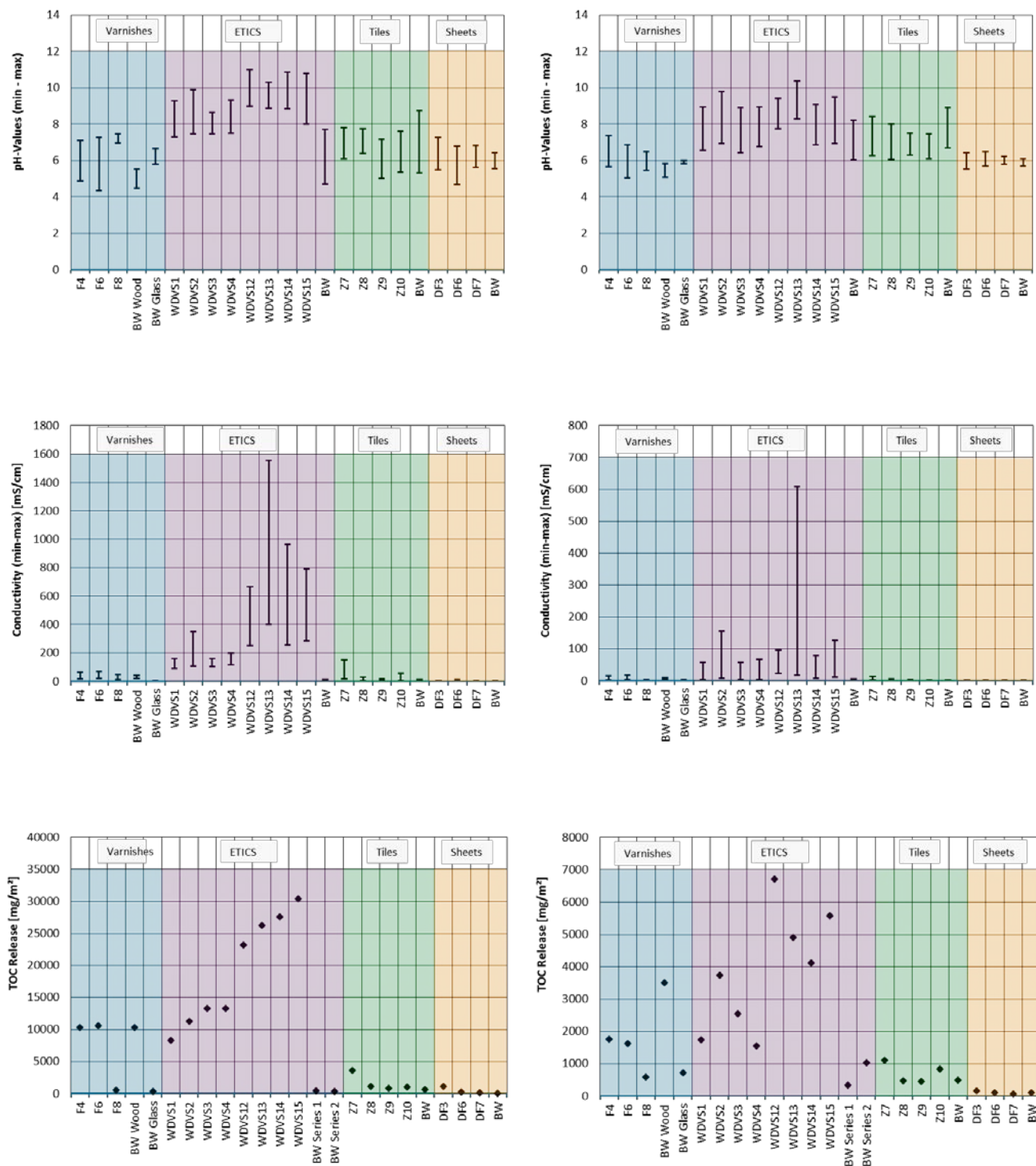
Construction products of different composition were selected, that are used for different architectural structures, and can be exposed to precipitation under service conditions. The test program included varnishes for outdoor application, external thermal insulation composite systems (ETICS, in this project: products without film preservatives), roof tiles and polymer roof membranes (see Chapter 2). The test conditions are defined in the test procedures (see Chapter 3). Test specimens had to be prepared for some of the products (see Chapter 3.1). The obtained eluates were analyzed for the pH, conductivity and the total content of organic carbon (TOC). These parameters are well suited to characterize eluates and give hints, whether high contents of either inorganic or organic substances are to be expected. However, assessment of environmental impacts is impossible on the basis of these sum parameters. Specific analysis of leached substances is required. Inorganic substances were analyzed by multi-methods that allow to determine the total contents of anions and elements, that are relevant for quality assessments of ground water (GFS-values) and surface waters (environmental quality standards). Mass spectrometry coupled to gas chromatography was applied to identify organic substances in eluates. Large libraries of mass spectra can be used to derive structure proposals for detected substances. However, it is necessary to extract organic substances from the eluates and transfer them into organic solvents. Different steps of the procedure cause that this approach allows only selective detection of substances. Research for proposed structures in the REACH database proved to be useful to check plausibility of structures, since information on production volumes and applications is provided. Different gas and liquid chromatographic methods were applied to quantify selected organic substances (see Chapter 3.4). Ecotoxicological tests provide hints on leachable harmful substances. However, this approach was not included in this project.

15 varnishes for outdoor application, 15 ETICS, 4 tiles and 7 polymeric roof membranes were included in the test program. Pretests, including estimation of sum parameters and inorganic components as well as screening for organic substances were performed for all products. Based on the results of the pretest, products were selected to perform DSL_T as well as immersion tests. Emission curves were determined for the inorganic and selected organic substances. In addition to the leaching tests, contents of different components were determined in selected construction products. Element contents were analyzed by semi-quantitative X-ray fluorescence. Terbutryn was determined in the coating of the investigated concrete roofing tile. (see Chapter 3)

Results on pH and conductivity as well as totally emitted TOC for all investigated construction products in both test procedures are summarized in Figure 2.

Figure 2: Summary of observe pH-values, conductivity and released total organic carbon (TOC) in leaching tests on different construction products.

Minimum and maximum values during the tests are indicated for pH and conductivity. Total emissions during the tests are shown for TOC. (left: data from DSLT, right: data from immersion tests)



Especially test specimens of ETICS caused increase of pH-values at the beginning of the tests. The pH-values approximated to the pH of the eluent during the tests. Results on conductivity indicate that ETICS release relatively high amounts of inorganic components compared to the other construction products. Large differences were observed for different ETICS. The release of TOC is also comparatively high from ETICS. Relatively high release of TOC from varnishes was only observed for wooden test specimens. Control values for untreated wood were in the same range. Probably, the varnishes decreased leaching of wood components during the immersion tests. In general, immersion tests that include 18 h of water contact cause less changes of the eluates than the DSLT that includes 64 d of permanent water contact.

These summarized results give only a first impression on leachable substances. A detailed view on the construction products is necessary.

Comparison of element contents in the **varnishes for outdoor application** (see Chapters 4.1 and 5.2.1) results from leaching tests indicate that not all of the contained substances can be leached. The material of the test specimen also has considerable influence on the composition of the eluates, since components of the substrate can diffuse through the coating. Many of the components that can be leached at relatively high amounts (alkaline and alkaline earth metals, aluminium and strontium) are either not relevant for environmental assessments, or are leached at amounts that are probably tolerable (sulfate, chloride).

Leached organic substances mainly consist of glycols and glycol ethers. A number of other substances were at least preliminarily identified (phthalates and other plasticizers, surfactants, emulsifiers, film forming agents). Some of them are indicated as harmful for the environment (see Annex, Table A3).

ETICS (see Chapters 4.2 and 5.2.2) consist of different layers of heterogenous composition. It was observed that substances from deeper layers – probably including the EPS substrate – can be released. Alkaline and alkaline earth metals and sulfate were important inorganic substances in the eluates. High contents of silicone were observed in the eluates from silicate-based products – as it has to be expected. Different elements and anions, for which GFS-values are defined, were observed in the eluates depending on the product (besides sulfate also chloride and nitrate, arsenic, boron, barium, cobalt and vanadium). However, the amounts were usually either low or very low. Glycols dominated the released organic substances. Besides, plasticizers, surfactants, emulsifiers, antioxidants, biocides for conservation and other additives that partly have environmentally harmful properties were at least preliminarily identified (see Annex, Tables A4-A7)

Tiles (see Chapters 4.3 and 5.2.3) mainly released inorganic components. Glycols and the biocide terbutryn were identified only in the eluates of the coated concrete roofing tile. Alkaline and alkaline earth metals were the main inorganic components in the eluates. In addition, chloride and sulfate, and small amounts of copper, manganese, strontium, potassium and vanadium were detected depending on the investigated product. The area-based release of terbutryn from the coating of the concrete roofing tile was in the same range as determined for facade coatings and roof paints using the same test procedure.

Only small amounts of inorganic components were released from the **polymeric roof membranes** (see Chapters 4.4 and 5.2.4). Barium, which is added as barium sulfate as filler material, was released from a PVC membrane. Zinc, that is used for vulcanization, was released from an EPDM membrane. Different organic substances, like glycols, phthalates used as plasticizers, PVC stabilizers, phenolic antioxidants and its degradation products, were released depending on the polymer. Some of the released substances can be harmful for the environment (see Annex, Table A8).

The GC-MS chromatograms to identify organic substances in eluate extracts of all investigated products as well as emission curves for all analyzed leached components are presented in the Annex. The emission curves e.g. indicate whether substances are mainly released at the beginning of the test or whether release is delayed. Delays can be caused either if substances have to be solved from the matrix or if substances from deeper layers have to diffuse through the overlying layers. Comparison of results from DSLT and immersion tests can indicate whether substances are stable in water. Emissions during the DSLT are much higher than during immersion tests if substances are stable.

Possible application of leaching tests to characterize construction products is described and discussed in Chapter 5.1. In general, DSLT as well as immersion tests according to EN 16105 are applicable and provide data that can be used to describe emission curves and identify construction products with low leaching potential. Leaching is considerably higher during the DSLT compared to the immersion test. In addition, DSLT indicates substances in eluates that were below the limits of detection and determination of the applied analytical methods for eluates from immersion tests. It is impossible to evaluate which of the tests better describes leaching processes under service conditions without access to field data. Nevertheless, it can be assumed that the DSLT overestimates release under service conditions. This was already observed for biocides from facade coatings. Exceptions can be expected if release considerably depends on pH, that can differ for eluates and rainwater. Test specimens can change due to the long duration of water contact in the DSLT rather than in the immersion test. In addition, quantification of substances with low water stability can be incorrect.

Leaching of inorganic substances can be observed comprehensively using multi-methods for analysis as available in many laboratories. Analysis of element species can be demanding if this is required for the assessment of environmental effects. Analysis of organic substances require extensive, and often substance specific analytical procedures. Detailed knowledge on the composition of the construction products is required, and intensive cooperation with the producer is strongly recommended. One also has to consider that transformation products of ingredients can be leached that are not known prior to testing.

Currently, suitable models are missing to apply laboratory test data to describe real situations. This applies to the parameters that control leaching processes from materials as well as the fate of the released substances in a – preferably urban – environment. These questions are topics of current research at different institutions.

There are also unanswered questions on the assessment of the test results. Requirements on amounts of released substances and concentrations of substances in the environment that are expected to be tolerable in the environment have to be defined. Such requirements are not available for a number of substances that can be released from construction products.

Awarding criteria for the Blue Angel for construction products that can be exposed to precipitation have to be defined specifically for different construction products. Homogeneity of the construction products composition, possible alterations in the composition of raw materials – e.g. in case of mineral products – and possible clarity of recipes have to be considered. Production processes can also affect leachability of constituents. The high number of additives can hamper generalized assessment of construction products within a certain product type.

It is necessary to consider emission curves depending on the duration of water contact for evaluation of the release of substances from construction products as obtained from the applied leaching tests. It is crucial to know all leachable substances to be able to include all substances that can be harmful to the environment in the assessment. This requires detailed knowledge on the composition of construction products and cooperation with producers. Ecotox tests are an alternative approach for construction products for which the organic substances in eluates cannot be completely identified. These tests can indicate whether eluates include substances that have toxic effects on organisms.

Leachable amounts of organic and inorganic substances were low for the varnishes, tiles and roof membranes among the products investigated during this project. However, substances that are marked as harmful to the environment by H statements, were also identified in the eluates. Leaching from substrate materials can also be relevant for varnishes. In addition, water-based varnishes can contain biocides for preservation of the product. Leaching of substances was considerably higher from ETICS compared to the other investigated construction products. However, these are mostly substances that are not considered to be harmful to the environment. It is important to consider ETICS as complete systems, since substances can be leached also from deeper layers.

1 Einleitung

Im Außenbereich verwendete Bauteile und -produkte können Quelle für Schadstoffe in Gewässern sein, wenn diese während der Nutzungsphase Niederschlägen ausgesetzt sind. Das ablaufende Regenwasser kann auslaugbare Substanzen aufnehmen und diese in Regenwassersammelanlagen, Gewässer oder Boden transportieren.

Für Europa gibt es gesetzliche Regelungen, die darauf gerichtet sind, Umweltschäden durch Schadstoffe aus Bauprodukten zu vermeiden. Für besonders Besorgnis erregende Stoffe kann es Beschränkungen nach der REACH-Verordnung geben (EG Nr. 1907/2006, Annex XVII). Die Europäische Bauproduktenverordnung (EU-BauPVO, Nr. 305/2011) schafft die Basis für einen freien Handel mit Bauprodukten, die gemeinsam festgelegten Anforderungen genügen. Dazu gehört, dass die mögliche Freisetzung von Schadstoffen für genormte Bauprodukte zu deklarieren ist, wenn entsprechende Anwendungsbedingungen und Regelungen vorliegen. Durch das technische Komitee CEN TC 351 „Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe aus Bauprodukten“ werden standardisierte Prüfverfahren entwickelt, nach denen die Freisetzung von Stoffen aus Bauprodukten in die Luft bzw. ins Wasser zu untersuchen ist. Prüfverfahren, in denen die Exposition von Bauteilen gegenüber Wasser festgelegt ist, stehen inzwischen zur Verfügung. In der ‚Indicative list of regulated dangerous substances possibly associated with construction products under the CPD‘ sind Stoffe aufgeführt, für die es in mindestens einem Mitgliedsstaat gesetzliche Regelungen gibt. Anforderungen an die Durchführung von Auslaugversuchen sind unter Berücksichtigung der ‚indicative list‘ von den technischen Komitees des CEN zu regeln, die für die einzelnen genormten Bauprodukte zuständig sind. Dieser Prozess ist noch nicht abgeschlossen. In den einzelnen Mitgliedsstaaten ist dann zu regeln, wie die Ergebnisse aus den Prüfverfahren bewertet werden.

Unabhängig von diesen in Europa verbindlichen Regelungen haben die Mitgliedsländer die Möglichkeit, besonders umweltfreundliche Produkte als solche zu kennzeichnen. Diesem Zweck dient in Deutschland der Blaue Engel. Viele Bauprodukte sind bereits für bestimmte umweltfreundliche Eigenschaften mit dem Blauen Engel ausgezeichnet (siehe website „Blauer Engel – Das Umweltzeichen“). Dabei wird zum Beispiel ausgelobt, dass diese Produkte schadstoffarm sind. Es ist vorstellbar, auch solche Bauprodukte als besonders umweltfreundlich zu kennzeichnen, aus denen wenig potentielle Schadstoffe in die Umwelt freigesetzt werden können.

Die mögliche Freisetzung von Stoffen aus Bauprodukten in Wasser ist nicht allein von deren Zusammensetzung abhängig, sondern auch davon, ob Stoffe überhaupt herausgelöst und mit ablaufendem Regenwasser in die Umwelt transportiert werden können. Das ist sowohl von Stoffeigenschaften der zu betrachtenden Substanzen abhängig, wie z.B. Wasserlöslichkeit und Lipophilie, als auch von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Matrix, in der diese Stoffe vorliegen. Vorhersagen zu möglichen Freisetzung von Stoffen sind deshalb bisher nur unzureichend möglich.

Auslaugung von Substanzen aus Bauprodukten erfolgt nicht als einmaliges Ereignis, sondern in einem Prozess, der über die Nutzungsphase andauern kann. Diese Tatsache ist in den von CEN TC 351 entwickelten Auslaugverfahren berücksichtigt. Für dieses Vorhaben ist das Prüfverfahren zur dynamischen Oberflächenauslaugprüfung relevant (CEN/TS 16637-2, gebräuchliche Abkürzung: DSLT). Dieses Verfahren basiert auf Wasserkontakt des zu untersuchenden Bauprodukts, wobei das Wasser nach einem festgelegten Schema auszutauschen und zu analysieren ist. Das Verfahren ist für monolithische, platten- und bahnenartige Bauprodukte anwendbar. Des Weiteren gibt es ein genormtes Prüfverfahren für Beschichtungsstoffe (EN 16105) in dem diese intermittierend in Wasserkontakt sind bzw. trocknen können. Auf diese Weise beinhaltet das Prüfverfahren nicht nur Phasen, in denen Stoffe in Wasser übergehen, sondern auch Phasen, in denen Stoffe im feuchten Material umverteilt werden. Derartige Umverteilungsprozesse finden auch bei der Verwendung von Bauprodukten unter natürlichen Witterungsbedingungen statt.

In dem hier dargestellten Forschungsvorhaben war zu prüfen, inwieweit anhand von Auslaugtests Bauprodukte mit geringer Freisetzung von bedenklichen Stoffen festgestellt und Kriterien zur Vergabe des Blauen Engels abgeleitet werden können. Dabei sollten Bauprodukte betrachtet werden, die in der Anwendungsphase Niederschlägen ausgesetzt sind.

Folgende Bauprodukte wurden in die Untersuchungen einbezogen:

- ▶ Lacke für Außenanwendungen
- ▶ Wärmedämmverbundsysteme (WDVS)
- ▶ Dachbaumaterialien
 - Dachziegel
 - Dachfolien

Bei Lacken für Außenanwendungen und WDVS gibt es bereits Produkte, denen der Blaue Engel für bestimmte Eigenschaften („schadstoffarm“ für Lacke bzw. „schützt das Klima“ für WDVS) zuerkannt wurde. In einem weiteren Forschungsvorhaben wurde die biologische Beständigkeit von WDVS, die keine Biozide zum Filmschutz, sondern lediglich Biozide zur Konservierung während der Herstellung und Lagerung enthielten, in einem Bewitterungstest geprüft (Schöpel et al. 2018). Ergänzend dazu sollte die Freisetzung von Substanzen in Wasser für diese Systeme untersucht werden. Lacke und WDVS werden häufig bzw. ausschließlich an vertikalen Bauteilen eingesetzt und sind demzufolge nur Schlagregen aus der passenden Himmelsrichtung ausgesetzt. Im Gegensatz dazu werden Dachbaumaterialien üblicherweise so verbaut, dass sie jedem Niederschlagsereignis ausgesetzt sind. Die Exposition gegenüber Wasser ist entsprechend höher.

Exemplarische Vertreter der oben genannten Bauprodukte wurden in Auslaugversuchen getestet. Dabei wurden sowohl der DSLT als auch der intermittierende Tauchversuch in Anlehnung an EN 16105 angewandt. Zu den untersuchten Bauprodukten gibt es Sicherheitsdatenblätter und Technische Merkblätter, die Rezepturen der Produkte liegen aber nicht vor. Ein Abgleich der Inhaltsstoffe mit der ‚indicative list‘, von der ECHA bereitgestellten Stoffdaten oder ökotoxikologischen Stoffdatenbanken war demzufolge nicht möglich. Die ‚indicative list‘ umfasst geregelte Stoffe, ist aber keine vollständige Liste von Stoffen mit wassergefährdenden Eigenschaften. In den Eluatn der Auslaugversuche wurden deshalb die geregelten anorganischen Parameter mittels Ionenchromatographie sowie optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma umfassend bestimmt. Organische Verbindungen wurden summarisch über den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) bestimmt. Da dieser Parameter keine Rückschlüsse auf mögliche umweltschädigende Wirkungen zulässt, wurden die Eluate aufgearbeitet, so dass zumindest ein Teil der freigesetzten organischen Substanzen mittels Gaschromatographie in Kopplung mit Massenspektrometrie identifiziert werden konnte. Für die anorganischen Analyten und ausgewählte organische Substanzen wurden Emissionsverläufe ermittelt. Auf der Basis der erhobenen Parameter wird eine Einschätzung zur Freisetzung von Stoffen aus den einzelnen Typen von Bauprodukten gegeben. Es wird diskutiert, inwieweit Auslauguntersuchungen dazu beitragen können, Kriterien für die Vergabe eines Blauen Engels für geringe Freisetzung von Stoffen in Wasser zu definieren und deren Einhaltung zu prüfen.

2 Auswahl von Bauprodukten

2.1 Lacke

Für die Experimente wurden insgesamt 15 Lacke aus Baumärkten ausgewählt, die alle für die Verwendung im Außenbereich vorgesehen sind. Folgende Auswahlkriterien wurden dabei berücksichtigt: Bestehende Auszeichnung mit dem Blauen Engel für schadstoffarme Produkte (ja/nein), Art und Gehalt des Bindemittels und Farbpigmente. Acrylharz (AY), ein Gemisch aus AY und Polyurethan (PUR), Polyvinylchlorid (PVC), Alkydharz (AK) und Chlorkautschuk (RUC) sind als Bindemittel berücksichtigt worden. Je nach Oberflächenbeschaffenheit variiert der Gehalt an Bindemittel. Den höchsten Bindemittelgehalt weisen Lacke für glänzende Oberflächen (G) auf (65-70 %). Seidenglänzende (SG) und seidenmatte (S) Lacke haben niedrigere Gehalte mit 38-65 % bzw. 33-38 % Bindemittel. Übersichten der ausgewählten Lacke sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht zu den untersuchten Lacken mit Acrylharz als Bindemittel

Produktcode	F3	F4	F5	F6	F7	F14	F15
Blauer Engel	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Bindemittel ¹	AY	AY	AY	AY	AY	AY	AY
Oberfläche	G	S	G	S	G	G	S
Konservierungsmittel ¹	MIT CMIT BIT	MIT CMIT BIT	MIT CMIT BIT	MIT CMIT BIT	MIT CMIT BIT	MIT CMIT BIT	MIT CMIT BIT
Farbton	rot	rot	schwarz	schwarz	weiß	klar	klar
Anwendungsbereich ¹	Lack & Grundierung				Fenster, Türen	Klarlack & Grundierung	
Untergrund ¹	Holz, Metall, Kunststoff				Holz	Holz	

¹ Herstellerangaben (Technische Datenblätter bzw. Sicherheitsdatenblätter)

Tabelle 2: Übersicht zu den untersuchten Lacken mit verschiedenen Bindemitteln (ohne reines AY)

Produktcode	F1	F2	F11	F12	F13	F8	F9	F10
Blauer Engel	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein
Bindemittel ¹	AY/PUR	AY/PUR	AY/PUR	AY/PUR	AY/PUR	PVC	AK	RUC
Oberfläche	G	S	S	G	S	S	S	SG
Konservierungsmittel ¹	MIT CMIT BIT	MIT CMIT BIT	MIT BIT	MIT BIT	MIT BIT	k. A.	k. A.	k. A.
Farbton	klar	klar	blau	klar	klar	kupfer	weiß	blau
Anwendungsbereich ¹	Klarlack					Dachrinnen		Schwimmbäder
Untergrund ¹	Holz	Holz	Holz Metall Kunststoff	Holz	Holz	Metall	Holz Metall Kunststoff	mineralisch

¹ Herstellerangaben (Technische Datenblätter bzw. Sicherheitsdatenblätter); k. A.: keine Angabe in Datenblättern

2.2 Wärmedämmverbundsysteme

Die untersuchten Wärmedämmverbundsysteme sind aus mehreren Schichten aufgebaut und bestehen aus einer Dämmplatte aus Styropor, auf der ein Unterputz mit Armierungsgewebe, ein Oberputz und ein Deckanstrich aufgebracht sind (siehe Abbildung 3). Für die Versuche wurden insgesamt 15 Wärmedämmverbundsysteme vom Fraunhofer Institut für Bauphysik in Holzkirchen bereitgestellt, die dort im Rahmen eines Forschungsvorhabens in Bewitterungsversuchen getestet wurden (Schöpel et al. 2018). Die in diesem Vorhaben untersuchten Wärmedämmverbundsysteme enthalten lediglich Konservierungsstoffe, darüber hinaus aber keine Biozide zum Filmschutz. Sowohl bei den Putzen als auch bei den Deckanstrichen sind mineralische und organische Varianten im Untersuchungsprogramm (Tabelle 3 und Tabelle 4). WDVS1 bis 4, WDVS5 bis 8, WDVS9 bis 11 und WDVS12 bis 15 bestehen jeweils aus der gleichen Kombination von Armierungsgewebe, Unter- und Oberputz und unterscheiden sich nur im Deckanstrich. Dabei wurde jeweils eine Variante je Unterputz/Oberputz-System ohne Deckanstrich hergestellt.

Abbildung 3: Beispiele für den Aufbau von WDVS

1: Styropor, 2: Unterputz mit Armierungsgewebe und 3: Oberputz mit Deckanstrich

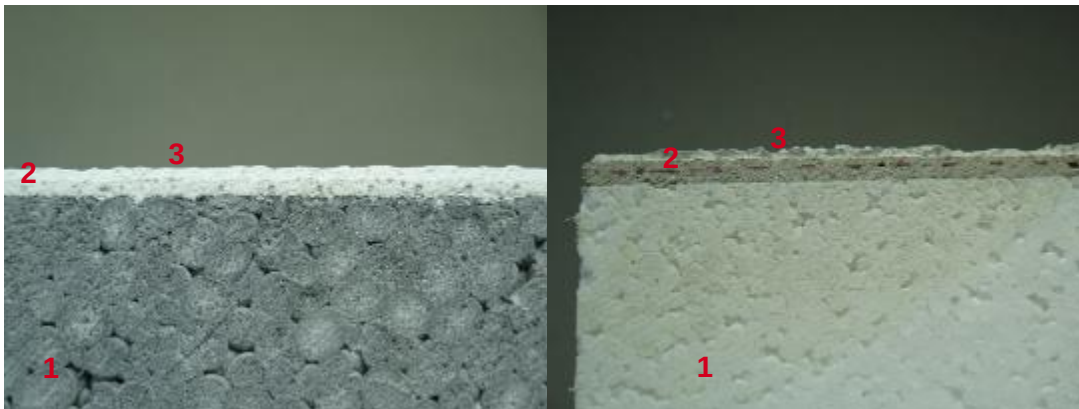


Tabelle 3: Übersicht zu den untersuchten Wärmedämmverbundsystemen (Versuchsserie 1)

Produktcode	WDVS1	WDVS2	WDVS3	WDVS4	WDVS5	WDVS6	WDVS7	WDVS8
Armierungsgewebe	Glasfaser				Glasfaser			
Unterputz	Putz mit organischen Bindemittel				mineralisch			
Oberputz	Silikonharz ohne Biozide				mineralischer Trockenmörtel			
Deckanstrich	-	Silikat	Silikonfarbe	Dispersionsfarbe	-	Silikonharz	PS/AY	Silikat
Farbton	-	weiß	weiß	weiß	-	weiß	weiß	weiß
Konservierungsmittel Deckanstrich ¹	-	-	MIT, BIT	MIT, CMIT BIT	-	MIT, BIT	MIT, BIT	MIT, BIT
Konservierungsmittel Putz ¹	Oberputz: MIT, BIT				-			

¹laut Herstellerangabe (Technische Datenblätter bzw. Sicherheitsdatenblätter)

Tabelle 4: Übersicht zu den untersuchten Wärmedämmverbundsystemen (Versuchsserie 2)

Produktcode	WDVS9	WDVS10	WDVS11	WDVS12	WDVS13	WDVS14	WDVS15
Armierungsge- webe	Glasfaser			Glasfaser			
Unterputz	Kalk-Zementputz			mineralisch			
Oberputz mit Grundierung	Sol Silikatputz			dispersionsgebunden			
Deckanstrich	-	Kieselzol- Silikat	Sol-Silikat	-	Silikat	Silikon- harz	AY
Farbton	-	weiß	weiß	-	weiß	weiß	weiß
Konservierungs- mittel Deckanstrich ¹	-	-	-	-	-	MIT, BIT, CMIT	MIT, BIT
Konservierungs- mittel Putz ¹	-			BIT, MIT			

¹laut Herstellerangabe (Technische Datenblätter bzw. Sicherheitsdatenblätter)

2.3 Dachbaumaterialien

Als Dachbaumaterialien wurden Tonziegel bzw. Betondachsteine (im Folgenden verallgemeinert als „Dachziegel“ bezeichnet) und Dachfolien für die Untersuchungen ausgewählt, da sie großflächig üblicherweise in geneigter oder horizontaler Position verbaut werden und dadurch bei jedem Niederschlagsereignis in Wasserkontakt kommen.

Dachziegel aus Ton mit verschiedenen Farbtönen und Beschichtungen sowie Betondachsteine wurden im Baustoffhandel erworben (siehe Tabelle 5).

Zur Erläuterung: Engobierte Dachziegel werden mit einer Tonschlämme (auch Tonschlicker), die mit Pigmenten oder Metalloxiden versetzt sein kann, überzogen und dann gebrannt. Bei glasierten Dachziegeln wird ebenfalls eine Tonschlämme aufgebracht, die zusätzlich gemahlenes, vorgeschmolzenes Glas enthält. Im Unterschied zu Engoben werden Glasuren als diffusionsdicht betrachtet.

Tabelle 5: Übersicht zu den untersuchten Dachziegeln

Produktcode	Material	Farbe	Beschichtung	Herkunft
Z7	Beton	ziegelrot matt		fabrikneu
Z8	Ton	naturrot		fabrikneu
Z9	Ton	schiefer-ton	engobiert	fabrikneu
Z10	Ton	schiefer-ton	glasiert	fabrikneu

Für die Untersuchungen wurden marktübliche Dachfolien aus verschiedenen marktüblichen Polymeren ausgewählt und von Herstellern für diese Untersuchungen bereitgestellt (siehe Tabelle 6 und Abbildung 4).

Tabelle 6: Übersicht zu den untersuchten Dachfolien

Produktcode	Material	Farbe	Herkunft
DF1	PVC	grau	fabrikneu
DF2	Polyolefin (FPO)	schwarz	fabrikneu
DF3	PVC	grau	fabrikneu
DF4	Polyisobutylene (PIB)	schwarz, mit Vliesstoff auf der Unterseite	fabrikneu
DF5	EPDM	schwarz	fabrikneu
DF6	Ethylen-Vinylacetat-Terpolymer (EVA)	hellgrau	fabrikneu
DF7	EPDM	hellgrau	fabrikneu

Abbildung 4: Prüfkörper der untersuchten Dachfolien



3 Experimente – allgemeine Vorgehensweise

3.1 Herstellung der Prüfkörper

3.1.1 Prüfkörper mit Lacken

3.1.1.1 Bestimmung der Trocknungszeit

Die Lacke wurden in den Gebinden mit einem Glasstab gut umgerührt und anschließend jeweils ca. 0,6 bis 1 g Lack mit einem Pinsel auf einen Objektträger aufgetragen. Von jedem Lack wurden 4 Replikate angefertigt. Die Proben wurden bei $21,5 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60 \pm 5 \text{ \%}$ relativer Luftfeuchte getrocknet und täglich gewogen. Die Trocknung galt als beendet, wenn sich die Trockenmasse der Lacke im Vergleich zur vorherigen Massenbestimmung um weniger als 1 % verändert hatte.

3.1.1.2 Holz als Untergrundmaterial

Prüfkörper aus Kiefernspaltholz mit Abmessungen von $11 \text{ cm} * 4 \text{ cm} * 1 \text{ cm}$ wurden an den Hirnflächen ($4 \text{ cm} * 1 \text{ cm}$) mit einem Gemisch aus Sigillon I und II versiegelt. Die restlichen vier Seiten haben eine Oberfläche von insgesamt 110 cm^2 . Entsprechend der technischen Datenblätter der Hersteller wurden ca. 1,2 g Lack mit einem Pinsel auf diese Oberfläche aufgetragen.

3.1.1.3 Glas als Untergrundmaterial

Angeraute Glasplatten aus Borosilikat-Glas mit einer Abmessung von $10 \text{ cm} * 10 \text{ cm}$ wurden als Prüfkörper für Lacke verwendet, die nicht für den Einsatz auf Holz vorgesehen sind. Ca. 0,725 g Lack wurden pro Prüfkörper aufgetragen.

3.1.2 Prüfkörper der WDVS

Mit WDVS ausgerüstete Platten wurden am Fraunhofer Institut für Bauphysik in Holzkirchen zu Prüfkörpern mit Oberflächen von $10 \text{ cm} * 10 \text{ cm}$ zugeschnitten und an die BAM versandt. Die dabei entstandenen Schnittflächen der Putze waren ursprünglich nicht versiegelt. Bei einem Teil der Prüfkörper für WDVS1-4 und bei allen Prüfkörpern für WDVS9-15 wurden diese Schnittflächen mit Wachs versiegelt, um Auslaugen von Komponenten aus dem EPS-Trägermaterial zu vermeiden.

3.1.3 Prüfkörper aus Dachziegeln

Die Dachziegel wurden mit einer wassergekühlten Standsäge in Prüfkörper von $15 \text{ cm} * 10 \text{ cm}$ oder $7 \text{ cm} * 14 \text{ cm}$ Größe geschnitten. Während des Schneidens wurden die Ziegel mit laufendem Wasser befeuchtet, um Staubaufwirbelungen zu verhindern. Auf Grund dessen kann es zu Verlusten der Analyten gekommen sein. Wenn möglich, wurden die Prüfkörper so aus den Ziegeln geschnitten, dass die Prüfkörper eine gerade Oberfläche hatten. Bei einem Teil der Proben wurden die beim Zuschneiden entstandenen Seitenflächen mit einem 1:1 Gemisch aus Silligon I und II versiegelt.

3.1.4 Prüfkörper aus Dachfolien

Die Dachfolien wurden mit der Außenseite nach oben so gefaltet, dass die Unterseiten der Folien nicht in Berührung mit Wasser gelangen und die Ergebnisse verfälschen können. Die umgeklappten Seitenkanten wurden durchbohrt und mittels Edelstahldraht fixiert (siehe Abbildung 4). Die dabei entstehenden relativ unregelmäßigen Prüfkörper wurden für die hier durchgeführten Experimente akzeptiert. Es sollte auf jeden Fall vermieden werden, weitere Stoffe in die Versuchsansätze einzutragen, die z.B. aus Klebern stammen, mit denen exakt dimensionierte Folienstücke gegeneinander oder auf Glas geklebt werden können. Die Kontaktfläche, welche in Wasser getaucht wird, beträgt ca. $10 \text{ cm} * 10 \text{ cm}$.

3.2 Konditionieren und Lagern der Prüfkörper

Alle Prüfkörper wurden vor den Versuchen für mindestens 7 Tage bei $21,5 \pm 1,0$ °C und 60 ± 5 % relativer Luftfeuchte konditioniert. Unter diesen Bedingungen erfolgte auch das Zwischentrocknen während der Tauchversuche.

3.3 Auslaugversuche

3.3.1 Vorversuche mit 24 h Wasserkontakt

Um Anhaltspunkte für die Durchführung der standardisierten Tauchversuche und zu den zu analysierenden Komponenten in den Eluaten zu erhalten, wurden Vorversuche durchgeführt, in denen die Prüfkörper für 24 h dem Wasserkontakt ausgesetzt waren. Das Verhältnis aus Wasservolumen und Prüfkörperoberfläche betrug bei Prüfkörpern aus WDVS, Dachziegeln und Dachfolien wie in den späteren Versuchen 25 L/m^2 .

Für Vorversuche mit **Lacken** wurden jeweils 0,5 g getrockneter Lack mit 100 mL Wasser für 24 h auf einem Überkopfschüttler extrahiert. Die Probekörper der **WDVS** bestehen zum größten Anteil aus Styropor (EPS) und tauchen daher nur wenig in das Wasser ein. Die Prüfkörper wurden mit der Putzseite nach unten auf die Wasseroberfläche gelegt. Um Substanzen zu erkennen, die eventuell aus dem EPS und nicht aus dem Putzsystem stammen, wurden zusätzlich Versuche durchgeführt, bei denen die EPS-Rückseite ins Wasser tauchte. Die Prüfkörper aus **Dachziegeln** wurden mit der Ziegeloberfläche nach unten auf Glasträger von ca. 1 cm Höhe aufgelegt. Die gefalteten Prüfkörper der **Dachfolien** wurden mit der Folienaußenseite nach unten auf 250 mL Wasser gelegt und tauchten dabei nur wenig in das Wasser ein.

3.3.2 DSLT (Dynamic Surface Leaching Test)

Der DSLT wurde nach CEN/TS 16637-2 durchgeführt. Das Verhältnis aus Wasservolumen und Prüfkörperoberfläche betrug 25 L/m^2 . Um Wasserverluste während der Versuche zu vermeiden, waren die Testgefäße abgedeckt. Nach 6 h, 1 d, 2 d und 6 h, 4 d, 9 d, 16 d, 36 d wurde das gesamte Wasservolumen ausgetauscht. Nach 64 d wurde der Test beendet. Die Versuche wurden bei $21,5 \pm 1,0$ °C durchgeführt. Für die Versuche mit Lacken auf Holz wurden drei Prüfkörper senkrecht in ein Becherglas gestellt und in jedem Auslaugschritt mit 800 ml Reinstwasser (TKA Genpure, TKA Wasseraufbereitungs-GmbH, Niederelbert) ausgewaschen. Um ein Aufschwimmen der Prüfkörper zu verhindern, wurden diese mit Metallscheiben aus Edelstahl beschwert. Prüfkörper mit Lacken auf Glas wurden mit der Lackschicht nach oben in Kunststoffschalen gelegt. Die übrigen Testansätze waren genauso aufgebaut wie in den Vorversuchen (siehe Kapitel 3.3.1). Zu jeder Versuchsserie gab es einen Testansatz als Blindversuch. Für Blindversuche mit Lacken wurden unbehandelte Glasplatten bzw. unbehandeltes Holz verwendet. Für Blindversuche zu den versiegelten WDVS-Prüfkörpern wurde eine unbehandelte Glasplatte mit der gleichen Menge Wachs bestrichen wie die Probekörper. Für Blindversuche zu den Dachziegeln wurde eine unbehandelte Glasplatte über die gleiche Fläche mit dem Gemisch aus Silligon I und II bestrichen wie die Prüfkörper.

Die in den 8 Tauchphasen erhaltenen Eluate wurden hinsichtlich verschiedener Parameter analysiert (siehe Kapitel 3.4). Um die Wasseraufnahme der Prüfkörper während der Versuche zu erfassen, wurden diese zu Beginn und nach jeder Tauchphase gewogen.

3.3.3 Tauchversuche mit intermittierendem Wasserkontakt

Tauchversuche mit intermittierendem Wasserkontakt (im Folgenden auch als „Immersionstest“ bezeichnet) wurden in Anlehnung an EN 16105 durchgeführt. Der Aufbau der Testansätze für die einzelnen Bauprodukte war analog zum DSLT. Das betrifft auch das Verhältnis aus Wasservolumen und

Prüfkörperoberfläche von 25 L/m². An den Versuchstagen 1, 3, 5, 8, 10, 12, 15, 17 und 19 wurden insgesamt 9 Immersionszyklen durchgeführt. Jeder Immersionszyklus bestand aus 1 h Immersion, 4 h Trocknen unter Raumluftbedingungen und noch einmal 1 h Immersion. Zwischen den Immersionszyklen wurden die Prüfkörper trocken an der Luft gelagert. Die Versuche wurden bei 21,5 ± 1 °C und 60 ± 5 % relativer Luftfeuchte durchgeführt. Um die Wasseraufnahme der Prüfkörper während der Versuche zu erfassen, wurden diese vor und nach jedem Tauchereignis gewogen.

Mit ausgewählten Dachfolien wurden zusätzliche Versuche so durchgeführt, dass die Prüfkörper zwischen den Tauchphasen bei 60 °C im Trockenschrank gelagert wurden. Damit sollte ein Aufwärmen der Folien simuliert werden, dass unter Anwendungsbedingungen auf sonnenbestrahlten Dachflächen zu erwarten ist.

Eine Übersicht über alle durchgeführten Auslaugversuche gibt Tabelle 7

Hinweis: Bei den in hier durchgeführten Auslaugversuchen wurde für DSLT und Immersionstest das gleiche Verhältnis aus Wasservolumen und emittierender Prüfkörperoberfläche gewählt (25 L/m²). Im Immersionstest wurden die Proben für zwei Tauchereignisse vereinigt und anschließend analysiert. Das bedeutet, dass ein doppelt so hohes Wasservolumen je Flächeneinheit in die weiteren Berechnungen eingeht als in den Tauchphasen tatsächlich vorlag. Die in den Eluat- gemessenen Konzentrationen werden mit den Eluat-Volumina multipliziert, um die freigesetzte Substanzmenge je Flächeneinheit zu berechnen. Demzufolge ergeben dieselben Eluat-Konzentrationen im Immersionstest doppelt so hohe Mengen an freigesetzter Substanz je Flächeneinheit wie im DSLT.

Tabelle 7: Übersicht zu den durchgeführten Auslaugversuchen

Produktart	Produkt-code	CEN/TS 16637-2 DSLT	EN 16105 Intermittierendes Tauchen
Lacke	F4	x (n = 2)	x (n = 2)
	F6	x (n = 2)	x (n = 2)
	F8	x (n = 2)	x (n = 2)
WDVS	WDVS1	unversiegelt und versiegelt (n = 1)	unversiegelt (n = 1)
	WDVS2	unversiegelt und versiegelt (n = 1)	unversiegelt (n = 1)
	WDVS3	unversiegelt und versiegelt (n = 1)	unversiegelt (n = 1)
	WDVS4	unversiegelt und versiegelt (n = 1)	unversiegelt (n = 1)
	WDVS12	versiegelt (n = 1)	versiegelt (n = 1)
	WDVS13	versiegelt (n = 1)	versiegelt (n = 1)
	WDVS14	versiegelt (n = 1)	versiegelt (n = 1)
	WDVS15	versiegelt (n = 1)	versiegelt (n = 1)
Dachziegel	Z7	versiegelt (n = 2)	versiegelt (n = 2), für Terbutryn bei 2 Temperaturen
	Z8	versiegelt (n = 2)	versiegelt (n = 2)
	Z9	versiegelt (n = 2)	versiegelt (n = 2)
	Z10	versiegelt (n = 2)	versiegelt (n = 2)
Dachfolien	DF3	(n = 1)	(n = 1), bei 2 Temperaturen
	DF6	(n = 1)	(n = 1), bei 2 Temperaturen
	DF7	(n = 1)	(n = 1), bei 2 Temperaturen

3.4 Analyse von Eluaten

3.4.1 Aufteilen und Konservieren der Proben

Von jedem Eluat wurde zunächst das Volumen gravimetrisch bestimmt. Die Eluate wurden in Aliquote für die einzelnen Analysen aufgeteilt. Die beiden Eluate aus einem Immersionszyklus wurden zuvor vereinigt. Das Aliquot für organische Analytik wurde sofort eingefroren und bei -20 °C gelagert. Aliquote für den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) sowie zur Anionen- und Kationenanalyse wurden bei 4 °C gelagert, wobei die Proben zur Kationenanalyse mit konzentrierter Salpetersäure auf einen pH-Wert < 2 angesäuert wurden.

3.4.2 pH, Leitfähigkeit und Trübung

Für alle Eluate wurden pH und Leitfähigkeit bestimmt. Ab der 5. Fraktion wurde im Falle des DLST mit Lacken auch die Trübung bestimmt, da die Proben optisch eine leichte Trübung aufwiesen. Der pH-Wert wurde mit einer Sentix81-pH-Elektrode und die Leitfähigkeit mit einer TetraCon 3 25-Elektrode (beide, WTW, Weilheim) nach DIN EN 2788 bzw. nach DIN EN ISO 10523 bestimmt. Die Trübung wurde nach DIN EN ISO 7027 mit einem 2100 IS Trübungsmessgerät (Hach, Düsseldorf) bestimmt.

3.4.3 TOC

Die TOC-Konzentration in den Eluaten wurde mit einem TOC-VCPH Analyzer (Shimadzu, Berlin) mit Hilfe der Differenzmethode mit externer Kalibrierung nach DIN EN 1484 bestimmt. Dazu wird die Konzentration von anorganischem Kohlenstoff (TIC) von der Konzentration des Gesamtkohlenstoffs (TC) nach der Formel $TOC = TC - TIC$ subtrahiert. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,3 mg/L.

3.4.4 Anionen

Die Konzentration der Anionen wurde an einem IC 320 Ionenchromatograph - ausgerüstet mit einem AS 40-Autosampler, einem ASRS 300-Suppressor, einer AS-9HC-Trennsäule mit Säulenofen und einem Leitfähigkeitsdetektor - nach DIN EN ISO 10304 bestimmt. Die Trennung erfolgte isokratisch mit einer Mischung aus Carbonat/Bicarbonat in wässriger Lösung (8 mmol/L bzw. 1 mmol/L) als Eluent. Die Bestimmungsgrenzen für die gemessenen Anionen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Bestimmungsgrenzen für die mittels Ionenchromatographie bestimmten Anionen

Anion	Bestimmungsgrenze
	[mg/L]
F ⁻	0,37
Cl ⁻	0,49
Br ⁻	0,52
NO ₂ ⁻	0,25
NO ₃ ⁻	0,32
SO ₄ ²⁻	0,41
PO ₄ ³⁻	1,75

3.4.5 Kationen

Die Konzentrationsbestimmung wurde an einer iCAP 7000 ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) - ausgestattet mit einem ASC-260-Autosampler (Thermo Scientific, Dreieich) - nach DIN EN ISO 11885 mit externer Kalibrierung durchgeführt. Argon (5.0) wurde als Trägergas (0,5 L/min), Hilfsgas (1,5 L/min) und Plasmagas (15 L/min) verwendet. Die Messzeit beträgt für den UV-Bereich 15 s und für den Bereich des sichtbaren Lichtes 5 s. Weitere Details der Messmethode sind in Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9: Übersicht über die mittels ICP-OES bestimmten Elemente mit verwendeter Wellenlänge, Beobachtungsrichtung und Bestimmungsgrenze

Element	Wellenlänge	Beobachtungsrichtung	Bestimmungsgrenze		
			Gültig für Versuche mit Lacken	Gültig für Versuche mit WDVS und Dachziegeln	Gültig für Versuche mit Dachfolien
	[nm]		[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]
Al	167,079	Radial	57,1	43,9	56
As	189,042	Axial	7,1	2,5	3,5
B	249,678	Axial	70,3	71,2	29,7
Ba	455,403	Axial	0,4	0,7	0,32
Ca	317,933	Radial	51,6	39,9	25
Cd	228,616	Axial	0,7	0,4	0,3
Co	228,616	Axial	1,1	0,2	0,2
Cr	205,56	Axial	1,3	0,4	0,7
Cu	324,754	Axial	2,4	3,3	5,8
Fe	259,94	Radial	64,8	159,3	29
Hg	184,95	Axial	1,9	0,8	1,2
K	766,49	Radial	202	139,1	127
Mg	279,079	Radial	167	83,8	67
Mn	257,61	Axial	0,5	0,3	0,3
Mo	202,03	Axial	3,0	1,5	0,7
Na	589,582	Radial	73,2	104,6	63
Ni	231,604	Axial	13,1	1,2	26,9
P	177,495	Axial	nicht gemessen	2,5	4,2
Pb	220,353	Axial	4,8	3,4	2,5
S	182,034	Axial	nicht gemessen	13,2	41,6
Sb	217,581	Axial	5,45	2,8	9,1
Se	196,09	Axial	11,5	13,4	7,2
Si	251,611	Axial	nicht gemessen	11,9	35,0
Sn	189,989	Axial	5,9	21,3	11,0
Sr	407,771	Radial	0,6	0,6	0,4
Ti	337,28	Axial	249	33,9	72,5
Tl	190,856	Axial	77,9	2,2	162
V	292,464	Axial	3,5	0,8	1,4
Zn	206,2	Axial	0,6	16,3	0,8

Hinweis: Die Bestimmungsgrenzen wurden während der Projektlaufzeit mehrfach bestimmt, insbesondere dann, wenn Geräteparameter verändert wurden. Dadurch sind deutliche Unterschiede in der Messempfindlichkeit möglich.

Bei der Ermittlung kumulativer Werte zur Beschreibung von Emissionsverläufen wurden sämtliche Messergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenzen als „0“ gewertet. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um falsche positive Befunde für Analyten, die in den Eluatn nicht vorhanden waren, zu vermeiden.

3.4.6 Organische Substanzen

3.4.6.1 Flüssig-flüssig Extraktion von Eluaten für GC-MS-Analysen

Für Eluate, in denen der TOC-Wert darauf hindeutet, dass organische Substanzen ausgewaschen wurden, wurde ein qualitatives Screening auf mit Wasser extrahierbare organische Substanzen durchgeführt.

Die Eluate aus den Tauchversuchen mit Lacken, WDVS und Dachziegeln wurden dekantiert und dreimal mit 30 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Phasen wurden vereinigt, über Na₂SO₄ getrocknet und über Glaswolle in einen Rundkolben abfiltriert. Die Proben wurden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und in 1 ml Aceton aufgenommen.

Für die **WDVS**-Prüfkörper lag der pH-Wert der Eluate im alkalischen Bereich (pH 8-9 für WDVS1-4, ca. pH 12 für WDVS5-8, ca. pH 10 für WDVS9-11 und ca. pH 11 für WDVS12-15). Das kann die Flüssig-flüssig-Extraktion von organischen Substanzen beeinflussen. Daher wurden die Proben sequentiell extrahiert: zunächst wurde bei dem nativen pH-Wert der Eluate zweimal wie oben beschrieben mit Chloroform extrahiert. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Salzsäure auf pH ca. 7 (nur WDVS5-8) und pH ca. 2 abgesenkt und die Extraktion wiederholt. Die Extrakte wurden wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Die Eluate von Auslaugversuchen mit Dachfolien wurden zweifach mit Dichlormethan extrahiert. Für die zu quantifizierenden Analyten wurden Wiederfindungsraten von 78 bis 93 % ermittelt und deshalb die Probenaufarbeitung zur quantitativen Analyse entsprechend vereinfacht.

Auf Grund der geringen TOC-Werte in den Eluaten der Dachziegel wurde nur für die Ziegel Z7 und Z10 ein Screening auf organische Substanzen durchgeführt.

3.4.6.2 Identifizierung von Substanzen mittels GC-MS

Die in Aceton überführten Proben wurden an einem Gaschromatographen gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS; GC 6890 mit 5973 MS, Agilent, Waldbronn) analysiert. Dazu wurde 1 µL Probe bei 100 °C im „pulsed splitless mode“ injiziert. Nach einer Wartezeit von 0,02 min wurde der PTV-Injektor mit 720 °C/min bis auf 280 °C aufgeheizt. Die verdampfte Probe wurde mittels einer HP-5MS-Säule (30,0 m * 250 µm * 0,25 µm; Agilent) mit Helium (5.0) als Trägergas mit dem folgenden Temperaturprogramm getrennt: Anfangstemperatur 70 °C, Haltezeit 2 min; Aufheizen mit 25 °C/min bis 150 °C, mit 3 °C/min bis 200 °C und mit 8 °C/min bis 280 °C mit einer Haltezeit von 10 min. Die Transferline zum Massenspektrometer hatte eine Temperatur von 280 °C. Massenspektren wurden im Bereich vom m/z = 20 bis m/z = 650 mit einer SCAN-Rate von 2,34 Scans/s aufgezeichnet. Die aufgezeichneten Massenspektren wurden nach einer Untergrundkorrektur durch AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) mit Spektren in der NIST-Bibliothek verglichen. Die Plausibilität dieser Treffer wurde durch einen Abgleich mit bei der ECHA registrierten Substanzen und Hinweise auf ihre Verwendung in den untersuchten Bauprodukten geprüft.

3.4.6.3 Quantifizierung ausgewählter Substanzen

3.4.6.3.1 Auswahlkriterien

Zur Quantifizierung wurden Substanzen ausgewählt, die in den Chromatogrammen gut erkennbar waren und deren Identifizierung durch Referenzsubstanzen bestätigt werden konnte. Einige Substanzen wurden auch deshalb ausgewählt, weil H-Sätze auf Umweltwirkungen hinweisen. Insgesamt wurde darauf geachtet, für jedes Produkt Substanzen aus unterschiedlichen Substanzklassen und mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften wie z.B. Polarität und Molekülgröße auszuwählen.

Flüssigkeitschromatographie mit massenselektivem Detektor (LC-MS) oder UV-Detektion (HPLC-UV) ist für die vorliegenden Proben prinzipiell besser geeignet als GC-MS, da wässrige Eluate ohne eine weitere Probenvorbereitung analysiert werden können und für einige Analyten die Nachweisgrenzen

Tabelle 10: Zur Quantifizierung ausgewählte organische Substanzen aus allen Bauprodukten

Substanz- gruppe	Quantifizierte Substanzen		Analyseverfahren	Produkte			
	Name	CAS Nr.		Lacke	WDVS	Dachziegel	Dachfolien
Biozide	2-Methyl-3(2H)-isothiazolon (MIT)	2682-20-4	LC-MS, UHPLC-DAD	+	+		
	1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on (BIT)	2634-33-5	LC-MS, UHPLC-DAD	+	+		
	5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazolin-3-on (CMIT)	26172-55-4	LC-MS, UHPLC-DAD	+			
	Terbutryn	886-50-0	UHPLC-DAD			+	
Phenole	2-Phenyl-2-propanol	617-94-7	GC-MS				+
	2-tert-Butylphenol	88-18-6	GC-MS				+
	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	GC-MS		+		+
	Butylhydroxytoluol	128-37-0	GC-MS				+
	4-tert-Octylphenol	140-66-9	GC-MS				+
	2-Methyl-4-tert-octylphenol	2219-84-3	GC-MS				+
Ester	Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionat (Metilox)	6386-38-5	GC-MS				+
	2,2,4-Trimethylpentane-1,3-pentandiolmonoisobutyrat (Texanol)	25265-77-4	LC-MS	+	+		
Ketone	Cyclododecanon	830-13-7	GC-MS				+
Glycole	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (Butyldiglycol)	112-34-5	LC-MS ¹ , GC-MS ²	+ ¹	+ ¹		+ ²
	1-(2-Butoxy-1-methylethoxy)propan-2-ol (Dipropylenglycolmonobutylether, DPnB)	29911-28-2	LC-MS	+	+		
	Dipropylenglycol (DPG)	25265-71-8	LC-MS	+			
	2-Phenoxyethanol	122-99-6	GC-MS	+			
Alkohol- derivate	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD)	126-86-3	GC-MS	+ ²			

geringer waren. Analyten, die bei den gewählten Bedingungen nicht gut ionisiert oder im Chromatogramm nur schlecht von der restlichen Probenmatrix abgetrennt werden konnten, wurden nach Flüssig-flüssig-Extraktion mit Hilfe der GC-MS analysiert

Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die ausgewählten Substanzen aus den verschiedenen Bauprodukten.

3.4.6.3.2 LC-MS-Verfahren

Für die LC-MS-Analysen wurde ein Agilent 1100-HPLC-System mit binärer Pumpe und einem Agilent 6130-Quadrupol verwendet. 10 µL der Probe wurden auf einer Phenomenex Luna C18-Säule (50 x 2 mm; 3 µm) bei einem Fluss von 0,4 mL/min bei 35 °C mit einem Gradienten aus Acetonitril und Wasser (Tabelle 11) aufgetrennt. Die Analyten wurden in positivem Modus in einer API-ESI ionisiert (drying gas flow 12 L/min, nebulizer pressure 35 psi, drying gas temperature 350 °C, capillary voltage 3000 V). Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Analyten wurden die charakteristischen Massensignale genutzt (siehe Tabelle 14). Die Analysendauer lag bei 12 min.

Tabelle 11: Acetonitril/Wassergradient für LC-MS-Analysen sowie zur Auftrennung von Phenolen

Zeit [min]	Acetonitril [%]	Wasser [%]
0	5	95
10	90	10
11	90	10
12	5	95

3.4.6.3.3 HPLC-Verfahren mit UV-Detektion

Isothiazolinone

Zur Analyse wurde ein Agilent 1290 Infinity-System mit DAD verwendet. 20 µL Probe wurden an einer H12 Poroshell 120 EC-C18-Säule (100 cm*4,6 cm, 2,7 µm; mit Vorsäule) mit einem Gradienten aus Acetonitril und Wasser (Tabelle 12) bei 40 °C und einem Fluss von 0,75 ml/min aufgetrennt. MIT und CMIT wurden bei 280 nm detektiert, BIT bei 320 nm. Die Analysendauer lag bei 8 min.

Tabelle 12: Acetonitril/Wassergradient für HPLC/UV-Analysen von Isothiazolinonen

Zeit [min]	Acetonitril [%]	Wasser [%]
0	10	90
1	10	90
5	90	10
6	90	10
6,2	10	90
8	10	90

Terbutryn

Zur Analyse wurde ein Agilent 1290 Infinity-System mit DAD verwendet. 20 µL Probe wurden an einer Phenomenex Luna C18-Säule (50 x 2 mm; 3 µm) bei einem Fluss von 0,5 mL/min bei 35 °C mit einem Gradienten aus Acetonitril und Wasser aufgetrennt (Tabelle 13) und bei 225 nm detektiert. Die Analysendauer lag bei 12 min.

Tabelle 13: Acetonitril/Wassergradient für HPLC/UV-Analysen von Terbutryn

Zeit [min]	Acetonitril [%]	Wasser [%]
0	10	90
3	10	90
9.5	75	25
10,5	75	25
11	10	90
12	10	90

Phenole

Zur Analyse wurde ein Agilent 1290 Infinity-System mit DAD verwendet. 10 µL der Probe wurden auf einer Phenomenex Luna C18-Säule (50 x 2 mm; 3 µm) bei einem Fluss von 0,4 mL/min bei 35 °C mit einem Gradienten aus Acetonitril und Wasser (siehe Tabelle 11) aufgetrennt und bei 260 nm detektiert.

3.4.6.3.4 GC-MS-Verfahren

Die quantitative Bestimmung der ausgewählten Substanzen aus Tauch- und DSLT-Versuchen erfolgte mit der hochauflösenden Kapillargaschromatographie und der online gekoppelten niederauflösenden Massenspektrometrie (GC-MS; GC 6890 mit 5973 MS, Agilent) im SIM-Modus (selected ion monitoring). Dazu wurde 1 µL Probe bei 100 °C im „pulsed splitless mode“ injiziert. Nach einer Wartezeit von 0,02 min wurde der PTV-Injektor mit 720 °/min bis auf 280 °C aufgeheizt. Die verdampfte Probe wurde mittels einer HP-5MSI-Säule (30,0 m * 250 µm * 0,25 µm; Agilent) mit Helium (5.0) als Trägergas mit dem folgenden Temperaturprogramm getrennt: Anfangstemperatur 60 °C, Haltezeit 2 min; Aufheizen mit 3 °/min bis 100 °C, mit 15 °/min bis 280 °C mit einer Haltezeit von 5 min. Die Transferline zum Massenspektrometer hatte eine Temperatur von 280 °C. Die Elektronenstoßionisierung erfolgte mit 70 eV. Die Substanzen wurden durch ihre gaschromatographische Retentionszeit, durch drei charakteristische Massen und die entsprechend vorliegenden Intensitätsverhältnisse der Massensignale identifiziert. Die Quantifizierung erfolgte über eine externe Standardkalibrierung (Mehrpunkt) und nicht über das Gesamtverfahren. Die ermittelten laborinternen Wiederfindungsraten wurden im Ergebnis berücksichtigt.

In Tabelle 14 sind die zur Quantifizierung in massenspektroskopischen Verfahren verwendeten Massen sowie die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Analysenverfahren dargestellt.

Tabelle 14: Massensignale zur Identifizierung (Signal) und Bestimmungsgrenzen (BG) der angewandten Analysenverfahren

Substanz	CAS Nummer	Molare Masse	HPLC-Verfahren			GC-MS	
			LC-MS m/z		HPLC-UV		
			Signal	BG	BG	Signal	BG
			m/z	mg/L	mg/L	m/z	mg/L
BIT	2634-33-5	151,2	152 (M+1)	0,005	0,005		
CMIT	26172-55-4	149,6	150 (M+1)	0,002	0,002		
MIT	2682-20-4	115,2	116 (M+1)	0,002	0,002		
Terbutryn	886-50-0	241,4			0,0005		
Butyldiglycol	112-34-5	162,2	163 (M+1) 185 (M+23)	0,01		57	0,001
DPnB	29911-28-2	190,2	191 (M+1) 213 (M+23)	0,002			
DPG	25265-71-8	134,2	157 (M+23)	0,01			
Butylhydroxytoluol	128-37-0	220,4				205	0,0002
2-tert-Butylphenol	88-18-6	150,2				135	0,0002
2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	206,3	205 (M-1)	0,1		191	0,0002
Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionate (Metilox)	6386-38-5	292,4				277	0,0002
2-Methyl-4-tert-octylphenol	2219-84-3	220,4				149	0,0002
4-tert-Octylphenol	140-66-9	206,3				135	0,0002
2-Phenyl-2-propanol	617-94-7	136,2				121	0,0002
Cyclododecanon	830-13-7	182,3				55	0,0002
Oleamid	301-02-2	281,5	282 (M+1)	0,02			
2-Phenoxyethanol	122-99-6	138,2				94	0,00854
Texanol	25265-77-4	216,3	239 (M+23)	0,005			
TMDD	126-86-3	226,4				151	0,0075

3.5 Zusätzliche Analysen für einzelne Bauprodukte

3.5.1 Gesamtelementkonzentrationen in Lacken

Die Gesamtelementzusammensetzung der getrockneten Lacke wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Von den getrockneten Lackproben wurden kreisförmige Probekörper herausgeschnitten und zusammen mit Prolenfolie in Probenhalter eingespannt. Die Messung wurde an einem XEPOS II-Spektrometer (Spectro, Kleve) mit energiedispersiver Detektion durchgeführt. Da die Signalstärke und somit die Bestimmung der Elementkonzentration stark von der Matrix abhängt, handelt es sich nur um eine semi-quantitative Methode, da keine für Lackproben matrixangepasste Kalibrierung vorhanden war. Die Methode gibt aber dennoch einen guten Überblick über Unterschiede und/oder Gemeinsamkeiten zwischen den Lackproben.

3.5.2 Gesamtgehalt an MIT, BIT und CMIT in Lacken

Laut Datenblättern der Hersteller sind in den meisten Farben die Isothiazolinone MIT, BIT bzw. CMIT als Konservierungsstoffe enthalten. Da für CMIT ein Grenzwert von 15 ppm gilt, wurde der Gesamtgehalt in den Lacken bestimmt. Zusätzlich wurden MIT und BIT bestimmt. Ca. 1 g der feuchten Probe wurde mit 10 mL Methanol unter Rühren für 30 min extrahiert. 1 mL Lösung wurde bei 14000 U/min und 4 °C für 40 min zentrifugiert. Da die Überstände immer noch trüb waren, wurden sie noch über Spritzenfilter aus regenerierter Cellulose (Porenweite 0,2 µm) filtriert. Die Analyse erfolgte mittels HPLC/UV nach der unter 3.4.6.3.3 beschriebenen Methode.

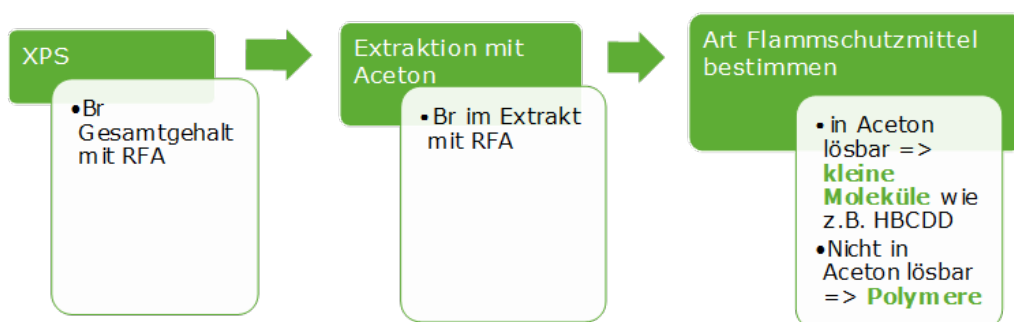
3.5.3 Unbekannte Substanz in Eluaten von Lacken

In den GC-MS-Chromatogrammen aus dem Screening konnten nicht alle Peaks einer möglichen Substanz zugeordnet werden. Ein Peak in den Lacken F3, F4, F7, F11 und F12 bei einer Retentionszeit von 9,1 Minuten ist eines der größten Signale in den aufgearbeiteten wässrigen Extrakten. Auf Grund der vermutlich hohen Konzentration ist die Substanz ein guter Kandidat, um das Auslaugverhalten von organischen Substanzen zu untersuchen. Um weitere Informationen über die Substanz zu erhalten, wurde die Probe bei einem Kooperationspartner an einer GC-HRMS gemessen.

3.5.4 Bestimmung von bromierten Flammschutzmitteln in Styropor (WDVS)

Styropor (EPS) in WDVS ist mit Flammschutzmitteln ausgerüstet. Dabei handelt es sich oft um bromierte organische Verbindungen. Die Verwendung bekannter Vertreter wie Hexabromcyclododecan (HBCDD) ist nicht mehr zugelassen. Als Ersatz werden bromierte Polymere eingesetzt. Zur Unterscheidung, ob in den EPS-Trägermaterialien für die WDVS-Prüfkörper kleine bromierte organische Moleküle oder Polymere enthalten sind, wurde die Methode wie von Schlummer et al. 2015 beschrieben angewendet: Zunächst wurde der Gesamtgehalt an Br in den EPS-Proben mit Hilfe der RFA bestimmt. Anschließend wurden ca. 2 g EPS bzw. XPS in 10 mL Aceton aufgelöst. Kleine organische Moleküle werden durch das Aceton extrahiert, während bromierte Flammschutzmittel nicht gelöst werden. Der Überstand wurde nach 15 Minuten abgenommen und in einen RFA-Probenhalter gegeben. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Br-Gehalt im Extrakt mit Hilfe der RFA bestimmt. Außerdem wurde der Acetonextrakt mittels GC-MS analysiert. Zum Vergleich und zur Überprüfung der Methodik wurde eine ältere Styroporprobe, die HBCCD enthält, miteinbezogen. Die Verfahrensweise ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

Abbildung 5: Schema zur Untersuchung der bromierten Flammschutzmittel in EPS und XPS



3.5.5 RFA-Analyse von EPS

Aus den EPS-Blöcken der Probekörper wurden kleinere Prüfkörper passend für die Probenhalter der RFA ausgeschnitten und weiter wie unter 3.5.1 beschrieben verfahren.

3.5.6 Analyse von Terbutryn im Betondachstein

Terbutryn wurde mittels Methanol aus Betondachsteinen extrahiert. Dazu wurden Teilstücke der beiden in den Versuchen verwendeten Betondachsteine (jeweils ca. 45 cm²) mit der beschichteten Oberseite nach unten in ca. 50 mL Methanol getaucht (1,25 mL Methanol/cm² Oberfläche der Teilstücke) und im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wurde der Extrakt dekantiert und die Extraktion unter den gleichen Bedingungen noch einmal wiederholt. Die Extrakte wurden über Cellulose filtriert und nach der unter 3.4.6.3.3 angegebenen Methode mittels HPLC/UV analysiert.

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen mit Lacken

4.1.1 Trocknungszeit

Die Lacke F1 bis F7 trocknen schnell und weisen schon nach zwei Tagen Gewichtskonstanz auf. Die übrigen Lacke zeigen einen annähernd exponentiellen Trocknungsverlauf und benötigen mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz. Für die meisten Lacke war nach 7 Tagen annähernde Gewichtskonstanz erreicht. Deshalb wurde für die Auslaugversuche eine Konditionierungszeit von mindestens 7 Tagen festgelegt. Die Mehrheit der Lacke besitzt einen Trockenmasseanteil zwischen ca. 30 und 40 %. Ausnahmen bilden die Lacke F1 und F2 mit Trockenmassen von ca. 19 % und F7, F8 und F9 mit Trockenmassen von 51 %, 67 % und 70 %. Der Einfluss der Trocknungszeit auf die Massenabnahme der Lacke ist im Anhang (Abbildung A1) dargestellt.

4.1.2 Ergebnisse der Elementanalysen mittels RFA

Die Ergebnisse der RFA-Untersuchungen zu ausgewählten Elementen, die mindestens in einem Lack Konzentrationen > 0,1 % aufweisen, sind in Tabelle 15 dargestellt. Wichtige Bestandteile sind demzufolge Al, Ca, Cl, Cu, Fe, K, S, Si und Ti wobei die Zusammensetzung zwischen den einzelnen Lacken deutlich variiert. Teilweise ist das sicherlich durch die enthaltenen Farbpigmente und das verwendete Bindemittel begründet. Relativ hohe Fe-Werte weisen der kupferfarbene (F8) und die beiden roten Lacke (F3 und F4) auf. Die Ti-Gehalte sind für die weißen Lacke (F7 und F9) am höchsten und auch relativ hoch für die beiden blauen Lacke (F10 und F11). In den blauen Lacken sind auch die Cu-Gehalte relativ hoch. Die höchsten Cl-Gehalte haben die Lacke auf PVC-Basis (F8) und Chlorkautschuk-Basis (F10). Eine Tabelle mit sämtlichen Analysendaten befindet sich im Anhang (Tabelle A1 und A2).

Tabelle 15: Elementzusammensetzung der getrockneten Lacke

Lack	Farbton	Al %	Ca %	Cl %	Cu %	Fe %	K %	S %	Si %	Ti %
F1	klar	< 0,002	0,90	0,56	0,0007	0,12	0,11	2,93	10,6	0,07
F2	klar	< 0,002	0,60	0,79	0,0008	0,10	0,16	2,59	13,4	0,03
F3	rot	5,30	0,11	2,30	0,007	2,17	0,04	0,75	6,83	2,10
F4	rot	4,15	4,58	2,32	0,006	1,82	0,03	0,43	8,02	1,90
F5	schwarz	11,4	0,19	0,13	0,002	0,23	0,08	1,52	14,6	0,12
F6	schwarz	8,95	10,3	0,10	0,001	0,20	0,07	0,84	17,1	0,10
F7	weiß	0,003	0,03	0,008	0,0004	<0,0001	0,01	0,08	1,06	22,0
F8	kupfer	2,32	9,13	9,08	0,009	11,2	0,01	0,08	1,00	0,04
F9	weiß	>0,002	6,07	0,002	0,0004	0,19	0,02	<0,0002	4,01	12,8
F10	blau	1,28	0,03	27,7	0,20	0,04	0,04	0,11	1,80	11,5
F11	blau	> 0,002	0,06	0,03	0,86	0,73	0,03	0,37	5,56	7,55
F12	klar	> 0,002	0,003	0,14	0,0005	0,001	0,02	0,83	0,81	0,008
F13	klar	> 0,002	0,06	0,25	0,0006	0,002	0,04	1,74	11,5	<0,0002
F14	klar	> 0,002	0,05	0,04	0,004	0,002	0,09	0,84	0,60	0,01
F15	klar	> 0,002	11,8	0,05	0,0006	0,01	0,07	0,59	0,47	<0,0002

4.1.3 Gesamtgehalte MIT, BIT und CMIT

CMIT wurde in keinem der Lacke nachgewiesen. In allen anderen Lacken wurde MIT und meist auch BIT nachgewiesen. Ausnahmen bilden hier die Lacke, die nicht auf wässrigen Dispersionen beruhen: In F9 wurde kein Isothiazolinon und in den Lacken F8 und F10 nur jeweils BIT nachgewiesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16: Ergebnisse der Lackanalysen auf BIT, MIT und CMIT

Substanz	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
BIT	x	x	X	X	X	n.d.	x	x	n.d.	X	X	X	X	X	X
MIT	X	X	X	X	X	X	X	n.d.	n.d.	n.d.	X	X	X	X	X
CMIT ^{xyles}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hersteller- angabe	MIT, CMIT, BIT							k.A.			MIT, BIT			MIT, CMIT, BIT	

n.d. nicht nachgewiesen, X: nachgewiesen, x: in Spuren nachgewiesen; k.A.: keine Angabe

4.1.4 Screening auf organische Substanzen

Die bei Screening-Analysen mittels GC-MS erhaltenen Chromatogramme werden für die meisten Lacke von wenigen großen Peaks dominiert. Bis auf einen Peak bei $t_{\text{ret}} = 9,1$ min in den Lacken F1, F2, F3, F4 und F7 konnten die großen Peaks vorläufig identifiziert und teilweise durch analytische Standards verifiziert werden.

Relativ große Signale für Butyldiglycol weisen die Chromatogramme für F5, F6, F11, F12 und F13 auf. Ein ähnliches Muster mit relativ großen Signalen für Polyglycole zeigen die Chromatogramme für F3, F4, F5, F6 und F7. In den Chromatogrammen der Lacke F5 und F6 wurden relativ hohe Signale für TMDD beobachtet. Mit kleineren Signalen war TMDD auch in den Chromatogrammen der Lacke F1, F2, F3, F7 und F11 nachweisbar. Diese Substanz ist mit dem H-Satz 412 (schädlich für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung) gekennzeichnet. Als weitere Substanzen, die mit H-Sätzen gekennzeichnet sind, wurden MIT (H400, H410), Isophorondiisocyanat (H411), 1-Isopropyl-2-2-di-methyltrimethylendiisobutytrat (H410), Bis(2-ethylhexyl)maleat (H412) und Bis(2-ethylhexyl)fumarat (H411) identifiziert und mit der jeweiligen Standardsubstanz bestätigt. Sehr wenige organische Substanzen wurden für den Lack auf PVC-Basis (F8) und den Alkydharzlack (F9) nachgewiesen.

In Tabelle 17 sind die mittels GC-MS identifizierten Substanzen dargestellt. In Eluaten aus Auslaugversuchen wurde später auch BIT mittels HPLC-Verfahren nachgewiesen.

Die bei $t_{\text{ret}} 9,1$ min bei mehreren Lacken als große Peaks auftretende Substanz konnte auch mittels GC-HRMS nicht identifiziert werden. Die erhaltenen Massenspektren und weitere Informationen sind im Anhang dargestellt (Abbildung A2 und A3).

Im Anhang findet sich ebenfalls eine vollständige Übersicht aller vorläufig identifizierten Substanzen und ausgewählter Eigenschaften (Tabelle A3). Die erhaltenen Chromatogramme sind ebenfalls im Anhang dargestellt (Abbildungen A16-A23).

Tabelle 17: Übersicht zu den in Eluaten aus Lackproben mittels GS-MS identifizierten Substanzen

Substanz	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Butyldiglycol ¹	112-34-5	5,35			X		X	X				X	X	X	X	X	X
MIT ¹	2682-20-4	5,45	X	X	X	X		X**	X							X	X
Oxydipropanol, Dipropylenglycol, DPG ¹	25265-71-8	5,73		X				X			X			X	X	X	
2-Phenoxyethanol ¹	122-99-6	5,75				X		X**				X	X				
DPnB ²	29911-28-2	6,47			X	X	X										
Texanol ¹	25265-77-4	6,95														X	X
TMDD ¹	126-86-3	7,37	X	X	X	X	X	X	X				X				
Tripropyleneglycol-monomethylether	25498-49-1	7,73	X	X	X	X	X										
Chloralkan ³		8,00 (5,90*)	X	X	X	X	X		X								
1-Dodecanol ¹	112-53-8	8,07	X		X	X											
Isophorondiisocyanat ¹	4098-71-9	9,57; 9,96		X			X	X	X							X	
1-Isopropyl-2-2-dimethyltrimethylen-diisobutyrat ¹	6846-50-0	10,00														X	X
Tetraethylenglycol ²	112-60-7	11,06														X	X
Bis(2-ethylhexyl)maleat ¹	142-16-5	23,40														X	X
Bis(2-ethylhexyl)fumarat ¹	141-02-6	24,96					X									X	X
Polypropyleneglycol ¹	25322-69-4	23,7 bis 38,8	X	X	X	X	X	X	X				X	X			

¹Identität mit Standard bestätigt; ²Identität nicht mit Standard geprüft; ³Die Spektrenbibliothek schlägt 1-Chlordecan (CAS 1002-69-3) vor. Die Analyse eines Standards dieser Substanz zeigt jedoch, dass es sich nicht um die vorgeschlagene Substanz handelt. Nach Auswertung des Massenspektrums handelt es sich vermutlich um ein längerketziges Alkan. *Retentionszeit der Standardsubstanz, **Substanz wurde beim Screening nicht gefunden, aber in Eluaten mittels HPLC (MIT) bzw. in Extrakten aus Eluaten mittels GC-MS (2-Phenoxyethanol) detektiert

4.1.5 Auslaugversuche

Für Auslaugversuche wurden die Lacke F4, F6 und F8 ausgewählt. In den Vorversuchen wurde aus dem Lack F4 ein relativ hoher Anteil der unbekannten Substanz und aus dem Lack F6 ein relativ hoher Anteil an TMDD ausgewaschen. Aus dem PVC-basierten Lack F8 wurde wenig organische Substanz ausgewaschen. Dieser Lack wurde in die Untersuchungen einbezogen, weil die RFA-Analysen relativ hohe Cl- und Fe-Gehalte angezeigt haben. Abbildung 6 und Abbildung 7 zeigen exemplarisch die pH-Werte und Leitfähigkeit der Eluate sowie TOC-Emissionen für DSLT und Immersionstest mit dem Lack F4. Beim Vergleich der Ergebnisse von DSLT und Immersionstest ist es wichtig zu beachten, dass sich die X-Achsen unterscheiden: Die Auslaugung aus den Lacken wird im Falle des DSLT auf die Kontaktzeit mit Wasser bezogen, während die Resultate beim Immersionstest auf die einzelnen Immersionszyklen bezogen sind, die jeweils zweimal einer Stunde Wasserkontaktzeit entsprechen.

Der pH-Wert der Eluate der mit dem Lack F4 beschichteten Proben war im Vergleich zu den Eluaten der Blindwerte am Anfang des Versuches deutlich höher und nähert sich mit zunehmender Versuchsdauer dem Blindwert an. Im Immersionstest war ein Unterschied der pH-Werte für beschichtete Proben und Blindwerte nur für die ersten beiden Immersionszyklen erkennbar. Die Werte für die Leitfähigkeit der Eluate waren relativ niedrig und wurden teilweise durch Komponenten aus der Holzmatrix verursacht. Im Versuchsverlauf nahm die Leitfähigkeit für die beschichteten Proben schneller ab als für die Versuchsansätze, in denen das Holz direkt in Wasserkontakt war (siehe Abbildung 6 und Abbildung 7). Die Verläufe der pH-Werte für die Eluate der Lacke F6 und F8 waren ähnlich, wobei alle pH-Werte im neutralen bis leicht sauren Bereich lagen und keinen Einfluss auf die Freisetzung von pH-sensitiven Elementen haben sollten. Die Leitfähigkeit war wenig beeinflusst und unterscheidet sich nur gelegentlich in den ersten Fraktionen vom Blindwert (Abbildungen A4-A7 im Anhang).

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen zur Leitfähigkeit der Eluate waren die Ionenkonzentrationen in den Eluaten niedrig und lagen nur für einen Teil der Kationen und Anionen über der Nachweisgrenze. Al, Ba, Br, Ca, Cu, Cl, F⁻, K, Mg, Mn, Na, NO₃⁻, SO₄²⁻, Sr, Ti und Zn wurden wenigstens in einem Teil der Eluate detektiert, wobei der Vergleich mit den Bestimmungsgrenzen sowie den Blindwerten zeigt, dass nur Al, Ca, Cl, K, Mg, Na, SO₄²⁻ und Sr zumindest teilweise aus den Lacken stammen. Die Konzentrationen der übrigen analysierten anorganischen Komponenten (siehe Tabelle 8 und Tabelle 9) lagen in allen Eluaten unterhalb der Nachweisgrenze. Das betrifft auch Elemente, die mittels RFA in den untersuchten Lacken nachgewiesen wurden, wie Ti und Fe in F4 bzw. Fe und Cr in F8. In den Auslaugversuchen mit F4, F6 und F8 gab es keine Eluate, in denen von der LAWA festgelegte Geringsfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte, 2016) für anorganischen Komponenten überschritten waren.

Wenn Lack auf Holz aufgetragen wurde, waren die TOC-Werte für die untersuchten Lacke und die Blindproben höher als bei Glas als Untergrund, und die TOC-Werte für das beschichtete und unbeschichtete Holz unterschieden sich kaum voneinander. Nur für den Lack F8, der auf Glas aufgetragen war, wurden im DSLT etwas höhere Mengen TOC ausgewaschen als für die zugehörige Blindprobe. In einigen Fällen wurde auch beobachtet, dass die Auslaugung von TOC aus dem Holz durch die Lack-schicht vermindert wurde (Abbildung 6, Abbildung 7, Abbildungen A4-A7).

Nicht nur TOC, sondern auch Ca, K, und Mg stammen mindestens zu einem großen Anteil aus der Holzmatrix. Cl- aus F4 und F6 war nur in der jeweils ersten Probe aus dem DSLT nachweisbar. Von der Wasserkontaktzeit abhängige Auslaugverläufe von Lackbestandteilen wurden im DSLT nur für Ca und Na aus den drei untersuchten Lacken und für Cu in jeweils einem Versuchsansatz mit F4 und F6 beobachtet. Im Immersionstest wurde nur für Ca aus F8 ein von der Wasserkontaktzeit abhängiger Auslaugverlauf beobachtet (Abbildung A8).

Abbildung 6: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für den Lack F4 auf Holz im Vergleich zum Blindwert (BWHolz) im DSLT

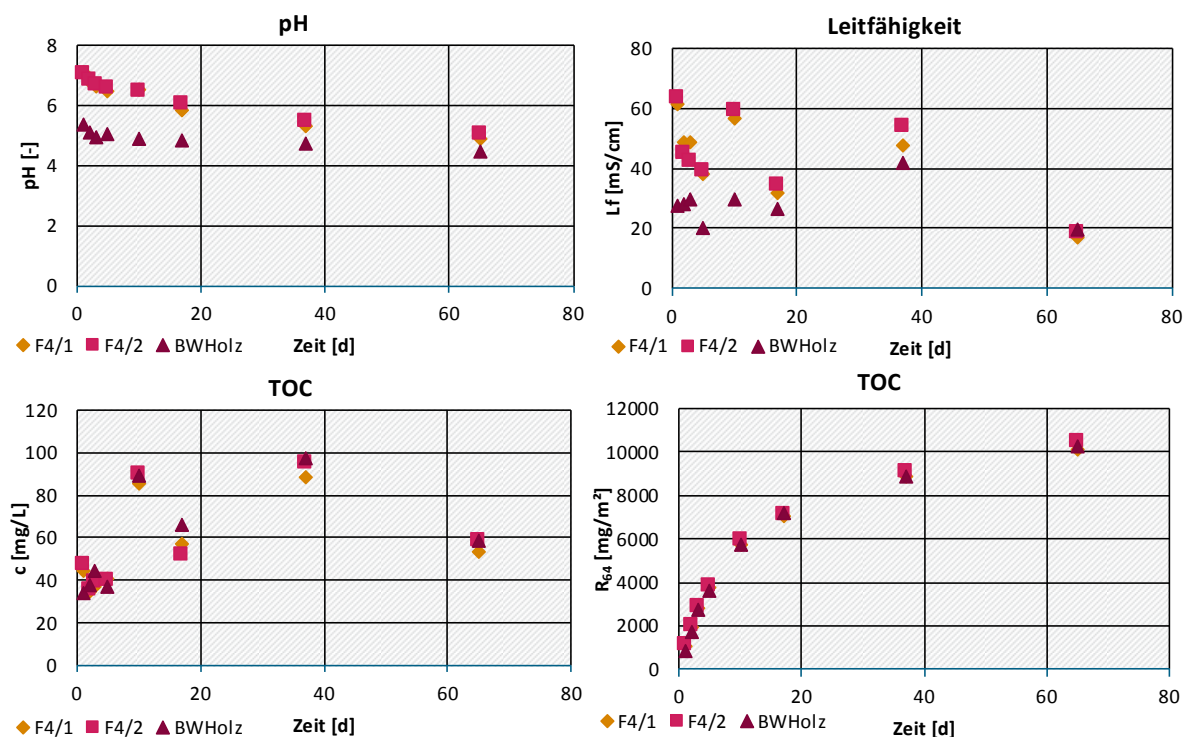
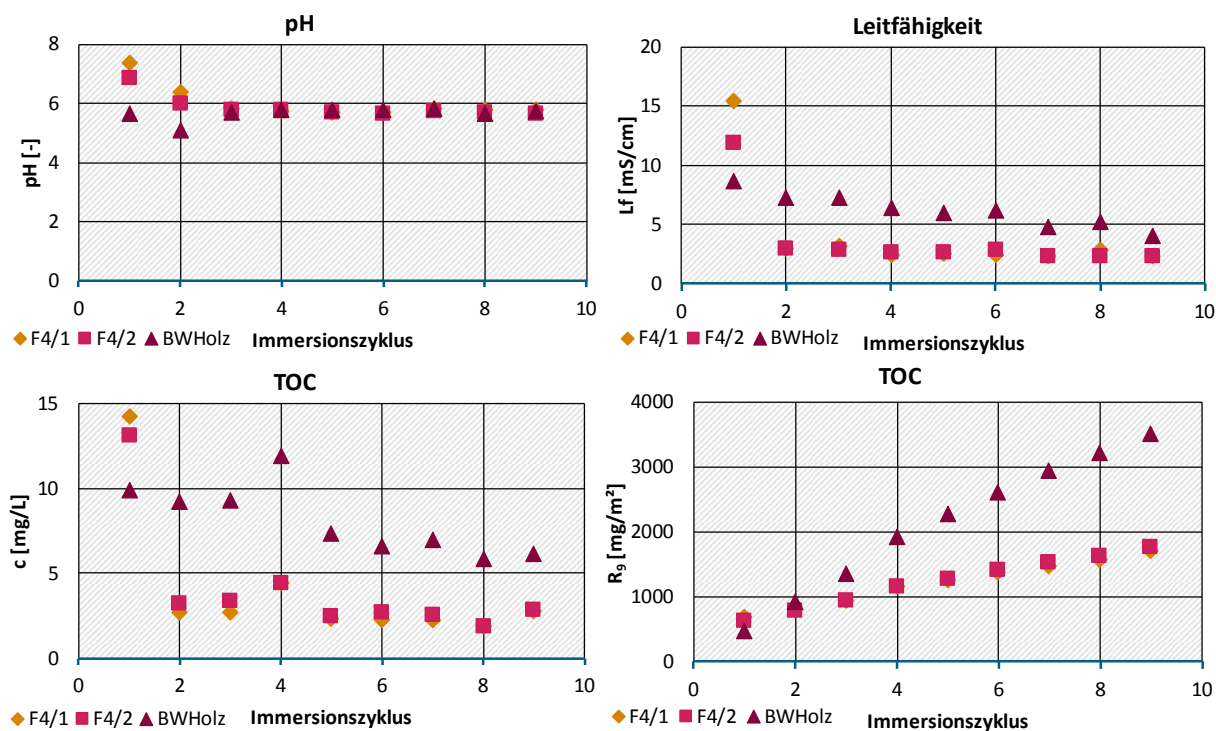


Abbildung 7: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration im Eluat (c) und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit dem Lack F4 auf Holz im Vergleich zum Blindwert (BWHolz) im intermittierenden Tauchtest



BIT, MIT und Butyldiglycol wurden zu Beginn der Versuche mit den Lacken F4 und F6 ausgewaschen. Die Auslaugkurven zeigen ein rasches Abklingen der Freisetzung (Abbildungen A13-A15 Anhang). Nur ein geringer Anteil des ausgewaschenen TOC wird durch MIT, BIT und Butyldiglycol erklärt. Der wesentliche Anteil des TOC besteht offensichtlich aus Substanzen, die aus der Holzmatrix stammen, aber weder identifiziert noch quantifiziert wurden.

Das Tensid TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol) ist mit Hilfe des Standards in den Proben eindeutig nachgewiesen worden. Der Standard und der Analyt in den meisten Proben besteht aus zwei Isomeren, die nur als Summe erfassbar sind. Da sich die Isomerenzusammensetzung im Standard und in der Probe unterscheiden kann, ist die quantitative Analyse stark fehlerbehaftet. Auf eine Darstellung der Freisetzung wird daher hier verzichtet. Die Ergebnisse für Isophorondiisocyanat werden ebenfalls nicht dargestellt, da die Substanz in Wasser nicht stabil ist und besonders für die längeren Auslaugzeiträume im DSLT die gemessenen Konzentrationen die tatsächliche Freisetzung nur unzureichend widerspiegeln. In den Eluaten aus dem Lack F8 konnte keine der ausgewählten organischen Substanzen nachgewiesen werden.

Die Freisetzung sowohl der untersuchten anorganischen als auch der organischen Substanzen war im DSLT üblicherweise höher als im Immersionstest. Teilweise wurden Analyten, die im DSLT nachweisbar waren, im Immersionstest nicht detektiert. Die in den beiden Auslaugtests ermittelten kumulativen Emissionen sind in Tabelle 18 (anorganische Analyten) und Tabelle 19 (organische Verbindungen) zusammengefasst. Beim Vergleich von Werten für Prüfkörper mit Lacken mit den Werten für Blindproben ist zu beachten, dass es sich um Summenwerte aus 8 (DSLT) bzw. 9 (Immersionstest) Einzelwerten handelt. Die einzelnen Hintergrundwerte werden aufsummiert und können Blindwerte relativ hoch erscheinen lassen. Außerdem kann ein wesentlicher Beitrag zu den Blindwerten aus der Holzmatrix stammen.

Aus den untersuchten Lacken für Außenanwendungen wurden nur geringe Mengen an anorganischen und organischen Komponenten ausgewaschen. Die Zusammensetzung der freigesetzten Komponenten entspricht nicht der Zusammensetzung der Lacke.

Tabelle 18: Kumulative Freisetzung verschiedener anorganischer Analyten aus den Lacken F4, F6 und F8 nach 64 d (DSLT) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die Blindwerte für Holz (BW_H) und Glas (BW_G). F4 und F6 wurden auf Holz aufgetragen, F8 auf Glas.

	BW _H		F4		F6		F8		BW _G	
	DSLT mg/m ²	IM mg/m ²	DSLT mg/m ²	IM mg/m ²	DSLT mg/m ²	IM mg/m ²	DSLT mg/m ²	IM mg/m ²	DSLT mg/m ²	IM mg/m ²
Cl ⁻	n.d.	n.d.	15,2*	n.d.	9,7*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SO ₄ ²⁻	173	327	253	412	232	376	170	378	173	380
Al	n.d.	n.d.	2,43**	n.d.	5,79**	n.d.	4,26**	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	238	14,0	636	4,19**	780	16,0	547	79,7	n.d.	4,82
K	426	79,2	529	n.d.	456	24,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	109	n.d.	137	n.d.	111	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	n.d.	n.d.	188	96,6*	179	80,0*	4,34	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	n.d.	n.d.	0,14**	n.d.	0,25**	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: nicht detektiert, fettgedruckte Werte: Konzentrationen in Eluaten unterscheiden sich von Blindwerten,

*Analyt war nur zu Beginn der Versuche in den Eluaten nachweisbar, **Analyt war unregelmäßig verteilt nur in einem Teil der Eluate nachweisbar

Tabelle 19: Kumulative Freisetzung verschiedener organischer Substanzen aus den Lacken F4, F6 und F8 nach 64 d (DSL_T) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die Blindwerte für Holz (BW_H) und Glas (BW_G).

F4 und F6 wurden auf Holz aufgetragen, F8 auf Glas.

	CAS	BW _H		F4		F6		BW _G		F8	
		DSL _T mg/m ²	IM mg/m ²	DSL _T mg/m ²	IM mg/m ²	DSL _T mg/m ²	IM mg/m ²	DSL _T mg/m ²	IM mg/m ²	DSL _T mg/m ²	IM mg/m ²
TOC		10265	3507	10290	1761	10617	1615	325	322	556	585
BIT	2634-33-5	n.d.	n.d.	1,42*	0,90*	1,18*	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MIT	2682-20-4	n.d.	n.d.	8,74*	3,33*	7,92*	2,67*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Butyldiglycol	112-34-5	2,71	2,30	5,10*	n.d.	19,5*	34,6	n.d.	n.d.	0,29	n.d.
Phenoxyethanol	122-99-6	n.d.	n.d.	n.d.	3,34	n.d.	4,88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: nicht detektiert, fettgedruckte Werte: Konzentrationen in den Eluaten unterscheiden sich von Blindwerten,

*Analyt war nur zu Beginn der Versuche in den Eluaten nachweisbar

Die Analysenwerte für DPnB, Texanol und DPG lagen für alle Eluate unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

4.2 Untersuchungen mit WDVS

4.2.1 Vorversuche

Die WDVS-Prüfkörper wurden in zwei Serien geliefert und deshalb in aufeinanderfolgenden Etappen untersucht: zuerst WDVS1-8, später WDVS9-15.

Die Ergebnisse für anorganische Komponenten aus den Vorversuchen mit 24 Stunden Wasserkontakt sind für WDVS1-8 in Tabelle 21 und für WDVS9-15 in Tabelle 22 zusammengefasst. Jede Versuchsserie wurde von einem Blindwert begleitet. Zusätzlich wurde das jeweilige zu den vier WDVS-Serien gehörende EPS untersucht. Analyten, für die die Analysenwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen, sind in den Tabellen nicht aufgeführt.

Für die meisten Elemente wurden geringe Konzentrationen in den Eluaten bestimmt. Für einzelne Analyten werden die GFS-Werte der LAWA überschritten: B aus WDVS4, Co aus den EPS-Trägermaterialien sowie WDVS1-4, Cr aus WDVS9-15 und V aus WDVS9-15. Für Cr aus WDVS5-8 und Cu aus den EPS-Materialien für WDVS1-8 liegen die Konzentrationen der Eluate im Bereich der GFS-Werte. Für As und Pb liegt die Bestimmungsgrenze im Bereich des GFS-Werte. Leichte Überschreitungen können demzufolge mit dem angewandten Verfahren nicht nachgewiesen werden.

(GFS-Werte der LAWA (2016) für As: 3,2 µg/L; B: 180 µg/L, Co: 2 µg/L, Cr: 3,4 µg/L, Cu: 5,4 µg/L, Pb: 1,2 µg/L, V: 4 µg/L)

Tabelle 20: Mittels RFA bestimmte Elementgehalte in EPS-Materialien (Oberflächenmessung)

	EPS 1-4	EPS 5-8	EPS 9-11	EPS 12-15
EPS-Farbtön	grau	weiß	weiß	blau
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Br	6000	3900	13500	5400
Ca	12000	73200	3050	13400
Cd	4	7	n.d.	1
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	360
Co	110	100	160	110
Cr	170	135	57	19
Cu	19	12	66	13
K	600	330	60	280
Mn	100	96	110	78
Mo	2	1	1	1
Ni	78	67	51	120
P	650	690	1420	580
Pb	25	20	37	25
S	n.d.	n.d.	12200	n.d.
Si	26200	18700	8480	13700
Sn	2	2	1	2
Sr	8	11	13	6
Ti	470	480	1170	750
V	260	230	490	230
Zn	44	61	30	230

Die Befunde an Co in den Versuchsserien mit WDVS5-8 und WDVS9-15 sowie Ba in der Versuchsserie mit WDVS9-11 lassen sich zumindest teilweise den verwendeten EPS-Materialien zuordnen. Die in den vier Produktserien verwendeten EPS-Materialien unterscheiden sich deutlich hinsichtlich der eluierbaren Elemente. Die Elementanalysen der EPS-Materialien (Tabelle 20) bestätigen die Anwesenheit von Co in den EPS-Materialien der WDVS1-8 sowie WDVS9-15. As und Ba konnten nicht nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze für diese Elemente liegt bei 2 mg/kg (Ba) bzw. 0,5 mg/kg (As). Kleinere Feststoffgehalte oder Elemente, die nicht an der Oberfläche und nur in tieferen Schichten vorliegen, sind mit der RFA-Methode nicht nachweisbar, können aber bei Wasserkontakt ausgewaschen werden.

Für die verschiedenen untersuchten WDVS liegen die Freisetzen in den Vorversuchen häufig in der gleichen Größenordnung. Relativ hohe Mengen an Si werden aus den WDVS ausgewaschen, die aus Silikat- oder Silikonharz-basierten Putzen bzw. Deckanstrichen aufgebaut sind. Bei Silikatfarben sind auch die Mengen an K bzw. Na hoch. In Mineralfarben werden Kalium- bzw. Natriumsilikate verwendet, die die höheren Konzentrationen verursachen können. Für K sind die ausgewaschenen Mengen ebenfalls bei mineralischen Putzen höher als bei den dispersionsgebundenen Putzen. Diese Unterschiede werden aber innerhalb der untersuchten WDVS-Serien von Unterschieden, die auf die Deckanstriche zurückzuführen sind, überlagert.

Die Auslaugung von Ca ist in vielen WDVS mit mineralischen Putzen (WDVS5-8 und WDVS12-15) höher als bei den dispersionsgebundenen Putzen (WDVS1-4). Die SO_4^{2-} -Auslaugung ist bei der Serie WDVS1-4 höher als bei den übrigen Produkten. Deutliche Unterschiede gibt es bei der Auslaugung von Na, die in der Serie WDVS12-15 am höchsten, und in der Serie WDVS5-8 am geringsten ist. Ursachen dafür sind aus der nur sehr allgemeinen Information zu den Produktkomponenten nicht offensichtlich.

Die GC-MS-Chromatogramme der aufgearbeiteten Extrakte sind im Anhang dargestellt (Abbildung A71-A78). Im Vergleich zu den Lacken enthalten die Extrakte der WDVS-Eluate weniger Substanzen. Ein Vergleich der Fraktionen der sequentiellen Extraktion bei unterschiedlichen pH-Werten zeigt, dass die Extraktion bei dem ursprünglichen pH-Wert der Eluate ausreicht, um die ausgewaschenen Inhaltsstoffe zu identifizieren. BIT bildet hier eine Ausnahme und der saure pH-Wert ist notwendig, damit die Substanz durch Flüssig-Flüssigextraktion in das organische Lösungsmittel überführt werden kann. Der pK_s -Wert von 7,3 erklärt die schlechte Extrahierbarkeit im alkalischen pH-Bereich.

Bei den größeren Peaks, die mit Hilfe einer Bibliothekssuche zugeordnet werden konnten, handelt es sich um niedermolekulare Glycolverbindungen, Polyglycole, BIT, MIT, langkettige Alkohole, Texanol, TMDD und Di-tert-butylphenol (siehe Tabelle 23 und Tabelle 24). Phthalate und Siloxane werden ebenfalls identifiziert, sind aber in den WDVS-Eluaten in der gleichen Größenordnung präsent wie in den Blindwerten und stammen vermutlich aus Quellen, die bei der Aufarbeitung und Analyse eingesetzt wurden (z.B. Gummidichtungen, GC-Säule). Die Polyglycole zeigen ein ähnliches Muster wie bei den untersuchten Lacken. Zwischen den mineralischen Putzen (WDVS5-8 und WDVS9-11) und den dispersionsgebundenen Putzen (WDVS1-4 und WDVS12-15) sind deutliche Unterschiede zu erkennen: Die höchsten Signale des SCAN-Laufes liegen für die dispersionsgebundenen Putze um eine Größenordnung höher als für die mineralischen Putze. Die Topfkonservierungsmittel BIT und MIT wurden lediglich in den Eluaten der dispersionsgebundenen Putze nachgewiesen. Aus Systemen mit Deckanstrich wurde in den Vorversuchen üblicherweise eine höhere Freisetzung von Substanzen beobachtet als aus Systemen ohne Deckanstrich. Lediglich bei Dipropylenglycol, welches aus dem Eluat von WDVS5 (pH-Wert 11,9) extrahiert wurde, ist das Signal im GC-MS-Chromatogramm eindeutig höher als bei dem dazugehörigen WDVS mit Deckanstrich (WDVS6-8). Das weist darauf hin, dass diese Substanz sowohl im Putz als auch im Deckanstrich enthalten ist bzw. leicht durch den Anstrich diffundiert.

Eine Übersicht aller identifizierten Substanzen ist im Anhang (Tabellen A4-A7) zu finden.

Tabelle 21: Anionen- und Kationenkonzentrationen in Eluaten aus Vorversuchen mit 24 h Wasserkontakt für WDV51-8

	BW ₁ [*] mg/L	BW ₂ [#] mg/L	EPS 1-4 mg/L	WDVS1 mg/L	WDVS2 mg/L	WDVS3 mg/L	WDVS4 mg/L	EPS 5-8 mg/L	WDVS5 mg/L	WDVS6 mg/L	WDVS7 mg/L	WDVS8 mg/L
Br ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	0,93	1,19	1,14	0,94	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	3,43	4,95	4,7	3,23	n.d.	4,28	2,69	3,18	6,58
NO ₃ ⁻	0,68	0,67	0,67	6,0	6,5	7,08	5,52	0,9	1,64	3,0	1,92	3,29
SO ₄ ²⁻	0,75	0,71	0,75	64,6	69,8	73,2	51	0,73	16,6	13,3	8,43	27,6
Al	0,05	0,05	0,06	0,41	0,1	0,77	0,21	0,15	1,54	1,91	2,22	0,82
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0,001	0,001	0,003	0,04	0,022	0,003	0,004	0,004	0,056	0,012	0,011	0,035
B	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	0,13	0,12	1,24	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	0,1
Ca	0,09	0,05	3,02	6,92	5,42	4,7	7,69	13,9	98	22,1	31,4	27,4
Co	n.d.	n.d.	0,02	0,06	0,04	0,04	0,06	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	0,005	0,004	0,005
Cu	n.d.	n.d.	0,006	0,005	0,004	n.d.	n.d.	0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	0,75	0,56	0,52	3,15	61,8	2,44	2,74	0,63	54,5	37,5	37,4	205
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	0,17	0,11	0,13	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0,0004	n.d.	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,0003	n.d.	0,001	0,0004
Mo	0,01	0,006	0,004	0,003	0,005	0,004	0,006	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
Na	0,45	0,32	0,54	66,2	86,8	67,9	65,2	0,41	10,7	14,4	17,7	17,2
Ni	0,01	n.d.	0,002	0,01	0,01	0,004	n.d.	0,045	n.d.	n.d.	n.d.	0,003
Si	0,03	0,02	0,13	2,14	46,8	2,99	4,66	1,26	3,56	27,6	6,79	14,5
Sr	0,001	n.d.	0,003	0,01	0,009	0,004	0,011	0,015	0,4	0,14	0,2	0,44
V	0,001	0,002	0,001	0,005	0,012	0,006	0,003	0,003	0,003	0,006	0,005	0,004

n.d.: nicht detektiert; *BW1: Blindwert 1 gehört zu Serie WDV51-4; #BW2: Blindwert 2, gehört zu Serie WDV55-8

Tabelle 22: Anionen- und Kationenkonzentrationen in Eluaten aus Vorversuchen mit 24 h Wasserkontakt für WDV9-15

	BW ₁ [*] mg/L	BW ₂ [#] mg/L	EPS 9-11 mg/L	WDVS9 mg/L	WDVS10 mg/L	WDVS11 mg/L	EPS 12-15 mg/L	WDVS12 mg/L	WDVS13 mg/L	WDVS14 mg/L	WDVS15 mg/L
Br ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,6
Cl ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	7,87	11,4	8,13	n.d.	5,32	5,35	6,1	5,44
NO ₃ ⁻	n.d.	n.d.	0,47	0,9	1,12	1,36	0,50	0,96	0,99	1,23	1,14
SO ₄ ²⁻	0,52	0,55	0,67	20	27,7	29,9	1,63	17,7	17,1	19,3	21,3
Al	0,27	0,25	0,12	0,3	0,29	0,27	0,35	0,68	0,33	1,43	1,73
As	n.d.	n.d.	0,003	n.d.	0,005	0,006	0,0027	n.d.	0,007	n.d.	n.d.
Ba	0,0007	0,0007	0,18	0,002	0,038	0,039	0,043	0,31	0,07	0,24	0,023
Ca	0,13	0,13	5,66	7,94	6,69	4,13	11,6	145	36,2	127	138
Cd	n.d.	n.d.	0,0005	n.d.	n.d.	n.d.	0,0004	n.d.	0,001	n.d.	n.d.
Co	0,0006	0,0006	0,02	0,0008	0,0016	0,0014	0,083	0,011	0,003	0,0078	0,0069
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	0,005	0,005	0,004	n.d.	0,007	0,006	0,007	0,007
Cu	n.d.	n.d.	0,0068	0,0041	0,017	0,0045	0,0047	0,0037	0,16	n.d.	n.d.
K	n.d.	n.d.	0,23	207	269	230	0,26	47	n.d.	46,8	40,1
Mg	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	0,09	n.d.	0,83	n.d.	n.d.
Mn	0,0006	0,0005	0,001	0,0003	0,0003	0,0003	0,0007	0,0006	0,0016	0,0003	0,0005
Mo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0021	0,0021	n.d.	n.d.	0,0047	0,0031	0,0032
Na	n.d.	n.d.	n.d.	46	63,6	50,12	0,27	143	155	171	156
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0018	0,0016	0,034	0,0014	0,0013
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	0,0048	0,005	0,0039	n.d.	n.d.	0,0218	n.d.	n.d.
Si	0,019	0,0026	0,50	114	124	103	1,35	10,1	215	15,2	7,71
Sr	n.d.	n.d.	0,0043	0,01	0,01	0,01	0,011	0,29	0,11	0,28	0,3
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,22	n.d.	n.d.	0,045	0,05	0,036	0,078
V	0,003	0,003	n.d.	0,019	0,025	0,03	n.d.	0,02	0,029	0,013	0,015
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,027	n.d.	n.d.	n.d.	0,73	n.d.	n.d.

n.d.: nicht detektiert, *BW1: Blindwert 1 gehört zu Probenserie WDV9-11; #BW2: Blindwert 2 gehört zu Probenserie WDV12-15

Tabelle 23: Übersicht zu den in Eluaten aus WDV S1-8 identifizierten Substanzen

Substanz	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	EPS 1-4	WDVS1	WDVS2	WDVS3	WDVS4	EPS 5-8	WDVS5	WDVS6	WDVS7	WDVS8
Butyldiglycol ¹	112-34-5	5,3	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MIT ¹	2682-20-4	5,47		X	X	X	X					
DPnB ¹	29911-28-2	5,68; 5,72	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Texanol ¹	25265-77-4	6,79		X	X	X	X					
Triethylenglycol-monobutylether ¹	143-22-6	7,97								X	X	
Dodecanol ¹	112-53-8	8,022				X						
2,4-Di-tert-butylphenol ²	96-76-4	8,58	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Isophoron-diisocyanat ¹	4098-71-8	9.53; 9.931								X	X	
Dodecylacrylat ²	2156-97-0	26,04	X				X		X			
Oleamid ¹	301-02-2	27,06			X							

¹Identität mit Standard bestätigt; ²Retentionszeit stimmt nicht mit dem Standard überein, Substanzklasse ist aber richtig

Tabelle 24: Übersicht zu den in Eluat aus WDVS9-15 identifizierten Substanzen

Substanz	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	EPS 9-11	WDVS9	WDVS10	WDVS11	EPS 12-15	WDVS12	WDVS13	WDVS14	WDVS15
MIT ¹	2682-20-4	6,53						X	X	X	
Butyldiglycol ¹	112-34-5	6,58						X	X	X	X
DPnB ¹	29911-28-2	7,00; 7,04		X	X	X		X	X	X	X
Texanol ¹	6846-50-0	8,04; 8,24		X	X	X			X		X
TMDD ¹	126-86-3	8,63		X	X	X					X
Dodecanol ¹	112-53-8	9,31						X	X	X	X
BIT ¹	2634-33-5	11,73						X	X	X	X

¹Identität mit Standard bestätigt

4.2.2 Bromierte Flammenschutzmittel in EPS für WDVS-Prüfkörper

RFA-Analysen der EPS-Trägermaterialien für WDVS-Prüfkörper und eine ältere XPS-Vergleichsprobe ergaben, dass Brom in allen drei Materialien enthalten ist. Die Br-Gehalte im Feststoff liegen zwischen 0,4 und 1,2 % (siehe Tabelle 25). Mit Aceton extrahierbar war Brom nur aus der älteren XPS-Vergleichsprobe. Durch GC-MS-Analysen wurde die Bromverbindung im Acetonextrakt der XPS-Vergleichsprobe als Hexabromcyclododecan (HBCDD) identifiziert. In den anderen beiden Acetonextrakten konnten keine bromierten Substanzen mit GC-MS nachgewiesen werden. Die GC-MS-Analyse bestätigt somit, dass kleine bromierte Moleküle als Flammenschutzmittel im XPS eingesetzt wurden, während dagegen in den neueren EPS-Proben wahrscheinlich Polymerverbindungen eingesetzt wurden. Wie im Methodenteil beschrieben, ist die Brombestimmung qualitativ, da das Aceton verdampft und die Br-Konzentration auf der Oberfläche der RFA-Folie bestimmt wird. Die Unterschiede zwischen den Proben zeigen aber, dass die Methode zur Schnellcharakterisierung der eingesetzten Flammenschutzmittel geeignet ist.

Tabelle 25: Mittels RFA bestimmte Bromgehalte in EPS- und XPS-Materialien und Acetonextrakten

Probe	Bromgehalt		
	EPS für WDVS1-4 %	EPS für WDVS5-8 %	XPS-Vergleichsprobe %
Feststoff	0,39 ± 0,03	0,60 ± 0,04	1,2 ± 0,1
Acetonextrakt aus Styropor	n.d.	n.d.	7,3 ± 1,0

n.d.: nicht detektiert

4.2.3 Auslaugversuche

Zur Auswahl der Probenserien für die vollständigen Auslaugversuche wurden folgende Kriterien aus den Vorversuchen herangezogen: Auslaugung von anorganischen Substanzen aus der Oberseite der WDVS und dem zugehörigen EPS, dabei wurde insbesondere die Überschreitung von GFS-Werten berücksichtigt. Die Auslaugung der organischen Substanzen wurde quantitativ anhand der GC-MS-Chromatogramme beurteilt: Diese zeigen, dass die Auslaugung für die WDVS1-4 und WDVS12-15 wesentlich höher liegt als für die beiden anderen Serien. Die GFS-Werte werden in diesen Eluaten ebenfalls für die WDVS1-4 und WDVS12-15 insgesamt häufiger überschritten. Daher wurden diese für die Auslaugversuche ausgewählt.

4.2.3.1 WDVS1-4

Exemplarisch sind die Ergebnisse für das WDVS1 (Abbildung 8 und Abbildung 9) dargestellt. Der pH-Wert ist sowohl im DSLT als auch im intermittierenden Tauchtest in den ersten Eluaten alkalisch mit Werten zwischen pH 9 und pH 10. Im Laufe des Auslaugtests sinkt der pH-Wert und liegt zum Ende der Versuche im neutralen pH-Bereich, in dem auch die Blindwerte liegen. Dieser generelle Trend ist auch für die anderen drei Systeme zu beobachten (Abbildungen A24 -A29 Anhang). Die Verläufe für die Leitfähigkeit und den TOC-Gehalt unterscheiden sich für die beiden Testsysteme: Im DSLT werden höhere Anfangswerte (Leitfähigkeit: 150 mS/cm; TOC 40 mg/L) als im Tauchtest (Leitfähigkeit: 100 mS/cm; TOC 15 mg/L) beobachtet. Im Gegensatz zum DSLT liegen die Leitfähigkeit und die TOC-Konzentrationen mit zunehmender Testdauer im Bereich der Blindwerte. Im DSLT tritt das Konzentrationsmaximum für den TOC erst in der Fraktion 5 (nach 9 Tagen) auf. Diese Trends sind für alle 4 Systeme zutreffend, lediglich WDVS 2 zeigt für die TOC-Konzentrationen zwei Maxima in Fraktion 2 und 5.

Abbildung 8: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für WDV51 im Vergleich zum Blindwert im DSLT. Die Seitenflächen der Prüfkörper waren versiegelt.

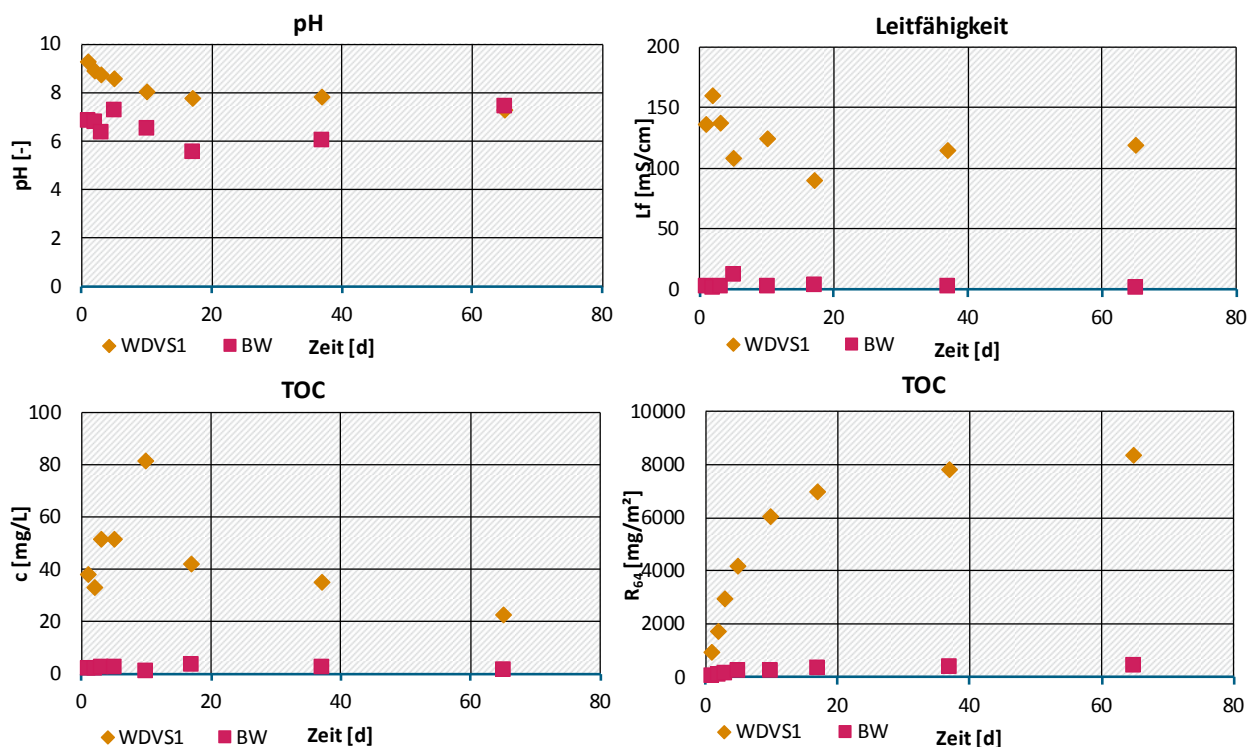
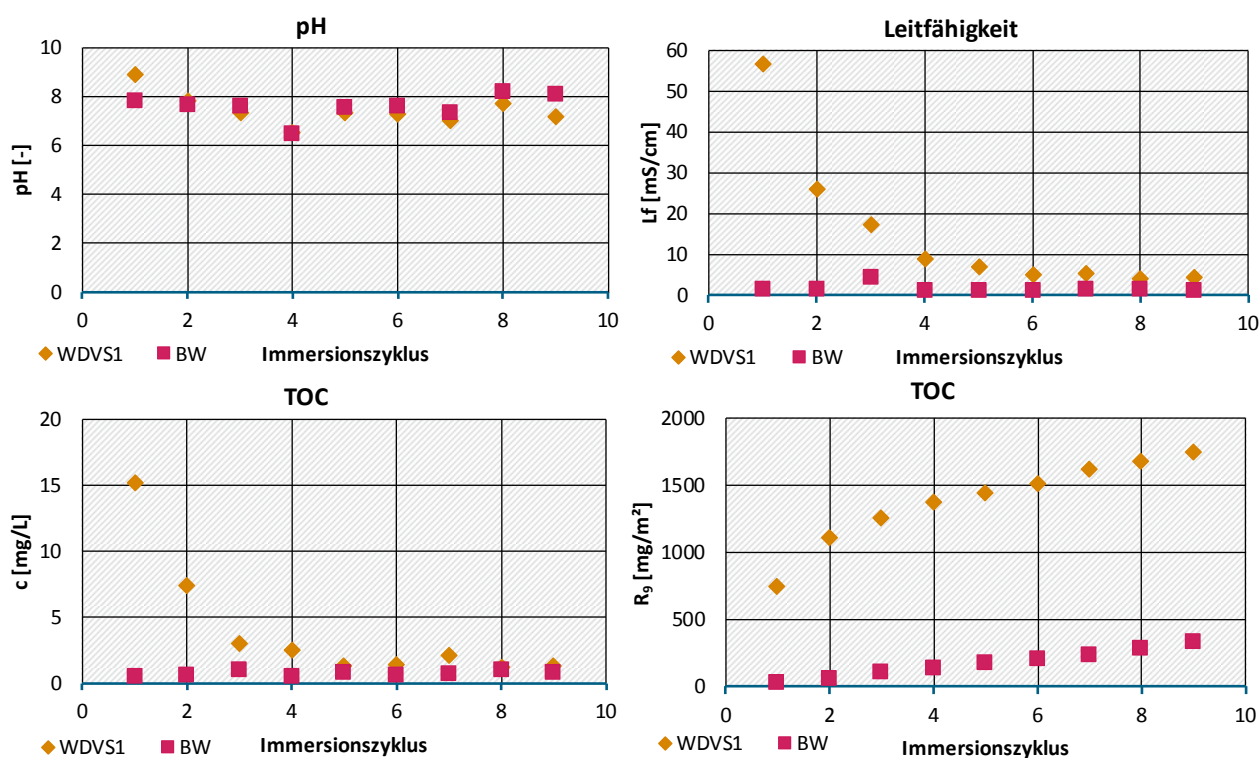


Abbildung 9: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit WDV51 im Vergleich zum Blindwert im intermittierenden Tauchtest. Die Seitenflächen der Prüfkörper waren nicht versiegelt.



Die kumulativ freigesetzten Substanzmengen aus Auslaugversuchen mit WDVS1-4 sind in Tabelle 26 und Tabelle 27 dargestellt. Im Allgemeinen sind die kumulierten Freisetzungen nach 64 d Wasserkontakt im DSLT-Test höher als im Immersionstest nach insgesamt 18 h Wasserkontakt. Zum Teil ist im Immersionstest keine Auslaugung nachweisbar, während im DSLT Auslaugung beobachtet wird.

Als anorganische Komponenten werden aus den WDVS1-4 hauptsächlich Na, Ca, SO_4^{2-} und S ausgewaschen ($> 1000 \text{ mg/m}^2$ im DSLT). Relativ hoch sind auch die freigesetzten Mengen an Si, K und NO_3^- (ca. 100 bis 1000 mg/m^2 im DSLT). Die höchsten Si-Werte (ca. 2400 mg/m^2) wurden für WDVS2 mit dem Deckanstrich auf Silikatbasis bestimmt. Br^- und Cl^- wurden nur in den ersten Eluatn der Auslaugversuche nachgewiesen und werden aus allen Produkten in geringen Mengen (ca. 10 bis 100 mg/m^2 im DSLT) ausgewaschen. Das trifft auch auf Mg zu. Hier setzt die Auslaugung allerdings erst nach längerem Wasserkontakt ein (Abbildungen A39). Al, B, Ba, Co, Cu, NO_2^- , P, Sr und Ti werden aus einzelnen Produkten ebenfalls in geringen bis sehr geringen Mengen ausgewaschen. Für die übrigen Analyten (siehe Tabelle 8 und Tabelle 9) sind die Ergebnisse für die Eluate ähnlich wie die Blindwerte bzw. liegen unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Aus WDVS1 ohne Deckanstrich werden höhere Mengen an Ca sowie Ba und geringere Mengen an Si ausgewaschen als aus den WDVS mit Deckanstrich. Aus WDVS2, dem Produkt mit einer Silikatfarbe als Deckanstrich, werden neben Si auch höhere Mengen an NO_2^- und K ausgewaschen als aus den übrigen WDVS dieser Serie.

Für die WDVS1-4 wurde der DSLT-Test auch mit versiegelten Seitenflächen durchgeführt. Anorganische Komponenten wurden auch für diese Versuche analysiert und sind ebenfalls in Tabelle 26 dargestellt. Über dem gesamten DSLT liegt die Wasserzunahme für die unversiegelten Prüfkörper zwischen 20 und 22 g/Prüfkörper . Die Wasseraufnahme von WDVS 3 wird durch die Versiegelung nicht verringert und liegt bei 21 g/Prüfkörper . Versiegelte Prüfkörper von WDVS1, 2 und 4 nehmen mit 14 bis 17 g/Prüfkörper deutlich weniger Wasser auf. Das bedeutet vermutlich, dass vorwiegend in den unteren Schichten (Unter- und Oberputz) weniger Wasser für Auslaugvorgänge verfügbar ist. Es ist zu erwarten, dass die Versiegelung der Seitenflächen dann wenig Einfluss auf die ausgewaschenen Substanzmengen hat, wenn diese hauptsächlich über die Oberfläche, z.B. die Deckanstriche, freigesetzt werden oder hauptsächlich aus der obersten Schicht (Deckanstrich oder Oberputz für Prüfkörper ohne Deckanstrich) stammen. Für die Auslaugung von Br^- , Cl^- , Mg, Na und S war das der Fall. Für Substanzen, deren Auslaugung leichter über die angeschnittenen Seitenflächen der Putze erfolgt als über die Oberflächenbeschichtung, sollte die Auslaugung aus Prüfkörpern mit versiegelten Seitenflächen geringer sein als aus Prüfkörpern mit unversiegelten Seitenflächen. Darauf deuten die Vergleichsdaten für B, Ca, Co, SO_4^{2-} , und Sr hin. Auch für Al, P und Ti wurden in Eluatn aus versiegelten Prüfkörpern höhere Werte beobachtet, als aus unversiegelten. Allerdings sind die Werte insgesamt gering. Auf eine Deutung soll deshalb verzichtet werden. Ein Vergleich der Daten für Si ergibt unterschiedliche Relationen für die verschiedenen WDVS, obwohl dieses Kation in größeren Mengen ausgewaschen wurde. Die Ursache für diese Beobachtung ist unklar.

Die von der LAWA festgelegten GFS-Werte werden nur für Co in DSLT-Eluatn (nach langem Wasserkontakt) überschritten ($10 - 20 \text{ µg/l}$, GFS: 2 µg/l). Für V lagen einzelne Analysenwerte im Bereich der GFS-Werte (GFS für V 4 µg/l). Allerdings liegen die Bestimmungsgrenzen des eingesetzten Analysenverfahrens wenig unterhalb dieser Werte. Demzufolge ist das eingesetzte Analysenverfahren nicht sensitiv genug, um tatsächliche Überschreitungen der GFS-Werte nachzuweisen. Bor wurde nur in einzelnen Eluatn von WDVS4 nachgewiesen. Dabei lagen die höchsten Werte zwischen $0,3$ und $0,6 \text{ mg/l}$ (GFS-Wert: $0,18 \text{ mg/l}$). Wegen der sporadischen Befunde ist eine eindeutige Aussage hier nicht möglich.

Die Beobachtungen aus den Vorversuchen werden in den Auslaugversuchen im Wesentlichen bestätigt. Es sind aber auch einige Verschiebungen der Relationen zwischen den verschiedenen Analyten zu

beobachten. Für Ca sind die kumulativen Emissionen im Vergleich zu den übrigen Analyten etwas höher als aus den Konzentrationen in den 24 h-Eluaten zu erwarten war. Für Cl⁻ sind die kumulativen Emissionen geringer als erwartet. In Eluaten vom DSLT mit versiegelten Prüfkörpern sowie aus dem Immersionstest wurde dieses Anion teilweise nicht beobachtet. Weitere Abweichungen gab es vor allem bei den Analyten, die nur in geringer Menge im Vorversuch detektiert wurden. Ni, V, Zn wurden im Vorversuch, aber nicht in allen Auslaugversuchen nachgewiesen. Cr, Ti, P, Sb und NO₂⁻ wurden in den Vorversuchen nicht festgestellt, traten aber in einigen Auslaugversuchen in sehr geringen Mengen auf. Die Auslaugung von B war in den Auslaugversuchen etwas geringer als aus dem Vorversuch zu erwarten wäre, wobei die Relation zwischen den Produkten übereinstimmt. Die Unterschiede zwischen Vorversuchen und vollständigen Versuchen kann unterschiedliche Ursachen haben: Die Konzentration in der ersten Fraktion weist in den Auslaugversuchen zum Teil größere Schwankungen auf als in späteren Fraktionen. Diese Unterschiede in den Replikaten gleichen sich in den kumulativen Kurven über den gesamten Auslaugversuch oft wieder aus. Bei niedrigen Konzentrationen, die im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen, ist die Messunsicherheit größer. Die Freisetzungskurven zeigen unterschiedliches Verhalten (Abbildungen A30-A42 Anhang): Schnelles Abklingen der Konzentration (SO₄²⁻, NO₃⁻, K, S, NO₂⁻, Br⁻, Cl⁻), verzögerte Freisetzung mit steigenden Konzentration nach längerer Kontaktzeit (Ca, Ba, Sr, Mg), verzögerte Freisetzung mit Konzentrationsmaximum in der 3. und 4. Fraktion mit anschließendem schnellem Abklingen (Na, Al), zum Teil bis Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze erreicht sind (Co, Si, B, V, P). Im Tauchtest sind nur SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca, Co, K, Na, S und Si nachweisbar, wobei bis auf Ca und Co ein schnelles Abklingen der Konzentrationen nachweisbar ist. Die verzögerte Freisetzung spiegelt sich auch im Maximum der Leitfähigkeit in Fraktion 4 und 5 wieder. Sie kann z.B. durch pH-Wertänderungen in den Eluaten hervorgerufen werden. Ohne Kenntnis der Spezies der Analyten kann das aber nicht nachvollzogen werden. Eine andere mögliche Ursache ist die Diffusion von unteren Schichten zur Oberfläche.

Aus den WDVS mit Deckanstrich (WDVS2-4) wurden etwas höhere Mengen an TOC freigesetzt als aus dem WDVS ohne Deckanstrich (WDVS1). Dipropylenglycolmonobutylether (DPnB) wird aus den vier WDVS-Systemen in größeren Mengen ausgewaschen. Unter Berücksichtigung des Kohlenstoffgehaltes des Moleküls (ca. 63 % in C₁₀H₂₂O₃) kann das Ergebnis in die freigesetzte Menge an Kohlenstoff umgerechnet werden. Danach beträgt der Anteil dieses Glycols am TOC in den DSLT-Eluaten 20 % für WDVS2-4 bzw. 24 % für WDVS1. Die übrigen quantifizierten Substanzen haben nur einen geringen Anteil an den insgesamt freigesetzten organischen Verbindungen und werden aus den vier untersuchten WDVS-Systemen in jeweils ähnlicher Menge freigesetzt. MIT und BIT zeigen eine schnelle Abnahme der Konzentrationen in den Eluaten und die kumulierten Freisetzungskurven nähern sich einem konstanten Wert. Für Texanol und DPnB wird das Maximum der freigesetzten Konzentration erst in Fraktion 4 oder 5 erreicht, gefolgt von einer schnellen Konzentrationsabnahme. (Abbildungen A43-A46 Anhang)

Tabelle 26: Kumulative Freisetzung von Anionen und Kationen aus den Wärmedämmverbundsystemen WDVS1-4 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte

Versiegelung	BW		WDVS1			WDVS2			WDVS3			WDVS4		
	DSLТ	IM	DSLТ		IM	DSLТ		IM	DSLТ		IM	DSLТ		IM
	ohne mg/m ²	ohne mg/m ²	ohne mg/m ²	mit mg/m ²	ohne mg/m ²	ohne mg/m ²	mit mg/m ²	ohne mg/m ²	ohne mg/m ²	mit mg/m ²	ohne mg/m ²	ohne mg/m ²	mit mg/m ²	ohne mg/m ²
Br ⁻	n.d.	n.d.	30*	28*	n.d.	42*	36*	32*	33*	28*	n.d.	28*	13**	n.d.
Cl ⁻	n.d.	n.d.	80*	61*	24*	101**	93*	54*	98*	97*	70**	83*	73*	n.d.
NO ₂ ⁻	n.d.	n.d.	8,4*	8,7	n.d.	69*	43*	20*	12	6,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NO ₃ ⁻	65	112	130*	131*	190*	209*	135*	165*	328*	131*	158**	135	101*	151*
SO ₄ ²⁻	118	228	1837	1468	664	1912	1510	1032	2095	1749	836	2047	1228	721
Al	32	93	54	74	97	50	43	97	97**	191	104	45	57	96
B	n.d.	n.d.	9,3**	n.d.	n.d.	4,2*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	40**	32**	15*
Ba	0,09	0,42	11	10**	0,52	6,4	4,7**	0,41	3,8	2,3**	0,44	2,06	0,82	0,36
Ca	26	81	1815	1368	232	1324	913	139	1270	857	175**	1115	837	219**
Co	0,05	n.d.	1,8	0,55**	0,38**	1,5	0,35**	0,47**	1,4	0,43**	0,28*	1,6	0,37**	0,45**
K	n.d.	124	185	143	125	510	2539	1243	309	122	169	169*	153	180
Mg	7	n.d.	91**	81**	n.d.	69**	59**	n.d.	65**	56**	n.d.	57**	56**	n.d.
Na	n.d.	20	3003	2742	813	3354	3273	1414	3092	3381	836	3251	3609	968
P	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	5,5**	7,2**	1,6	0,77**	1,8**	n.d.	0,23	1,0	n.d.
S	n.d.	2	1052	1001	312	1045	1082	533	1069	1226	428	979	1185	332
Si	n.d.	5	248	156	31	2429	3065	485	880**	354	46	545**	615	44
Sr	0,02	0,11	5,8	4,7	0,32	3,7	2,9	0,09	3,6	2,6	0,28	3,6	3,1	0,27
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	3,6	n.d.	n.d.	4,5	n.d.	n.d.	4,0	n.d.	7,4*	27*	n.d.
V	0,35	n.d.	0,40	0,52	n.d.	0,69	0,79*	n.d.	0,48	0,61	n.d.	0,38	0,50	n.d.

n.d.: nicht detektiert, fettgedruckte Werte: Konzentrationen in Eluaten unterscheiden sich von Blindwerten,

*Analyt war nur zu Beginn der Versuche in den Eluaten nachweisbar, **Analyt war unregelmäßig verteilt nur in einem Teil der Eluate nachweisbar

Tabelle 27: Kumulative Freisetzung verschiedener organischer Substanzen aus den Wärmedämmverbundsystemen WDVS1-4 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte.

Die Seitenflächen der Prüfkörper waren unversiegelt, nur für die TOC-Werte sind Vergleichsdaten zu Prüfkörpern mit versiegelten Seitenflächen erhoben worden.

	BW		WDVS1		WDVS2		WDVS3		WDVS 4	
	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²
TOC (unversiegelte Seitenflächen)	217	329	7997	1740	8246	3740	11177	2537	12082	1573
TOC (versiegelte Seitenflächen)			8323		11245		13247		13261	
BIT	0,05	0,44	35*	8,6	48*	20	43*	11	44*	20
MIT	n.d.	n.d.	40*	9,9	39*	17	45*	18	45*	18
DPnB	6,3	2,2	3069	462	2564	904	3562	516	3866	1219
Texanol	1,4	6,7	1,2	6,3	2,0	5,6	7,7	8,4	265	58

n.d.: nicht detektiert, fettgedruckte Werte: Konzentrationen in Eluaten unterscheiden sich von Blindwerten,

*Analyt war nur zu Beginn der Versuche in den Eluaten nachweisbar

4.2.3.2 Auslaugversuche mit WDV12-15

Der pH-Wert liegt bei allen vier WDV-Systemen im alkalischen Bereich (Abbildung 10, Abbildung 11, Abbildungen A47-A52 Anhang): Er startet bei einem Wert von ca. pH 10 und liegt am Testende zwischen ca. pH 9 für den DSLT und bei pH 8 für den Tauchversuch. Die End-pH-Werte der Eluate vom WDV15 liegen mit pH 8 für den DSLT und pH 7 Tauchtest niedriger. Die Leitfähigkeit im DSLT-Test startet zwischen 200 und 300 mS/cm und steigt bis zu einem Maximum in der Fraktion 3 bis 5 und erreicht dann einen gleichbleibenden Wert, der mindestens der Leitfähigkeit am Anfang entspricht. Die Leitfähigkeiten der Eluate vom WDV13 liegen sowohl im DSLT als auch im Tauchtest deutlich über denen der anderen Systeme. Im Tauchtest wird für alle Systeme eine schnelle Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet, die zum Testende im Bereich der Blindwerte liegt. Die TOC-Freisetzung zeigt für den Tauchtest ebenfalls ein schnelles Abklingen und mit Startwerten von 40-80 mg/L deutlich niedrigere Startkonzentrationen als im DSLT. Die TOC-Freisetzung im DSLT zeigt keinen so klaren Trend, zeigt aber nach anfänglicher Abnahme eine Zunahme mit steigender Kontaktzeit.

In Tabelle 28 und Tabelle 29 sind die Ergebnisse der Auslaugtests für die WDV12-15 dargestellt. Die Freisetzung von Substanzen wird für diese Produktserie von Na und K dominiert (z.T. $>1000 \text{ mg/m}^2$ im DSLT) sowie von Ca aus WDV12 und 13 ($>1000 \text{ mg/m}^2$). Hohe Werte wurden auch für Si aus WDV13 mit Silikatfarbe als Deckanstrich beobachtet (ca. 7700 mg/m^2). Auslaugungen in der Größenordnung von ca. $100 - 1000 \text{ mg/m}^2$ im DSLT wurden für Ca (aus WDV14 und 15), SO_4^{2-} , Cl, Al und S bestimmt. Aus dem Verhältnis der Werte für SO_4^{2-} und S ergibt sich, dass ca. 25 bis 60 % des ausgewaschenen Schwefels aus Sulfat stammen. Von Ba aus WDV12 und Sr wurden $10 - 100 \text{ mg/m}^2$ ausgewaschen. Für NO_2^- , Ba, Br⁻ (nur aus WDV14) und P (nur aus WDV13 und 14) wurden im DSLT Freisetzungen bis ca. 10 mg/m^2 beobachtet. Sehr geringe Freisetzungen ($< 1 \text{ mg/m}^2$) wurden für As, Cr, V, Co, Pb (nur WDV13) bestimmt. Die Ergebnisse für NO_3^- , Mg und Cu liegen im Bereich der jeweiligen Blindwerte und können daher auch anderen Quellen zugeordnet werden. PO_4^{3-} , Cd, Hg, Mn, Mo, Ni, Sn, Zn, Fe, Se, B, Tl und Ti wurden in keinem Eluat nachgewiesen. Die GFS wurden für Ba aus WDV12 in Fraktion 7 und 8 und für Pb aus WDV12 in Fraktion 4 geringfügig überschritten. Für V wurden die Werte in den ersten beiden Fraktionen des DSLT und in der ersten Probe des Tauchtests für alle vier WDV überschritten. Wie für die WDV1-4 ist auch für diese Produktserie die kumulative Freisetzung im DSLT höher als im Immersionstest. Auch für diese Versuchsserie gilt, dass die Vorversuche mit 24 h Wasserkontakt gut anzeigen, welche Ionen in großer Menge auslaugbar sind. As wurde nicht in allen Vorversuchen beobachtet, aber in fast allen Auslaugversuchen gefunden. Die Freisetzung von Al war in den Auslaugversuchen etwas höher als aus dem Vorversuch erwartet wurde. Br⁻ wurde in den Vorversuchen nicht nachgewiesen, aber im DSLT mit WDV14 in geringer Menge beobachtet. Im Vorversuch wurden in den Eluaten aus dem dazugehörigen EPS und WDV13 geringe Mengen an Cd gefunden, das in den späteren Auslaugversuchen nicht nachgewiesen wurde. Innerhalb der beiden Produktserien WDV1-4 und WDV12-15 gibt es zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Produkten. Im Trend werden aus den Produkten der Serie WDV12-15 deutlich höhere Mengen an Na und K sowie etwas höhere Mengen an Cl, Sr, Al und Si freigesetzt als aus Produkten der Serie WDV1-4. Umgekehrt wurden für SO_4^{2-} und S sowie NO_3^- und Br⁻ höhere Freisetzungen aus den WDV1-4 als aus den WDV12-15 festgestellt. Substanzen, die nur in sehr geringen Mengen freigesetzt wurden, werden hier nicht verglichen.

Die TOC-Freisetzung ist mit bis zu 30.000 mg/m^2 im Vergleich zu anderen im Projekt untersuchten Bauprodukten hoch. Die quantifizierten Substanzen erklären diese hohen Werte nur zu einem kleinen Anteil. Die Freisetzung im Immersionstest ist im Allgemeinen niedriger als im DSLT. Eine Ausnahme bildet BIT im WDV12 mit nahezu identischen Freisetzungen in beiden Tests. Das könnte zum einen an einer geringen Stabilität in Wasser liegen, die zu einem Abbau in den späteren DSLT-Fractionen führt, oder auch daran, dass der BIT-Vorrat im Material erschöpft ist. BIT und MIT zeigen bis auf WDV12 mit einem Maximum in der vierten Fraktion abnehmende Konzentrationen im Verlauf des DSLT. Butyldiglycol zeigt für WDV14 und 15 und DPnB für alle Proben eine verzögerte Freisetzung. Dies ist auch im Tauchtest für die beiden Analyten zu beobachten, wogegen die Freisetzung von MIT und BIT durch eine schnelle Konzentrationsabnahme gekennzeichnet ist.

Abbildung 10: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für WDVS12 im Vergleich zum Blindwert im DSLT

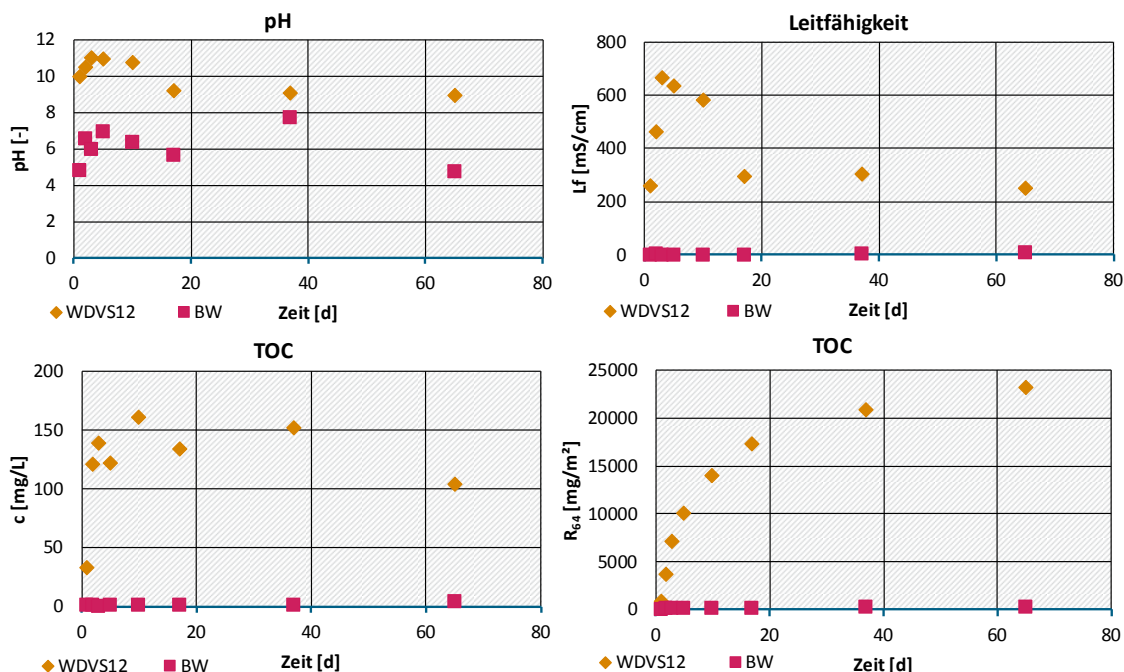


Abbildung 11: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit WDVS12 im Vergleich zum Blindwert im intermittierenden Tauchtest

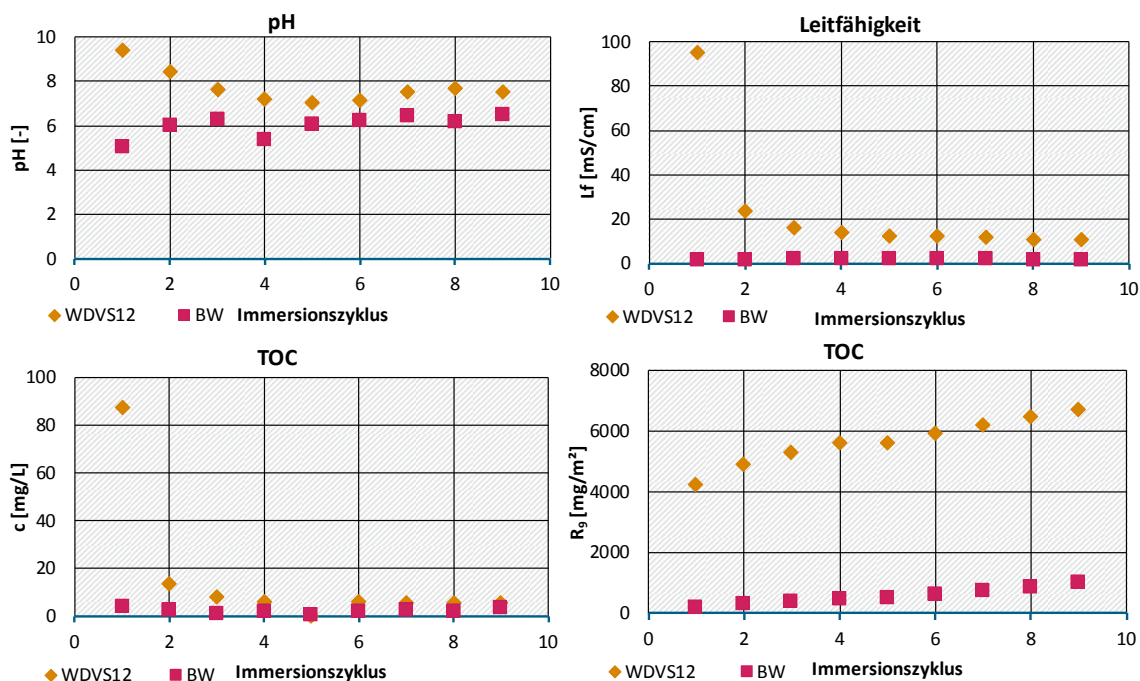


Tabelle 28: Kumulative Freisetzung von Anionen und Kationen aus den Wärmedämmverbundsystemen WDVS12-15 nach 64 d (DSLТ) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte (Versuchsansatz ohne Prüfkörper).

Die Schnittkanten der WDVS wurden vor dem Versuch versiegelt.

	BW		WDVS 12		WDVS 13		WDVS 14		WDVS 15	
	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²	DSLТ mg/m ²	IM mg/m ²
Cl ⁻	n.d.	n.d.	252	n.d.	234	39,4*	262	33,4*	246	46,6*
SO ₄ ²⁻	99,5	196	383*	360*	556*	421*	665*	466*	648*	621*
As	n.d.	n.d.	0,17	0,13	0,42*	0,36*	0,17	0,16	0,09	n.d.
Al	17,1	8,45	234	9,13	88,8	8,51	143	8,7	664	13,1
Ba	0,09	0,05	28,4	0,41*	9,17**	0,11	2,3**	0,06	6,48**	0,04
Ca	16,7	69,7	1155	204	1051	114	333	49,2	493	171
Co	0,04	0,03	0,46**	0,17	0,06	0,06	0,12	0,09	0,24	0,06
K	n.d.	n.d.	2810	510	19749	10537	3649	310	3282	479
Na	4,52	20,3	12083	1611	15848	2284	18213	1445	17052	1977
P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,00*	1,66*	1,39*	n.d.	n.d.	n.d.
S	n.d.	n.d.	542	241*	568**	227*	668**	219*	706	358*
Si	3,55	0,63	754**	46,3*	7726**	2618*	827**	24,4*	469**	18,7*
Sr	0,12	0,07	46,9	0,71	29,8	0,29**	15,3	0,16**	17,7	0,68
V	0,08	0,05	0,87*	0,44*	0,94*	0,59*	0,99*	0,31*	0,98*	0,25*

n.d.: nicht detektiert, fettgedruckte Werte: Konzentrationen in Eluaten unterscheiden sich von Blindwerten,

*Analyt war nur zu Beginn der Versuche in den Eluaten nachweisbar, **Analyt war unregelmäßig verteilt nur in einem Teil der Eluate nachweisbar

Da die pH-Werte der Eluate aus WDVS im alkalischen Bereich lagen, wurde zusätzlich zu dem Blindversuch bei neutralem pH ein weiterer Blindversuch mit alkalisch eingestelltem Eluenten durchgeführt. Dieser Test sollte anzeigen, ob der hohe pH-Wert während der Auslaugphasen erhöhte Blindwerte aus den Auslauggefäßen verursachen kann. Das wurde nicht beobachtet (Daten sind in der Tabelle nicht gezeigt).

Tabelle 29: Kumulative Freisetzung verschiedener organischer Substanzen aus den Wärmedämmverbundsystemen WDVS12-15 im DSLT bzw. Immersionstest (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte (Versuchsansatz ohne Prüfkörper).

Die Seitenflächen der Prüfkörper waren unversiegelt, nur für die TOC-Werte sind Vergleichsdaten zu Prüfkörpern mit versiegelten Seitenflächen erhoben worden. Im DSLT sind nur die Fraktionen 3 bis 8 analysiert worden (entspricht Versuchszeitraum ab 1 d bis 64 d), im Tauchtest nur die Fraktionen 2 bis 9. Es ist davon auszugehen, dass die Gesamtwerte etwas höher liegen als die angegebenen Tabellenwerte.

	BW		WDVS12		WDVS13		WDVS14		WDVS 15	
	DSLT	IM	DSLT	IM	DSLT	IM	DSLT	IM	DSLT	IM
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
TOC	274	1033	23188	6712	26299	4901	27567	4125	30348	5573
BIT	n.d.	n.d.	43,1	43,9	93,8	23,5	113,7	38,8	99,7	35,9
MIT	n.d.	0,34	5,53	3,23	12,4	2,34	18,1	3,52	8,51	2,29
Butyldiglycol	0,56	0,003	3,15	0,35	4,42	0,93	163	7,57	215	12,4
DPnB	2,65	0,69	83,0	5,38	148	7,60	1714	44,1	98,2	3,18

n.d.: nicht detektiert, fettgedruckte Werte unterscheiden sich vom Blindwert

Da die pH-Werte der Eluate aus WDVS im alkalischen Bereich lagen, wurde zusätzlich zu dem Blindversuch bei neutralem pH ein weiterer Blindversuch mit alkalisch eingestelltem Eluenten durchgeführt. Dieser Test sollte anzeigen, ob der hohe pH-Wert während der Auslaugphasen erhöhte Blindwerte aus den Auslauggefäßen verursachen kann. Das wurde nicht beobachtet (Daten sind in der Tabelle nicht gezeigt).

4.3 Versuche mit Dachziegeln

4.3.1 Vorversuche

Vorversuche mit 24 h Wasserkontakt wurden mit den vier verschiedenen Ziegeln Z7-10 durchgeführt, die fabrikneu zur Verfügung standen. Dabei wurde die Auslaugbarkeit der Substanzen aus Prüfkörpern mit unversiegelten und versiegelten Schnittflächen verglichen. Die Ergebnisse zu anorganischen Substanzen sind in Tabelle 30 zusammengestellt.

Aus dem Betondachstein Z7 wurden vor allem Ca, K, Na, SO_4^{2-} und Si ausgewaschen (Konzentrationen > 2 mg/L). Bei den Tondachziegeln lagen die Konzentrationen dieser Analyten deutlich niedriger. Auffallend ist, dass aus dem glasierten Tonziegel Z10 höhere Mengen an Cu und Mn ausgewaschen wurden als aus den übrigen Tonziegeln. Für die meisten Analyten lagen die Eluat-Konzentrationen für die unversiegelten Prüfkörper deutlich über denen der versiegelten. Für die in größerer Menge freigesetzten Analyten trifft das ausnahmslos zu. Das bedeutet, dass die offen gelassenen Schnittflächen wesentlich zur Auslaugung beigetragen haben und aus der Oberflächenbeschichtung keine zusätzlichen Elemente in großer Menge freigesetzt wurden.

Tabelle 30: Anionen- und Kationenkonzentrationen in Eluaten aus Vorversuchen mit 24 h Wasserkontakt mit den Dachziegeln Z7-10.

Die seitlichen Schnittflächen der Prüfkörper waren unversiegelt bzw. versiegelt

	BW ₁ mg/L	Z7 mg/L	Z7V mg/L	Z8 mg/L	Z8V mg/L	Z9 mg/L	Z9V mg/L	Z10 mg/L	Z10V mg/L
Cl ⁻	n.d.	0,97	n.d.	0,50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SO ₄ ²⁻	0,51	3,71	1,09	1,31	0,53	2,21	0,53	0,54	0,63
Al	0,17	0,48	0,27	0,17	0,18	0,17	0,16	0,16	0,16
As	0,003	0,003	0,003	0,01	0,004	0,01	0,001	0,002	0,004
Ba	0,001	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,003	0,017	0,02
Ca	0,03	23,0	3,59	1,92	0,71	1,27	0,25	0,52	0,48
Cr	n.d.	0,002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	0,0008	0,00091	0,00082	0,00078	0,00074	0,00077	0,00058	0,0019	0,00087
Cu	n.d.	0,011	0,013	0,010	0,005	0,006	n.d.	0,11	0,029
K	n.d.	8,77	3,75	0,43	0,53	0,39	n.d.	n.d.	0,47
Mg	n.d.	0,08	n.d.	0,13	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.
Mn	0,0003	0,0005	0,0006	0,0022	0,0011	0,0009	0,0006	0,0109	0,0065
Mo	n.d.	0,0023	0,0023	0,0029	0,0018	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	n.d.	4,10	2,18	0,66	0,38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sb	n.d.	n.d.	n.d.	0,0038	0,0033	n.d.	0,0030	n.d.	0,0039
Si	0,015	2,95	0,73	0,26	0,16	0,12	0,040	0,071	0,102
Sr	n.d.	0,070	0,012	0,009	0,003	0,004	0,001	0,034	0,020
V	0,0014	0,0030	0,0021	0,030	0,070	0,0032	0,0017	0,0023	0,0022
Zn	0,0025	0,0030	0,0041	0,033	0,041	0,018	0,010	0,087	0,066

n.d. nicht detektiert

Für Cu aus dem Tonziegel Z10 und V aus dem Tonziegel Z8 lagen die gemessenen Konzentrationen in den Eluaten oberhalb der GFS-Werte der LAWA. Für Zn aus Z10 und Cu aus den übrigen Dachziegeln lagen die gemessenen Konzentrationen im Bereich der GFS-Werte (GFS Cu: 0,0054 mg/L; V: 0,004 mg/L, Zn: 0,06 mg/L). Insgesamt waren die Konzentrationen der meisten Elemente in den Eluaten gering und lagen oft sehr nah bei den Konzentrationen der Blindwertproben. Die Konzentrationen der übrigen Analyten lagen in allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze und sind daher nicht in der Tabelle aufgeführt.

Qualitative GC-MS-Analysen wurden für Extrakte aus den Eluaten von Z7 und Z10 durchgeführt. Im Chromatogramm für den Betondachstein Z7 werden einige größeren Peaks beobachtet, bei denen es sich um niedermolekulare Glycolverbindungen und Polyglycole handelt. Außerdem wurde der biozide Wirkstoff Terbutryn nachgewiesen. Weitere Signale, die als Siloxane und Phthalate identifiziert wurden, werden in gleicher Größenordnung auch im Blindwert beobachtet und deshalb anderen Quellen aus der Probenaufarbeitung und Analyse zugeordnet (z.B. Gummidichtungen, GC-Säule). Das Chromatogramm für Z10 unterscheidet sich kaum vom Blindwert (Abbildung A92 Anhang).

4.3.2 Auslaugversuche

Alle Auslaugversuche mit Dachziegeln wurden mit Prüfkörpern durchgeführt, bei denen die seitlichen Schnittflächen versiegelt waren. Die pH-Werte der Eluate weichen nur wenig von denen der Blindwertproben ab, und die Leitfähigkeitswerte sind niedrig. Bei DSLT-Eluaten aus Z7 liegen die Maximalwerte bei 150 mS/cm und bei den Tonziegeln sind alle Werte < 60 mS/cm. Bei den Eluaten aus dem Tauchtest liegen die Leitfähigkeitswerte im Bereich der Blindwerte. Aus allen Dachziegeln wurden nur sehr geringe TOC-Mengen freigesetzt, wobei die ausgewaschenen TOC-Mengen für den beschichteten Betondachstein etwas höher waren als für die Tonziegel (siehe Tabelle 31). Wegen der insgesamt geringen Gehalte organischer Substanzen in den Eluaten wurden mit Ausnahme von Terbutryn aus dem Betondachstein keine organischen Substanzen quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 und Abbildung 13 sowie im Anhang (Abbildungen A79-A84) dargestellt.

4.3.2.1 Anorganische Komponenten

Wie im Vorversuch wurden aus dem Betondachstein Z7 in den Auslaugversuchen im Vergleich zu den übrigen Analyten hohe Mengen an Ca, K, Na und SO_4^{2-} ausgewaschen. In den Auslaugversuchen sind dagegen für Z7 nur die Werte für Ca, K und Na deutlich höher als für die Tonziegel. Die aus dem glasierten Tonziegel Z10 ausgewaschenen Mengen an SO_4^{2-} , Ca und Na sind in den Auslaugversuchen höher als aus dem Vorversuch zu erwarten war. Die Auslaugung von Cu und Mn ist wie im Vorversuch am höchsten aus Z10. Cl^- wurde in den Vorversuchen nicht detektiert, trat in Eluaten vom Tonziegel Z8 nach längerer Standzeit im DSLT aber deutlich auf. Auffallend ist, dass im DSLT einige Analyten erst in den späteren Auslaugetappen mit langen Standzeiten nachweisbar waren. Das betrifft Al, Cl, S, Sr SO_4^{2-} und V. Für V aus dem Tonziegel Z8 wurden in den Eluaten maximal 0,2 mg/L gemessen, und für Cu aus Z10 maximal 0,5 mg/L. Damit wurden wie im Vorversuch mit 24 h Wasserkontakt die jeweiligen GFS-Werte der LAWA überschritten. Die höheren Konzentrationen erklären sich aus der deutlich längeren Standzeit im DSLT. In allen Eluaten der DSLT-Versuche lagen die Konzentrationen der übrigen Analyten unterhalb der Bestimmungsgrenze. Nicht alle Analyten, die im DSLT feststellbar waren, wurden auch im Immersionstest gefunden. Im Immersionstest nicht nachweisbar waren - mit Ausnahme von SO_4^{2-} - die Analyten, die erst im späteren Verlauf des DSLT gefunden wurden, sowie Mn und Sr, die im DSLT nur in sehr geringer Menge ausgewaschen wurden. Üblicherweise stimmen die freigesetzten Mengen in den Parallelversuchen in der jeweiligen Größenordnung gut überein.

Abbildung 12: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für den Dachziegel Z8 im Vergleich zum Blindwert im DSLT

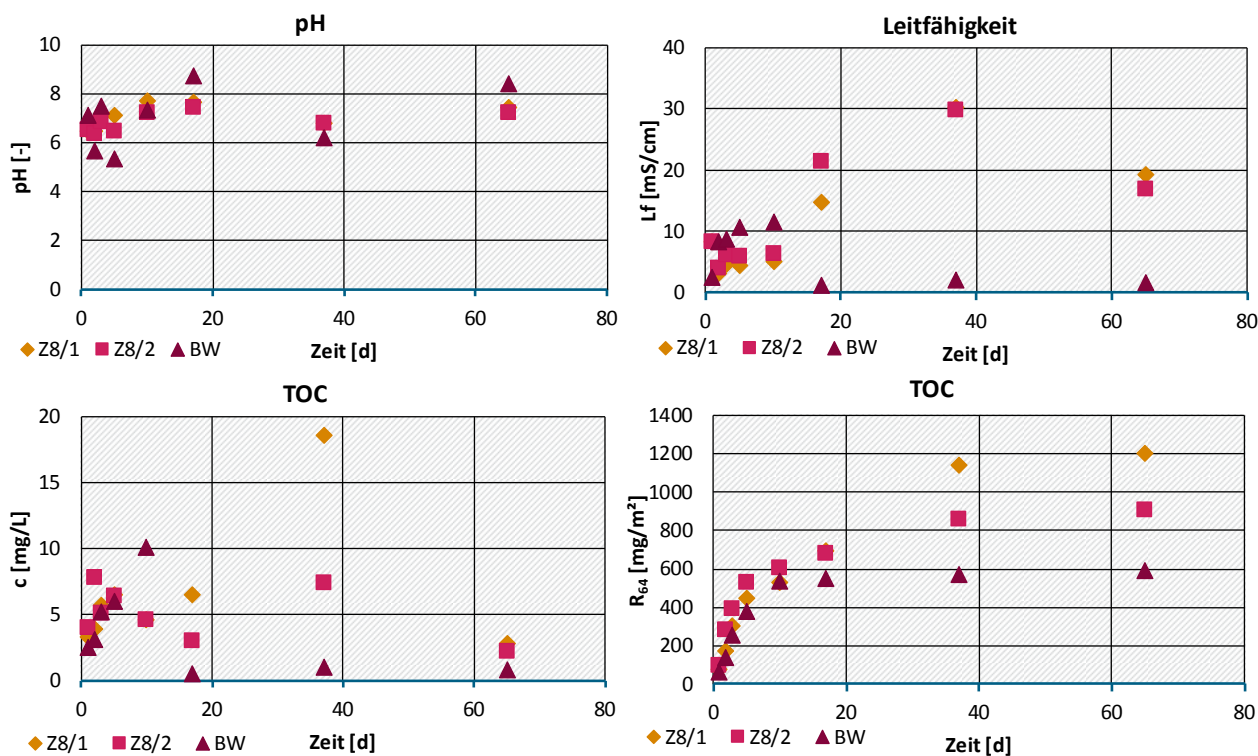
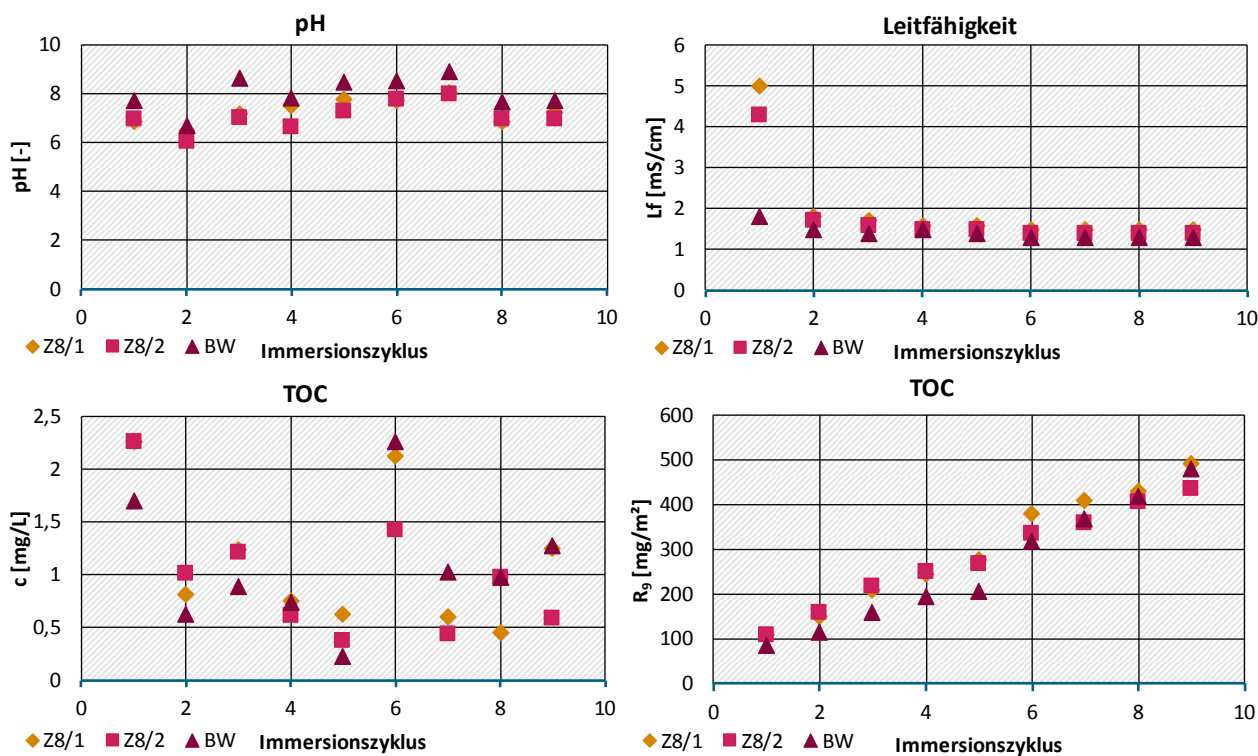


Abbildung 13: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit dem Dachziegel Z8 im Vergleich zum Blindwert im intermittierenden Tauchtest



Ausgewählte Emissionsverläufe sind im Anhang dargestellt (Abbildungen A85-A91). Während Ca, K und Na insbesondere aus dem Betondachstein Z7 und Cu aus dem glasierten Tonziegel Z10 vermutlich durch diffusionskontrollierte Prozesse freigesetzt werden, wurden für die übrigen Analyten eher untypische Freisetzungsverläufe beobachtet. Insbesondere wurden verschiedene Analyten (Cl⁻, SO₄²⁻, S, Al, Mn, V) erst in den späten Auslaugetappen des DSLT bei langem Wasserkontakt nachgewiesen.

Tabelle 31: Kumulative Freisetzung von TOC, Anionen und Kationen aus den Dachziegeln Z7-10 nach 64 d (DSLIT) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte

	BW ₁	BW ₂	Z7		Z8		Z9		Z10	
	DSLIT	IM	DSLIT	IM	DSLIT	IM	DSLIT	IM	DSLIT	IM
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
TOC	588	480	3577	1094	1055	462	844	458	1013	831
Cl ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	30,3**	101**	n.d.	n.d.	n.d.	12,6**	n.d.
SO ₄ ²⁻	68,5	126	85,7**	171	187**	147	177**	175	364**	196
Al	10,6	n.d.	31,8**	n.d.	8,15**	n.d.	11,8**	n.d.	11,9**	n.d.
Ca	5,39	13,3	725	226	61,9	57,8*	35,5	25*	114	16,6
Cu	0,61	0,73	1,24	2,10**	0,59	2,45**	0,72	2,60**	39,4	5,6
K	n.d.	n.d.	1051	18,4**	50,6**	n.d.	n.d.	16,9**	n.d.	n.d.
Mn	0,01	0,02	0,004**	0,16	0,27**	0,15**	0,01	0,13**	1,36	0,13**
Na	6,36	58,8	374	101	122	134	18,2**	38,6	25,6**	16,5
S	n.d.	n.d.	4,55**	n.d.	34,1**	n.d.	29,3**	n.d.	117**	n.d.
Sr	0,12	0,10	2,63	0,51**	0,53	0,31**	0,31	0,24**	11,2	0,71**
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,86**	n.d.	0,01	n.d.	0,11	n.d.
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,72	n.d.

n.d. nicht detektiert, fettgedruckte Werte: Konzentrationen in Eluaten unterscheiden sich von Blindwerten,

*Analyt war nur zu Beginn der Versuche in den Eluaten nachweisbar, **Analyt war unregelmäßig verteilt nur in einem Teil der Eluate nachweisbar

4.3.2.2 Terbutryn aus einem Betondachstein

Die Auslaugbarkeit von Terbutryn aus dem Betondachstein Z7 wurde im DSLIT und im intermittierenden Tauchtest in Anlehnung an EN 16105 untersucht. Der Immersionstest wurde in zwei Varianten durchgeführt. Zwischen den Tauchereignissen wurden die Prüfkörper entweder bei Raumtemperatur oder bei 60 °C im Trockenschrank gelagert.

Für die zugeschnittenen Betondachsteine Z7 wurden Terbutrynmengen von 62 bzw. 93 mg/m² bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass beim kurzzeitigen Besprühen der Ziegel beim Zuschnitt bereits eine unkontrollierte Terbutrynmenge von der Oberfläche abgewaschen worden sein kann. Die Freisetzung von Terbutryn wurde sowohl im DSLIT als auch im Immersionstest bestimmt. Die Auslaugverläufe von Terbutryn aus Z7 sind in Abbildung 14 für die Immersionstests und in Abbildung 15 für den DSLIT gezeigt. Mit Ausnahme der beiden Parallelversuche im Immersionstest bei Raumtemperatur liegen die Ergebnisse für die einzelnen Eluate sehr nah beieinander. Größere Unterschiede wurden nur in den ersten Tauchzyklen beobachtet.

Wenn die Prüfkörper in den Trockenphasen bei 60 °C im Trockenschrank gelagert wurden, waren die Terbutryn-Emissionen während der einzelnen Tauchzyklen höher als bei Versuchen, die komplett bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Im Unterschied dazu waren die TOC-Emissionen deutlich geringer, wenn der Prüfkörper während der Trockenphasen erwärmt wurde. Das spricht dafür, dass ein hoher Anteil des TOC aus leicht flüchtigen Substanzen besteht. Die Prüfkörper für die Immersionstests

mit unterschiedlichen Temperaturen während der Trockenphasen stammen von unterschiedlichen Betondachsteinen derselben Fabrikation. Unterschiede in den Emissionen während der ersten Tauchzyklen - in denen vor allem leicht verfügbares Terbutryn von der Oberfläche abgewaschen wird - können auf unterschiedlichen Wirkstoffmengen auf den beiden Betondachsteinen beruhen. Unterschiede in den späteren Tauchzyklen werden dagegen auf unterschiedlich schnelle Diffusionsprozesse bei den unterschiedlichen Temperaturen während der Trockenphasen zurückgeführt (siehe auch Erläuterungen im folgenden Absatz). Insgesamt werden im Immersionstest ca. 1,8 bis 3,5 mg/m² Terbutryn ausgewaschen, im DSLT sind es ca. 23 mg/m².

Die doppelt-logarithmische Darstellung der Daten in Abbildung 16 gibt Hinweise auf die Prozesse, die den Auslaugverlauf kontrollieren. In dieser Darstellung verlaufen zeitproportionale Lösungsprozesse parallel zu einer Geraden mit dem Anstieg 1, während zur Wurzel aus der Zeit proportionale Diffusionsprozesse parallel zu einer Geraden mit dem Anstieg 0,5 verlaufen [*zur Erläuterung: Wurzel aus t entspricht $t^{0,5}$ und wird logarithmiert zu $0,5 \cdot t$*]. Im Immersionstest verlaufen die Daten anfangs parallel zu der Kontrolllinie, die zeitproportionale Prozesse, d.h. Lösen des Terbutryns an der Oberfläche der Prüfkörper anzeigt. Bei den späteren Tauchzyklen verlaufen die Daten parallel zu der Linie, die anzeigt, dass der Auslaugprozess durch Diffusion von Terbutryn aus tieferen Materialschichten zur Oberfläche kontrolliert wird. Für die Prüfkörper, die bei höherer Temperatur abgetrocknet sind, ist das bereits nach dem dritten Tauchzyklus der Fall, im Versuch bei Raumtemperatur nach dem vierten Tauchzyklus. Im DSLT wird die Auslaugung über einen langen Zeitraum durch Diffusion kontrolliert. Der etwas steilere Verlauf zu Beginn ist sicher auch hier noch durch Abwaschen des Terbutryns von der Oberfläche verursacht, während die Auslaugung nach ca. 16 Tagen Tauchdauer verzögert wird. Dieser Effekt kann durch Verarmung des Terbutryns im Material, aber auch durch langsame Freisetzung des Wirkstoffs aus der Matrix verursacht sein.

Abbildung 14: Konzentrationsverläufe (links) und kumulative Auslaugung (rechts) von Terbutryn aus dem Betondachstein Z7 in Auslaugversuchen in Anlehnung an EN 16105 (Immersionstest) bei Raumtemperatur sowie mit Trockenphasen bei 60 °C.

In den Blindproben wurde kein Terbutryn festgestellt (nicht dargestellt), Fehlerindikatoren zeigen den unteren und oberen Messwert an (n = 2).

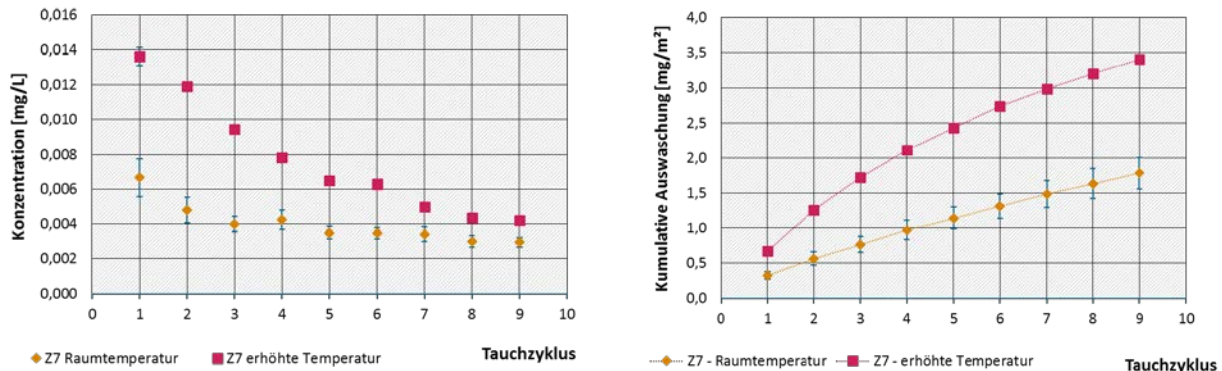


Abbildung 15: Konzentrationsverläufe (links) und kumulative Auslaugung (rechts) von Terbutryn aus dem Betondachstein Z7 im DSLT bei Raumtemperatur.

In den Blindproben wurde kein Terbutryn festgestellt (nicht dargestellt), Fehlerindikatoren zeigen den unteren und oberen Messwert an (n = 2).

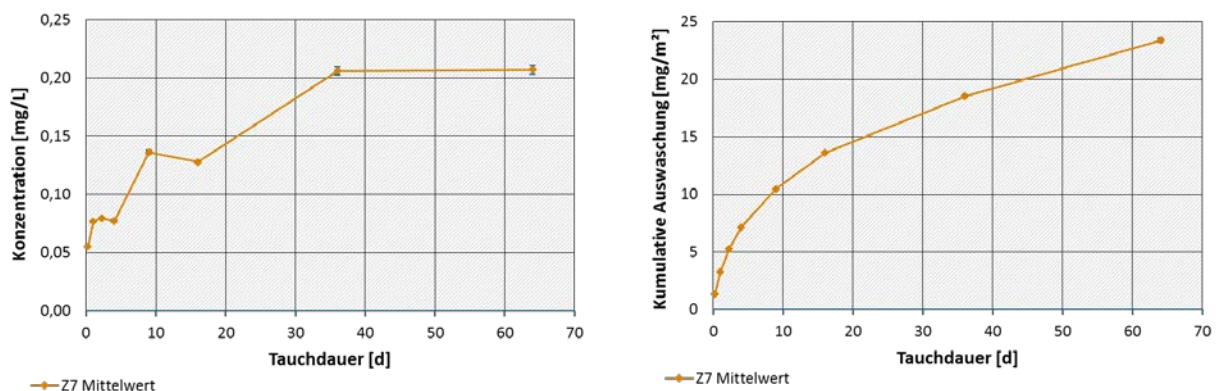
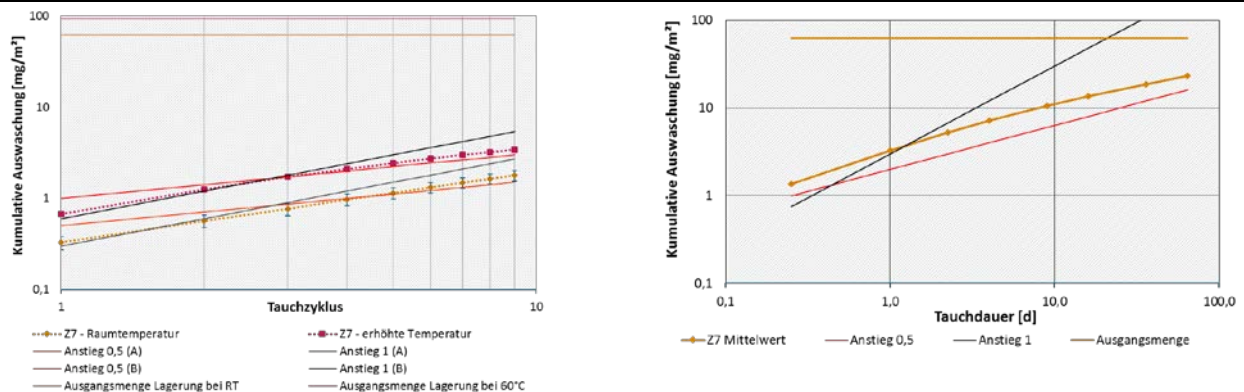


Abbildung 16: Doppelt-logarithmische Darstellung von Emissionsverläufen für Terbutryn aus einem Betondachstein im Immersionstest (links) und DSLT (rechts).

Geraden mit dem Anstieg 0,5 zeigen diffusionskontrollierte Prozesse an, Geraden mit dem Anstieg 1 weisen auf Lösen des Wirkstoffs von der Oberfläche hin.



4.4 Versuche mit Dachfolien

4.4.1 Vorversuche

Die Ergebnisse für anorganische Analyten sind in Tabelle 32 dargestellt. Insgesamt werden nur wenige Ionen, und diese in geringer Menge ausgewaschen. In den Eluaten aus DF3, DF4 und DF5 wurde Ca nachgewiesen, und in den Eluaten aus DF3, DF4, DF5 und DF6 eine geringe Menge Sr. Die Zn-Werte für die EPDM-Dachfolien DF5 und DF7 liegen oberhalb des GFS-Werts der LAWA (0,06 mg/L). Häufig liegen die Analysenwerte für die Eluate im Bereich der Blindwerte bzw. darunter (nicht in der Tabelle aufgeführt).

Tabelle 32: Anionen- und Kationenkonzentrationen in Eluaten aus Vorversuchen mit 24 h Wasserkontakt mit den Dachfolien DF1-7.

Zur Bestimmung der Blindwerte wurden Versuchsansätze ohne Prüfkörper verwendet.

	BW ₁ mg/L	DF1 mg/L	DF2 mg/L	DF3 mg/L	DF4 mg/L	DF5 mg/L	DF6 mg/L	DF7 mg/L
NO ³⁻	0,50	0,37	0,38	0,36	0,41	0,77	0,55	0,72
Ba	0,01	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	0,007	0,006
Ca	n.d.	0,55	n.d.	1,25	3,14	3,06	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0010	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	0,0011	0,0007	n.d.	0,0039	0,0063	0,0066	0,0066	n.d.
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,28	n.d.	0,18

n.d. nicht detektiert

Tabelle 33: Übersicht zu den in Dachfolien identifizierten Substanzen

Substanz	Retentionszeit min	DF1	DF2	DF3	DF4	DF5	DF6	DF7
2-Phenyl-2-propanol ^{1,2}	5,7			x				
Butyldiglycol ¹	6,7			x	x		x*	x*
Neodecansäure	7,3			x				
2-tert-Butylphenol ^{1,2}	7,3							x
2,4-Di-tert-butylphenol ^{1,2}	9,8	x	x	x	x		x (9,9)	x
Butylhydroxytoluol ^{1,2}	9,9				x	x	x	
Cyclododecanon ¹	9,9							x
4-tert-Octylphenol ^{1,2}	11,3							x
2-Methyl-4-tert-octylphenol ^{1,2}	12,1							x
Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Metilox) ¹	18,7		x		x	x	x	
Diisodecylphthalat (DIDP)	34	x		x			x	
Benzothiazol-Derivate						x		

¹ Identität anhand von Massenspektren und Retentionszeit im GC-MS bestätigt, ² Identität anhand der Retentionszeit in der HPLC bestätigt, *Substanz wurde im Vorversuch nicht angezeigt, aber in Auslaugversuchen in geringer Menge gefunden

Die GC-MS-Chromatogramme der aufgearbeiteten Extrakte sind im Anhang dargestellt (Abbildungen A 104-A107). Zu den vorläufig identifizierten organischen Verbindungen gehören Butyldiglycol, Diisodecylphthalat, 2-Phenyl-2-propanol, Butylhydroxytoluen, verschiedene Phenole, Neodecansäure, Cyclododecanon, und Metilox, die bis auf die ersten 3 Substanzen mit H-Sätzen zu Umweltgefahren gekennzeichnet sind (Tabelle 33 und Tabelle A8 im Anhang.). Bei den meisten größeren Peaks, die mit Hilfe einer Bibliothekssuche zugeordnet werden konnten, handelt es sich um Siloxane und Phthalate, für die ein Vergleich mit den Blindwertproben zeigt, dass sie aus anderen Quellen aus der Probenaufarbeitung und Analyse stammen (z.B. Gummidichtungen, GC-Säule).

Mit der Dachfolie DF2 wurden orientierende Versuche mittels Thermodesorption durchgeführt (R. Becker BAM 1.2). Mit diesem Verfahren wurden Alkane, Aldehyde, langkettige Fettsäuren und phenolische Antioxidantien als Bestandteile der Folie identifiziert. Wie in den Eluaten waren auch für das Ausgangsmaterial 2,4-Di-tert-butylphenol und Metilox nachweisbar.

4.4.2 Auslaugversuche mit DF3, DF6 und DF7

DSLTL und Immersionstests wurden mit den Dachfolien DF3, DF6 und DF7 durchgeführt, die unterschiedliche Polymere repräsentieren. Bei den Immersionstests wurde ein Teil der Prüfkörper zwischen den Tauchphasen bei Raumtemperatur und ein Teil im Trockenschrank bei 60 °C gelagert.

Gegenüber den Blindwerten sind die pH-Werte der Eluate nur minimal verändert. Die Leitfähigkeit ist in den Eluaten nur wenig erhöht. Die Maximalwerte liegen im DSLTL bei ca. 5 mS/cm für DF3, ca. 10 mS/cm für DF6 und ca. 2 mS/cm für DF7. Die ausgewaschenen TOC-Mengen sind mit ca. 1 g/m² am höchsten für DF3. Für DF6 und DF7 liegen die Werte bei ca. 250 bzw. 140 mg/m². In den Immersionstests liegen die Leitfähigkeits- und TOC-Werte darunter (siehe Abbildung 17 und Abbildung 18 sowie im Anhang, Abbildungen A93-A96).

Aus der Dachfolie DF3 wurden geringe Mengen Barium ausgewaschen, obwohl sich der Wert für Ba im Vorversuch kaum vom Blindwert unterschied. Im Immersionstest war die Freisetzung von Ba etwas höher, wenn die Proben zwischen den Tauchphasen nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 60 °C gelagert waren. Das kann dadurch bedingt sein, dass Diffusion bei der höheren Temperatur gefördert war. Für DF6 lagen die anorganischen Analyten im Bereich des Blindwertes. Aus DF7 wurden B und Zn ausgewaschen, wobei die Zn-Konzentrationen zu Beginn des DSLTL im Bereich der GFS-Werte lagen. Nach einer anfänglich vermutlich durch Diffusion kontrollierten Freisetzung von Zn flacht die Emissionskurve im späteren Versuchsverlauf ab, was vermutlich auf Verarmung an Zn zurückzuführen ist. Weder B noch Zn sind im Immersionstest erkennbar. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 34 dargestellt. Die Emissionsverläufe sind im Anhang (Abbildungen A97-A98) gezeigt. Die Resultate zur Freisetzung organischer Substanzen sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Der Anteil an Butyldiglycol (bezogen auf C-Atome) am TOC liegt für DF3 bei ca. 58 %, für DF6 bei 1% und für DF7 bei 13 %. Die übrigen quantifizierten organischen Verbindungen entsprechen nur einem geringen Teil des TOC.

Für alle drei Dachfolien waren die TOC-Werte in den Eluaten aus den intermittierenden Tauchtests geringer, wenn die Prüfkörper bei 60 °C und nicht bei Raumtemperatur getrocknet sind. Ein quantitativer Vergleich von Einzelstoffen für den vollständigen Versuchsverlauf war nur für zwei Substanzen aus DF3 möglich. Sowohl für 2-Phenyl-2-propanol als auch für Butyldiglycol wurden in den Eluaten höhere Konzentrationen gemessen, wenn die Prüfkörper bei Raumtemperatur getrocknet sind. Möglicherweise verursacht die höhere Temperatur Verdunstungsverluste bei organischen Verbindungen.

Abbildung 17: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 64 d für die Dachfolie 3 im Vergleich zum Blindwert im DSLT

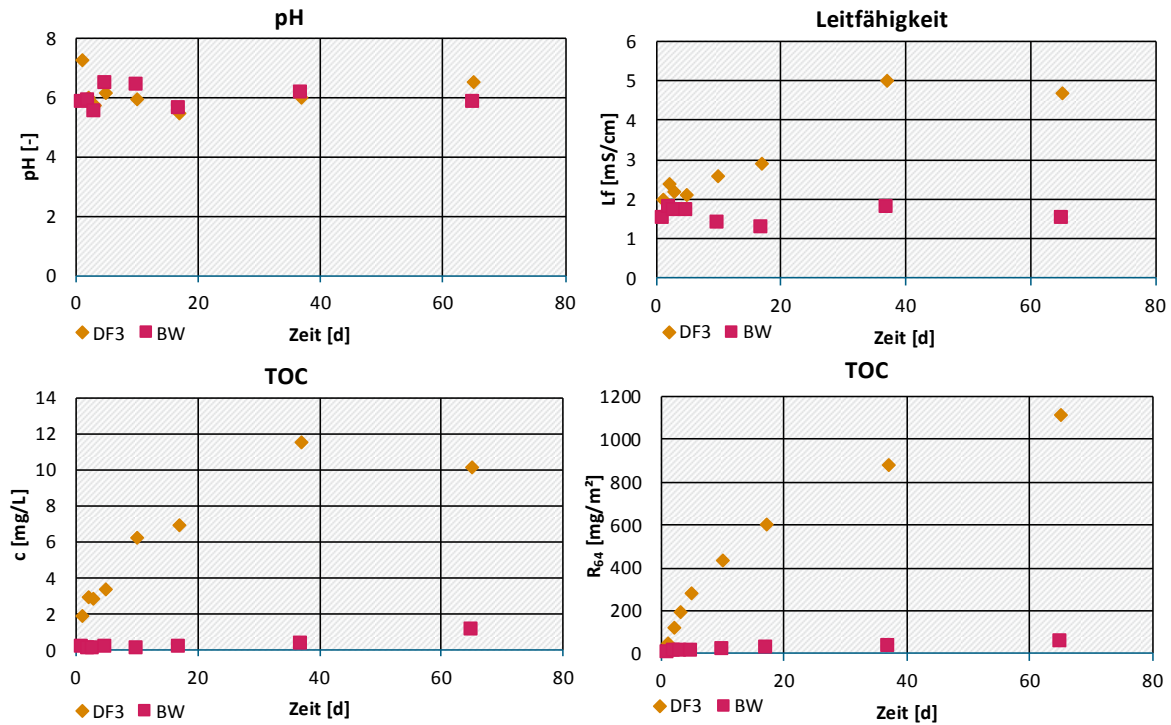


Abbildung 18: pH, Leitfähigkeit, TOC-Konzentration (c) im Eluat und kumulierte TOC-Freisetzung (R) nach 9 Immersionszyklen mit der Dachfolie 3 im Vergleich zum Blindwert im intermittierenden Tauchtest mit Zwischentrocknen bei Raumtemperatur und bei 60 °C

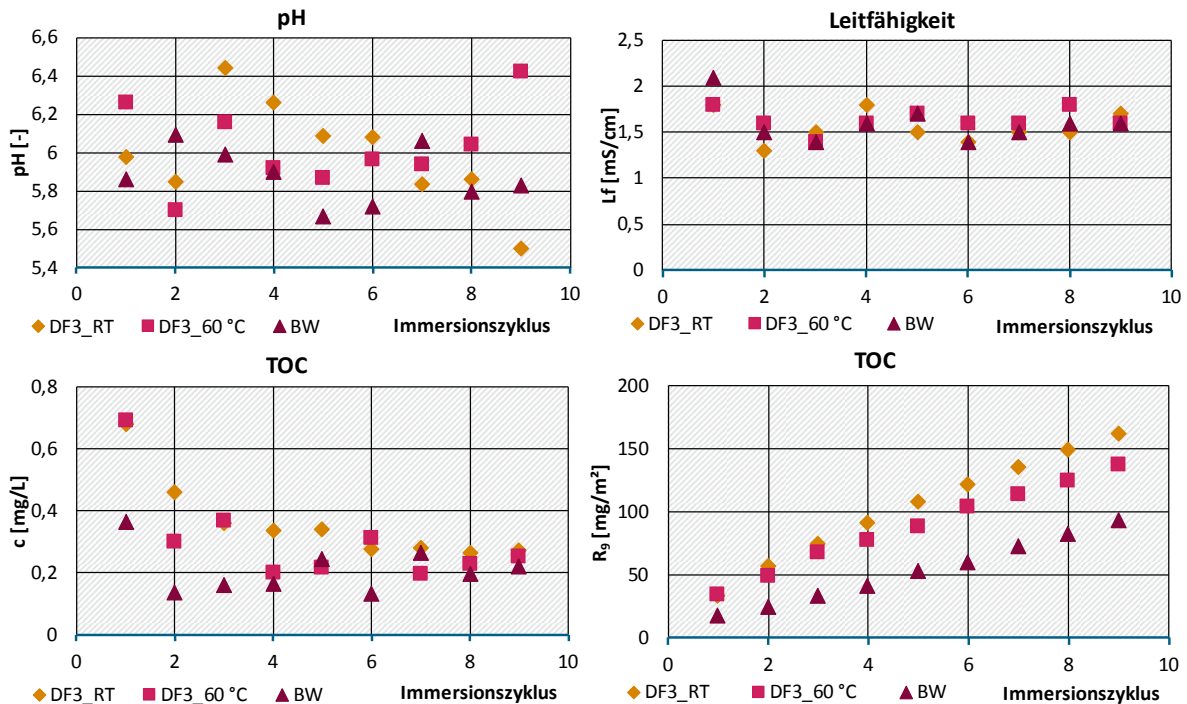


Tabelle 34: Kumulative Freisetzung von Anionen und Kationen aus den Dachfolien DF3, DF6 und DF7 nach 64 d (DSLT) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte (Blindwert: Eluent in Testansatz ohne Prüfkörper)

Lagerung	BW		DF3			DF6			DF7		
	DSLT	IM	DSLT	IM		DSLT	IM		DSLT	IM	
		RT		RT	60°C		RT	60°C		RT	60°C
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
B	0,83	3,33	0,88	3,13	n.d.	0,83	2,9	n.d.	12,05	n.d.	n.d.
Ba	0,14	n.d.	3,95	2,12	2,87	0,14	0,02	n.d.	0,11	0,35	n.d.
Zn	0,67	5,92	2,32	9,47	5,21	1,18	3,21	4,40	7,33	6,9	11,0

n.d.: nicht detektiert, fettgedruckte Werte: Konzentrationen in Eluaten unterscheiden sich von Blindwerten

Tabelle 35: Kumulative Freisetzung verschiedener organischer Substanzen aus den Dachfolien DF3, DF6 und DF7 nach 64 d (DSLT) bzw. 9 Immersionszyklen (IM) sowie die dazugehörigen Blindwerte

Lagerung	BW ₁		DF3			DF6			DF7		
	DSLT	IM	DSLT	IM		DSLT	IM		DSLT	IM	
		RT		RT	60°C		RT	60°C		RT	60°C
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
TOC	55,7	93,5	1114	162	137	238	94,5*	91,0*	128	78,3*	71,2*
Butyldiglycol	0,032	0,436	1087	51,4	27,2	3,22	0,574*	1,10*	27,2	0,500*	1,259*
Butylhydroxytoluol	n.d.	n.d.	0,022	n.d.	n.d.	0,095	n.d.	n.d.	0,069	n.d.	n.d.
2-tert-Butylphenol	n.d.	0,089	n.d.	0,089	0,089	n.d.	0,089*	0,089*	0,29	0,099*	0,089*
2,4-Di-tert-butylphenol	n.d.	n.d.	0,010	n.d.	0,020	0,043	n.d.	n.d.	1,910	0,426*	0,436*
2-Methyl-4-tert-octylphenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,361	n.d.	n.d.
4-tert-Octylphenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,52	0,104*	0,079*
2-Phenyl-2-propanol	n.d.	n.d.	17,5	0,33	0,14	0,229	n.d.	n.d.	0,300	n.d.	n.d.
Cyclododecanon	n.d.	n.d.	0,150	n.d.	n.d.	0,067	0,025*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Die Analysenwerte für Metilox lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. n.d.: nicht detektiert, fettgedruckte Werte: Konzentrationen in Eluaten unterscheiden sich von Blindwerten, *Summe aus Werten der ersten 3 Immersionszyklen, danach lagen die Werte im Bereich der BG

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Vorgehensweise

5.1.1 Allgemeine Vorbetrachtungen

Eine Möglichkeit, Bauprodukte mit geringen Emissionen in die Umwelt zu erkennen, sind Laboruntersuchungen. Dazu werden Prüfkörper unter definierten Bedingungen in Wasserkontakt gebracht und die erhaltenen Eluate analysiert.

Zur Beurteilung der Bauprodukte sind folgende Fragen zu beantworten:

- ▶ Welche Substanzen werden bei Kontakt des Bauprodukts mit Wasser freigesetzt?
- ▶ In welcher Menge werden Substanzen freigesetzt?
- ▶ Sind nachteilige Wirkungen in der Umwelt zu befürchten?

Standardisierte Prüfverfahren, mit denen die Auslaugung von Substanzen aus Bauprodukten unter Laborbedingungen untersucht werden kann, sind verfügbar (siehe auch Bandow et al. 2018). Welche Stoffe zu untersuchen sind, ist allerdings abhängig vom jeweiligen Bauprodukt.

Für anorganische Komponenten lassen sich Qualität und Quantität der enthaltenen Analyten mit vergleichsweise wenig Aufwand umfassend beantworten. Sowohl optische Emissionsspektrometrie als auch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma erlauben die simultane Detektion einer Vielzahl von Elementen. Zur Analyse von Anionen ist Ionenchromatographie eine allgemein etablierte Methode. Ein gutes Indiz für die Freisetzung von Ionen sind auch sehr einfach durchzuführende Leitfähigkeitsmessungen.

Für den Nachweis organischer Substanzen ist der Aufwand beträchtlich höher, insbesondere dann, wenn Rezepturen nicht verfügbar sind. Als Summenparameter kann der Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (total organic carbon – TOC) bzw. auch der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) bestimmt werden. Das liefert aber keine Aussage über die tatsächlich vorliegenden organischen Substanzen und deren mögliche Einflüsse auf die Umwelt. Sofern bestimmte organische Verbindungen analysiert werden sollen, z.B. Biozide, Phenole, Phthalate, bestimmte halogenierte Verbindungen, die in der ‚indicative list of regulated dangerous substances‘ aufgeführt sind, können gezielt die dafür geeigneten Analysenverfahren eingesetzt werden. Wenn das nicht der Fall ist, sind Screening-Untersuchungen nötig, um Substanzen zu identifizieren. Häufig angewandt werden dafür chromatographische Verfahren in Kopplung mit Massenspektrometrie und Spektrenbibliotheken. Auch wenn diese Verfahren inzwischen weit entwickelt sind, kann man keine vollständige Aufklärung der Zusammensetzung von Eluaten erwarten. Nicht nur die Probenvorbereitung, sondern auch die chromatographischen Verfahren und die Detektionsmethode sind zwangsläufig selektiv und können nicht optimal ausgewählt werden, wenn die Analyten nicht bekannt sind. Als hilfreich zur Plausibilitätsprüfung für vorläufig identifizierte Stoffe haben sich Recherchen der von der ECHA bereitgestellten Stoffdatenbanken erwiesen. Für die unter REACH registrierten Substanzen gibt es Angaben, in welcher Größenordnung diese Stoffe jährlich produziert werden (siehe ECHA website). Grundkenntnisse zur Zusammensetzung von Bauprodukten sind in der allgemeinen Fachliteratur zu Bauprodukten verfügbar. Allerdings kann dieses Wissen nicht generell in analytischen Laboratorien vorausgesetzt werden. Ergänzende Informationen über Stoffe, die tatsächlich in die Umwelt gelangen, können auch Befunde aus dem Umweltmonitoring geben.

Um eine realistische Einschätzung der Umwelteinflüsse vornehmen zu können, müssen die Resultate aus den Laboruntersuchungen auf Praxisbedingungen übertragen werden. Da die Exposition der Bauprodukte gegenüber Wasser unter Laborbedingungen die wechselnden Verhältnisse unter Anwendungsbedingungen nicht nachstellen kann, können weder die gemessenen Stoffkonzentrationen noch

die flächenbezogene Freisetzung direkt auf Praxisbedingungen übertragen werden. Geeignete Modelle dazu sind in Entwicklung.

Auch wenn zu erwartende Umweltkonzentrationen realistisch abgeschätzt werden können, sind Kriterien zur Bewertung der freigesetzten Mengen bzw. zu erwartenden Umweltkonzentrationen erforderlich. Daraus müssen Anforderungen an Bauprodukte abgeleitet werden.

Vergleiche von Konzentrationen in Eluaten mit Geringfügigkeitsschwellenwerten der LAWA für Grundwasser bzw. Umweltqualitätsnormen für Oberflächengewässer oder ökotoxikologischen Werten sind nur begrenzt aussagefähig, da die in den Laborversuchen ermittelten Konzentrationen üblicherweise deutlich über Konzentrationen in der Umwelt liegen. Sie geben lediglich Hinweise auf Stoffe, für die unter Umständen eine genauere Betrachtung erforderlich ist.

5.1.2 Auslaugversuche

Vorversuche, in denen Baumaterialien einmalig für 24 h in Wasser getaucht wurden, haben sich als nützlich erwiesen, um Hinweise auf auslaugbare Substanzen zu erhalten. Es ist aber zu beachten, dass quantitative Daten nicht für Prognosen zu freigesetzten Mengen genutzt werden können. Auch Relationen zwischen verschiedenen Komponenten können irreführend sein. So kann die zu erwartende Freisetzung überschätzt werden, wenn Substanzen vorwiegend zu Beginn der Exposition ausgewaschen werden. Andere Substanzen werden unter Umständen erst durch längeren Wasserkontakt verfügbar, und die Freisetzung wird insgesamt höher als aus Anfangswerten vermutet wird.

Der Test zur dynamischen Oberflächenauslaugprüfung (CEN/TS 16637-2, DSLT) wurde speziell für monolithische, platten- oder folienartige Bauprodukte entwickelt, um die Freisetzung von Stoffen bei Kontakt mit Wasser zu ermitteln. Dieser Test erlaubt es, Auslaugvorgänge als zeitlichen Prozess in Abhängigkeit von der Wasserkontaktzeit darzustellen. Aus diesen Verläufen sind Rückschlüsse darauf möglich, durch welche Vorgänge diese Freisetzungsprozesse kontrolliert werden. Das können zum Beispiel Lösungsvorgänge an der Oberfläche, Diffusion, Verarmung oder verzögerte Freisetzung sein. Diese Information ist wichtig, um geeignete Prognosemodelle anzuwenden. Für Bauteile, die unter Anwendungsbedingungen nicht dauerhaft im Wasserkontakt sind, sondern nur gelegentlich Niederschlägen ausgesetzt sind, können die Testbedingungen problematisch sein. Es kann bei langen Standzeiten zu untypischen Veränderungen der Bauprodukte (z.B. durch Quellen oder Auflösen von Komponenten) kommen. Für organische Substanzen, die für die Dauer der Auslaugetappen in den Eluaten nicht stabil sind, werden zu geringe Konzentrationen ermittelt. Das betrifft zum Beispiel die Isothiazolinone MIT und BIT, die als Konservierungsstoffe in verschiedenen Lacken und WDVS eingesetzt werden. Hier sind die freigesetzten Mengen im DSLT ähnlich hoch wie im intermittierenden Tauchtest. Die unrealistisch langen Wasserkontaktzeiten von insgesamt 64 Tagen und bis zu 28 Tagen in der letzten Einzeletappe können zu einer drastischen Überbewertung der freisetzbaren Mengen führen.

Für Beschichtungen wurde ein intermittierender Tauchtest (EN 16105) entwickelt. Dieser Test beinhaltet Tauchzyklen aus Phasen mit Wasserkontakt und Phasen, in denen das Bauprodukt trocknen kann. Ein wesentlicher Unterschied zum DSLT ist, dass während der Phasen, in denen die Prüfkörper trocknen, eine Umverteilung von Stoffen durch Diffusion erfolgen kann. Damit steht für das nächstfolgende Tauchereignis eine größere Stoffmenge zur Auslaugung zur Verfügung als zu dem Zeitpunkt, an dem das vorangegangene Tauchereignis beendet war. Derartige Umverteilungsprozesse finden üblicherweise bei berechneten Bauteilen statt.

Im Unterschied zum DSLT mit 64 Tagen Wasserkontakt, beträgt die Wasserkontaktzeit insgesamt nur 18 Stunden. Da die Auslaugung nicht nur durch die Kontaktzeit zwischen Prüfkörper und Wasser bestimmt wird, ist ein direkter Vergleich zwischen den beiden Testsystemen nur schwer möglich. Die in intermittierenden Tauchtests festgestellten Freisetzungen sind bezogen auf die Versuchsdauer, die längere Phasen ohne Wasserkontakt beinhaltet, geringer als im DSLT bei ständigem Wasserkontakt.

Unter Umständen erfordert der intermittierende Tauchtest empfindlichere Analysenverfahren als der DSLT. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde mehrfach festgestellt, dass Konzentrationen im intermittierenden Tauchtest unterhalb der Bestimmungsgrenzen der angewandten Verfahren lagen, während die Quantifizierung für Eluate aus dem DSLT möglich war.

Dennoch kann auch bei diesem Test die tatsächliche Freisetzung unter Anwendungsbedingungen überbewertet werden. Möglich ist auch, dass der Wechsel von trockenen und feuchten Phasen das Material zusätzlich beansprucht und die Freisetzung dadurch erhöht wird.

Auch die Exposition durch Wasser in Labortauchversuchen kann für bestimmte Materialien unrealistisch sein. Das trifft sicher auf Materialien zu, die unter Versuchsbedingungen quellen. Auch bei Materialien die so konzipiert sind, dass Oberflächen bei üblichen Niederschlägen wasserabweisend sind, oder solche Materialien, die einen relativ hohen Anteil des Niederschlagswassers aufnehmen und durch Verdunstung in Trockenphasen abgeben, können diese Produkteigenschaften, die Einfluss auf Auslaugprozesse haben, unter den Versuchsbedingungen unwirksam werden.

Beim Herstellen von Prüfkörpern für Auslaugversuche ist darauf zu achten, ob das Bauprodukt homogen aufgebaut ist, oder nur bestimmte Schichten in Kontakt mit Wasser kommen können. Während der Versuche sollte Wasserkontakt zu Schnittflächen vermieden werden, wenn diese anders aufgebaut sind als die Materialoberfläche oder Wasser leichter aufnehmen können. Bei Versuchen, in denen freigesetzte Substanzen identifiziert werden sollen, sind möglichst keine weiteren Komponenten in die Versuchsaufbauten einzubringen, aus denen weitere Substanzen ausgewaschen werden können (z.B. Abstandshalter, Deckschichten auf Schnittflächen).

Die Qualität des Wassers, das zur Elution eingesetzt wird, kann wesentlichen Einfluss auf die Freisetzung von Stoffen haben. Wichtige Parameter sind dabei der pH-Wert, Ionen und organische Substanzen. Für die Testverfahren ist entionisiertes Wasser zu verwenden. Dadurch wird vermieden, möglicherweise modifizierende Substanzen in die Versuche einzubringen. Für die Anwendungssituation von Bauprodukten kann das jedoch unrealistisch sein, so dass notwendige Anpassungen des Versuchsdesigns zu prüfen sind. Viele Bauprodukte verursachen Änderungen der ursprünglichen Wasserqualität durch ausgewaschene Ionen oder organische Substanzen, die u.U. selbst nicht Ziel der Untersuchungen sind. Häufig wird der pH-Wert verändert. Es empfiehlt sich deshalb, pH-Werte der Eluate und Summenparameter für Ionen (Leitfähigkeit) und organische Substanzen (TOC) aufzuzeichnen. Man erhält dabei nicht nur wichtige Information zum Milieu, in dem die Auslaugung erfolgt, sondern kann auch kontrollieren, ob das gewählte Analysenverfahren geeignet ist.

Üblicherweise werden Auslaugversuche mit neu hergestellten Bauprodukten durchgeführt. Das bedeutet, dass längerfristige Alterungsprozesse z.B. durch immer wiederkehrende Temperaturwechsel oder UV-Strahlung nicht berücksichtigt werden. Mikrorisse oder verminderte wasserabweisende Eigenschaften können dazu führen, dass größere Oberflächen oder Materialanteile dem Wasserkontakt ausgesetzt sind, und damit die Freisetzung von Stoffen erleichtert wird. Abbau von Polymeren (z.B. Kreidung bei Farben) kann dazu führen, dass neue Oberflächen entstehen und Stoffe aus tieferen Schichten leichter auslaugbar werden. Um die Freisetzung von Stoffen aus Materialien unter Anwendungsbedingungen zu beurteilen, kann es erforderlich sein, Alterungsprozesse in die Untersuchungen einzubeziehen. Bei der Entwicklung von Bauprodukten für Außenanwendungen werden üblicherweise Bewitterungsversuche durchgeführt, in denen die Stabilität gegenüber den zu erwartenden Umwelteinflüssen geprüft wird. Es kann sinnvoll sein, derartige Verfahren in Untersuchungen zur Auslaugbarkeit von Substanzen einzubeziehen. Bisher gibt es dazu noch keine Festlegungen.

In den Auslaugversuchen werden nur Daten zu Substanzmengen erhoben, die in Wasser freigesetzt werden. Mögliche Emissionen in die Luft werden nicht erfasst. Auch die Beurteilung von Abbauprozessen erfordert üblicherweise zusätzliche Untersuchungen. Das bedeutet, dass aus den Ausgangsmengen

(sofern verfügbar) und den ausgewaschenen Stoffmengen keine Massenbilanzen erstellt und Restkonzentrationen in den Bauprodukten abgeleitet werden können. Damit sind auch keine verlässlichen Abschätzungen zu möglichen Schadstoffgehalten in der Recyclingphase möglich.

5.1.3 Qualitative und quantitative Analyse der Eluate

Die in diesem Vorhaben eingesetzten Verfahren zur Analyse von anorganischen Komponenten (ICP-OES und Ionenchromatographie) erlauben eine umfassende Bestimmung der anorganischen Analyten, für die GFS-Werte bzw. Umweltqualitätsnormen festgelegt sind. Für einige Analyten lag die Bestimmungsgrenze der angewandten Verfahren im Bereich der GFS-Werte. Dadurch waren in einigen Fällen in diesem Grenzbereich keine klaren Aussagen möglich, ob diese Werte überschritten wurden. Unter Umständen kann es erforderlich sein, empfindlichere Verfahren wie zum Beispiel Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma einzusetzen. Es ist auch zu beachten, dass die Bestimmung von Kationen mittels ICP-OES Gesamtgehalte von Elementen liefert, aber keine Aussage zu den vorliegenden Spezies. Für Elemente, bei denen toxische Wirkungen von bestimmten Spezies verursacht werden (z.B. Arsen, Chrom), erlauben die Gesamtkonzentrationen keinen Rückschluss auf mögliche Effekte. Die Wahrscheinlichkeit, dass Analyten auch im Eluenten auftreten oder aus der verwendeten Versuchsausrüstung freigesetzt werden können, ist für anorganische Analyten deutlich höher als für viele organische Verbindungen, die meist nur für bestimmte Zwecke verwendet werden. Jede Probenserie sollte daher von einem geeigneten Blindwert begleitet werden.

Für die Analyse von organischen Substanzen gab es nur sehr allgemeine Anhaltspunkte für Stoffe, die üblicherweise in den ausgewählten Bauprodukten zu erwarten sind. Grundsätzlich war es erforderlich, zuerst Stoffe zu identifizieren, die in den Eluaten der einzelnen Bauprodukte auftraten.

Aus den für diese Studie eingesetzten Methoden zur Probenaufarbeitung und Analyse ergibt sich, dass nur die Substanzen erfasst wurden, die mit Chloroform bzw. Dichlormethan aus Wasser extrahierbar und mittels GC-MS analysierbar sind. Dazu müssen die Substanzen im Injektor des Gaschromatographen ohne Zersetzung verdampfbar sein und im Massendetektor geladene (Fragment)-Ionen entstehen. Trotz dieser Einschränkungen wurden mit Hilfe der verwendeten Spektrenbibliothek eine Reihe von Substanzen identifiziert, die unter REACH registriert sind und tatsächlich in den untersuchten Bauprodukten angewendet werden können. Für einige Verbindungen konnte die Identifizierung mittels Referenzsubstanzen bestätigt werden. Zusätzlich wurden Substanzen identifiziert, die nicht als solche in Bauprodukten eingesetzt wurden, sondern vermutlich als Transformationsprodukte aus einer Ausgangssubstanz entstanden sind (verschiedene sehr ähnlich strukturierte Phenole aus einer Dachfolie). Diese Befunde erfordern vertiefte Untersuchungen, um die Herkunft dieser Verbindungen abzuklären.

Um quantitative Aussagen treffen zu können, waren unterschiedliche chromatographische Analyseverfahren erforderlich (GC-MS und HPLC in Kopplung mit UV-Detektion bzw. einem Massendetektor). Bei der Auswahl von Analyseverfahren war/ist wichtig, dass diese einerseits die Analyten empfindlich und genau detektieren, andererseits aber auch für die zu untersuchende Matrix geeignet sind. Problematisch kann es sein, wenn die Eluate eine Vielzahl weiterer Verbindungen enthalten, durch die die Analysentechnik belastet bzw. Wiederfindungsraten beeinflusst werden können. Zusätzliche Probenaufarbeitung kann erforderlich sein. Auf die aufwendige Methodenentwicklung zur Quantifizierung derartiger ‚schwieriger‘ Analyten wurde im Rahmen dieses Vorhabens zugunsten von Versuchen mit weiteren Bauprodukten verzichtet. Das betrifft in diesem Vorhaben insbesondere Phthalate, bei denen die Unterscheidung zwischen sehr ähnlichen Molekülen oft nicht eindeutig war und nicht zwischen der Herkunft aus Bauprodukten bzw. Verschleppung aus Lösungsmitteln oder verwendeten Gerätschaften unterschieden werden konnte, sowie Tenside, für die keine geeigneten reproduzierbaren

Messverfahren verfügbar waren. Es empfiehlt sich aber, die Freisetzung von Tensiden aus Bauprodukten gezielt zu beobachten, da diese vermutlich wesentlichen Einfluss auf die Auslaugung anderer Substanzen, insbesondere auf wenig wasserlösliche Stoffe haben.

5.1.4 Bewertung der Befunde hinsichtlich möglicher Umwelteffekte

Zur Bewertung der Ergebnisse aus Auslaugversuchen können sowohl die auf die freisetzende Fläche bezogenen Stoffmengen („Frachten“, z.B. in mg/m^2) herangezogen werden als auch die in den Eluaten auftretenden Konzentrationen (z.B. in $\mu\text{g}/\text{L}$). Prinzipiell kann für freigesetzte Frachten betrachtet werden, wie diese in Umweltkompartimenten verteilt werden. Daraus können zu erwartende Umweltkonzentrationen abgeschätzt werden. Diese können in Bezug zu ökotoxikologischen Daten oder Grenzwerten gesetzt werden. Daraus lassen sich dann wiederum Stoffmengen, die in den jeweiligen Auslaugversuchen freigesetzt werden dürfen, bzw. maximal erlaubte Stoffkonzentrationen für die Eluate ableiten. Allerdings gibt es erst für wenige Anwendungssituationen von Bauprodukten geeignete Modelle (z.B. das vom Deutschen Institut für Bautechnik genutzte Übertragungsmodell für Beton, siehe „DIBT Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser“, 2011), und diese sind wesentlich von vereinbarten Parametern zum Anwendungsszenario abhängig.

Ohne eine derartige modellhafte Übertragung von Labortests auf Anwendungssituationen sind Vergleiche der Stoffkonzentrationen in Auslaugversuchen mit ökotoxikologischen Werten oder Grenzwerten unrealistisch. Für berechnete Bauteile kann man aber annehmen, dass im Labortest bedingt durch die hohen Wasservolumina je Fläche ($25 \text{ L}/\text{m}^2$ entsprechen einem sehr starken Niederschlagsereignis) sowie durch die langen Kontaktzeiten, insbesondere im DSLT, Stoffmengen ausgewaschen werden, die bei natürlicher Bewitterung nicht erreicht werden.

Um die Frage nach möglichen nachteiligen Effekten in der Umwelt beantworten zu können, müssen die nachgewiesenen Stoffe ökotoxikologisch charakterisiert sein. Das ist nicht immer der Fall. Für viele Stoffe sind auch keine Umweltqualitätsnormen oder andere Zielgrößen verfügbar. In die Betrachtung muss auch einbezogen werden, wo die freigesetzten Stoffe verbleiben, und wie stabil sie in der Umwelt sind.

Die Frage nach möglichen nachteiligen Wirkungen der in den Auslaugversuchen nachgewiesenen Substanzen wurde im Rahmen des Vorhabens nur ansatzweise betrachtet. Es wurden Informationen zur Kennzeichnung der identifizierten Substanzen mit H-Sätzen erhoben sowie die GFS-Werte der LAWA für Grundwasser und Umweltqualitätsnormen für Oberflächengewässer betrachtet.

Für die hier untersuchten Bauprodukte wurden in den Eluaten einige Substanzen zumindest vorläufig identifiziert, für die H-Sätze gelten bzw. GFS-Werte oder Umweltqualitätsnormen vorliegen (siehe Kapitel 5.2). Überschreitungen der GFS-Werte oder Umweltqualitätsnormen wurden nur in wenigen Fällen beobachtet (siehe Kapitel 4.2.3, 4.3.2, 4.4.2), die hier nicht als kritisch eingestuft werden, da angenommen wird, dass im DSLT worst-case-Bedingungen vorliegen.

Eine wesentliche Einschränkung bei der Bewertung von Versuchsergebnissen ist die Tatsache, dass oft keine vollständige Übersicht über die ausgewaschenen Substanzen vorliegt. TOC-Daten sind ein leicht bestimmbarer Summenparameter für organische Substanzen, der auch für die Zulassung von Bauprodukten berücksichtigt wird. Allerdings kann aus dem TOC-Wert nicht abgeleitet werden, ob Effekte auf die Umwelt zu erwarten sind. Anhaltspunkte dafür, ob umweltschädliche Stoffe aus einem Bauprodukt auslaugbar sind, liefern ökotoxikologische Untersuchungen (Gartiser et al. 2017a und b). Deshalb wurden von CEN TC 351 Empfehlungen für die Durchführung von Ökotoxtests mit Eluaten aus Bauprodukten erarbeitet und in einem Technischen Report (CEN/TR 17105) beschrieben.

5.2 Beobachtungen zu einzelnen Bauprodukten

5.2.1 Lacke für Außenanwendungen

Aus den Lacken werden in den Auslaugversuchen relativ wenig Anionen und Kationen ausgewaschen. Ein wesentlicher Teil der ausgewaschenen organischen Substanz stammt aus dem Holz, das für die Prüfkörper verwendet wurde. Das bedeutet, dass Lacke für wasserlösliche Bestandteile der Holzmatrix durchlässig sein können. Bei Versuchen mit Prüfkörpern aus Holz ist besonders auf eine intakte Versiegelung der Hirnflächen zu achten, weil Transportprozesse in Richtung der Leitgefäße des Holzes bevorzugt ablaufen. Die pH-Werte der Eluate sind gegenüber dem der Blindwerte nur zu Beginn der Versuche etwas erhöht. Maximalwerte lagen bei etwa pH 7,5 für die untersuchten Lacke.

Aus den untersuchten Lacken wurden vor allem Alkali- und Erdalkalimetalle (Ca, K, Mg, Na) und Sulfat sowie geringe Mengen Al, Sr und Chlorid ausgewaschen. Für Sulfat- und Chloridionen sind GFS-Werte festgelegt, die aber in den Eluaten nicht überschritten wurden. Die meisten Komponenten (Ca, K, Mg, Na, Sulfat) wurden vor allem zu Beginn der Auslaugversuche freigesetzt, während im späteren Versuchsverlauf vermutlich nur noch geringe Mengen zur Auslaugung verfügbar war.

Informationen zur Elementzusammensetzung der Lacke erlauben Rückschlüsse auf Komponenten, die nicht ausgewaschen werden. So waren die vermutlich aus Pigmenten stammenden Elemente Fe in den Lacken F4 und F8 bzw. Ti in F4 in den Eluaten nicht nachweisbar. Chlorid war in den Eluaten aus dem PVC-basierten Dachrinnenlack F8 nicht nachweisbar, obwohl der Ausgangsgehalt relativ hoch war.

Die Chromatogramme von Eluatextrakten waren für viele Lacke dominiert durch Glycole und Glycollether, die in Lacken als Lösemittel verwendet werden. Darüber hinaus wurden Weichmacher, Filmbildhilfsmittel, Härter für Lacke, Monomere zur Synthese von Acrylaten, Biozide, Tenside und ein Emulgator zumindest vorläufig identifiziert (siehe Tabelle A3 im Anhang).

In diesem Projekt konnten nur die Isothiazolinone MIT und BIT sowie Butyldiglycol quantifiziert werden. Die Konservierungsstoffe MIT und BIT waren in der Anfangsphase der Auslaugversuche in den Eluaten nachweisbar. Die Auslaugung von Butyldiglycol klang ebenfalls im Lauf der Versuche ab. Substanzen, die mit H-Sätzen gekennzeichnet sind, und relativ häufig in Eluaten auftraten, waren verschiedene Phthalate und das Tensid TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol). In 2 Lacken (F14 und F15) war ein deutliches Signal für das Lösemittel 1-Isopropyl-2,2-dimethyltrimethylendiisobutyrat erkennbar. Ob diese Substanzen in umweltrelevanten Mengen freigesetzt werden, bleibt offen. Eine weitere Substanz, die in Chromatogrammen für Eluatextrakte deutlich erkennbar war, und vermutlich in größeren Mengen ausgewaschen wird („Unbekannte Substanz“), konnte nicht identifiziert werden, so dass eine Aussage zur Bedeutung dieser Substanz für die Produktbewertung unklar bleibt. Es ist auch zu beachten, dass das angewandte Verfahren zum Nachweis organischer Substanzen selektiv ist, und durchaus ausgewaschene umweltrelevante Substanzen nicht erkannt wurden. Das kann insbesondere Tenside betreffen, die eventuell mittels Flüssig-flüssig-Extraktion nicht in die organische Phase überführbar sind.

Veröffentlichungen zur Auslaugbarkeit von Substanzen aus Farben behandeln vorwiegend Biozide, Nanopartikel und bestimmte Schwermetalle und betreffen häufig Antifouling-Anstriche. Luft et al. (2017) beschreiben den Einsatz von non-Target-Analytik zur Identifizierung von organischen Substanzen, die aus einer Polyurethan-Beschichtung in Wasser freigesetzt werden. In Eluaten konnten sie insgesamt 30 Substanzen vorläufig identifizieren und zum Teil mit Referenzstandards bestätigen. Zu den ausgewaschenen Substanzen gehören Toluensulfonsäure sowie Derivate von Toluensulfonamiden, Methyldiphenyldiisocyanat, Toluendiisocyanat und Oligoethylenen. Für viele der gefundenen Substanzen wird angenommen, dass sie aus den deklarierten Präpolymeren freigesetzt wurden. Vergleichsdaten zu den in diesem Vorhaben untersuchten Lacken wurden bei einer Literaturrecherche nicht gefunden.

5.2.2 Wärmedämmverbundsysteme

Die untersuchten WDVS zeigten im Vergleich zu den übrigen untersuchten Bauprodukten die größten Effekte in den Eluaten. In der Anfangsphase waren pH-Werte und Leitfähigkeit deutlich erhöht. Auch wurden vergleichsweise hohe Mengen an anorganischen als auch organischen Komponenten ausgewaschen.

Aus den Versuchsdaten und der Zuordnung von Analyten zu einzelnen Komponenten der mehrschichtig aufgebauten WDVS-Systeme ist erkennbar, dass Substanzen auch aus tieferen Schichten auslaugbar sind. Das bedeutet, dass sowohl die Auswahl des Trägermaterials (EPS), die verwendeten Unter- und Oberputze und gegebenenfalls vorhandene Deckanstriche Einfluss auf die Zusammensetzung der Eluate haben können. Sowohl Putze als auch Deckanstriche können mineralisch oder organisch basiert sein. Die Komponenten sind aufeinander abgestimmt zu verwenden. Dennoch sind unterschiedliche Kombinationen möglich (siehe Tabelle 3 und Tabelle 4).

Hohe Auslaugungen wurden vor allem für Alkali- und Erdalkalimetalle sowie für Sulfat beobachtet. Diese Befunde sind aus der Zusammensetzung – vorzugsweise der Putze – plausibel und für die Umweltbewertung nicht von Bedeutung. Anhand der hohen Si-Freisetzung sind WDVS mit Silikat-Anstrichen deutlich erkennbar. Aus zwei WDVS wird in geringeren Mengen Aluminium ausgewaschen. Als Analyten, für die GFS-Werte oder Umweltqualitätsnormen festgelegt sind, werden in Abhängigkeit von der Produktzusammensetzung Cl^- , NO_3^- , und in deutlich geringeren Mengen As, B, Ba, Co und V ausgewaschen (siehe Tabelle 26 und Tabelle 28).

Viele Dämmmaterialien für Wärmedämmverbundsysteme sind mit Flammschutzmitteln ausgerüstet, um die Sicherheit von Gebäuden zu gewährleisten. Das können bromierte organische Verbindungen sein. Da diese in Wasserproben aus urbanen Bereichen nachgewiesen wurden (Wicke et al. 2015), wird vermutet, dass sie aus Fassadendämmungen freigesetzt werden und bei Schlagregenereignissen ausgewaschen werden können. In neueren Dämmmaterialien werden bromhaltige Polymere eingesetzt, die weniger auslaugbar sein sollten. Die Untersuchungen in diesem Vorhaben haben diese Erwartung bestätigt (siehe Kapitel 4.2.2).

In den Eluaten der WDVS wurde eine geringere Anzahl an organischen Verbindungen nachgewiesen als bei den Lacken, wobei die freigesetzten Mengen deutlich höher waren. Ein relativ hoher Anteil der ausgewaschenen organischen Substanzen besteht aus Glycolen. Darüber hinaus wurden Filmbildungsmittel, Weichmacher, Tenside, Emulgatoren, Antioxidantien und weitere Zusatzstoffe vorläufig identifiziert (siehe Tabelle 23 und Tabelle 24 sowie Tabellen A4-7 im Anhang). Dazu gehören einige Substanzen mit H-Sätzen für Umweltgefahren. Quantitative Analysen wurden für Butyldiglycol, DPnB, Texanol und die Isothiazolinone MIT und BIT durchgeführt. Die Isothiazolinone waren vor allem in der Anfangsphase der Auslaugversuche erkennbar. Die übrigen drei Verbindungen wurden zum Teil erst mit Verzögerung in den Eluaten beobachtet. Im DSLT flachen die Kurven für DPnB, Texanol und Butyldiglycol nach ca. 10 Tagen ab (siehe Abbildungen A43-47 und A67-70 im Anhang).

Bisher veröffentlichte Untersuchungen zum Leaching aus Wärmedämmverbundsystemen und Fassadenbeschichtungen konzentrieren sich auf die Freisetzung von Bioziden (Schoknecht et al. 2009; Burkhardt et al. 2011, 2012, Wangler et al. 2012, Breuer et al. 2012, Bollmann et al. 2014a, b und 2016, Schwerdt et al. 2015) und Nanopartikeln (Kaegi et al. 2010, Zuin et al. 2014).

5.2.3 Dachziegel

Die pH-Werte der Eluate von den Betondachsteinen und Tonziegeln waren gegenüber den Blindwerten nur wenig erhöht. Die Leitfähigkeit war ebenfalls nur wenig erhöht, was ein Hinweis auf vergleichsweise geringe Auslaugung von Ionen ist. Die höchsten Werte wurden für den Betondachstein beobachtet. Bei den Tonziegeln waren die Werte für den glasierten Ziegel am höchsten. Bedingt durch die verwendeten Rohstoffe werden aus den Dachsteinen vorzugsweise anorganische Komponenten ausgewaschen. Aus den untersuchten Tonziegeln wurden vor allem Ca, Na, Chlorid und Sulfat ausgewaschen, geringere Mengen Cu, Mn und Sr aus dem glasierten Ziegel sowie V und K aus dem Ziegel mit unbehandelter Oberfläche. Aus dem Betondachstein wurden deutlich die höchsten Mengen an Ca, K und Na ausgewaschen sowie geringe Mengen an Al und Sr. Insgesamt gab es keine auffälligen Befunde zu Elementen, für die GFS-Werte oder Umweltqualitätsnormen festgelegt sind.

Die TOC-Auslaugung war ebenfalls gering, wobei die Werte für den Betondachstein, dessen Oberfläche mit einer organisch basierten Beschichtung ausgerüstet war, etwas höher waren als für die Tonziegel. Es ist bekannt, dass Oberflächenbeschichtungen von Betondachsteinen mit Terbutryn versetzt sein können, um einen Bewuchs der Dachsteine zu verhindern. Der Nachweis von Terbutryn in Eluat von Betondachstein Z7 war deshalb nicht unerwartet. Insbesondere für Versuche nach EN 16105 sind Vergleichsdaten für andere Bauprodukte (Farben und Kunstharzputze) verfügbar. Daten zu Marktprodukten sind in Tabelle 36 dargestellt. Darüber hinaus wurden verschiedene Rahmenrezepturen von Fassadenputzen und -farben getestet, in denen Terbutryn unverkapselt vorlag. Für die untersuchten Farben wurden im EN 16105-Versuch kumulative Emissionen von ca. 10 bis 25 mg/m² festgestellt, für Kunstharzputze ca. 25 mg/m² (Schoknecht et al. 2013 und 2016). Mit etwa 2 mg/m² liegt die im Immersionstest festgestellte Auslaugung von Terbutryn im unteren Bereich relativ gering im Vergleich zu anderen Bauprodukten. Allerdings sind Dachziegel einem deutlich höheren Anteil der Niederschläge ausgesetzt, als vertikal exponierte Fassadenflächen. Das muss Auswirkungen auf die Frachten haben, die in urbanen Bereichen in die Umwelt gelangen können.

Tabelle 36: Auslaugung von Terbutryn aus Betondachsteinen und Farben (alles Marktprodukte) in Laborversuchen

	Betondachstein		Fassadenfarben	Dachfarben
Test	DSL T	EN16105	EN 16105*	EN 16105*
Ausgangsmenge [mg/m ²]	60 – 100**		100 - 280	300 – 450***
Freigesetzte Menge [mg/m ²]	Ca. 23	2 - 4	2 - 14	2 - 15
Exposition in der Anwendung	horizontal		vertikal	horizontal

*Daten zu Farben aus Schoknecht et al. (2016), **Analysendaten für zugeschnittene Prüfkörper,

***mikroverkapselt

Die im Vorhaben ermittelten Daten können allerdings nicht repräsentativ für Dachziegel sein, da die auslaugbaren Komponenten durch das verwendete Ausgangsmaterial bestimmt werden. Einige Vergleichsdaten können aus Publikationen entnommen werden.

In Laborexperimenten haben Sulaiman et al. (2016) Betondachsteine, glasierte und unglasierte Tonziegel mit Wasser unterschiedlicher pH-Werte besprüht und die ausgewaschenen Elemente im Ablaufwasser analysiert. Sie fanden vor allem Al sowohl im Ablaufwasser von Tonziegeln als auch von Betondachsteinen und geringere Konzentrationen für Zn, Fe, Cu, Mn, Pb, Cr, Ba, die abhängig von pH-Wert des Beregnungswassers waren.

Zhang et al. (2014) unternahmen Freilandversuche zum Vergleich von Dachmaterialien (Beton, Asphalt, Tonziegel, Gründächer) hinsichtlich der gesundheitlichen Unbedenklichkeit des ablaufenden Wassers, das zur Nutzung als Trinkwasser vorgesehen ist. In den Ablaufwasserproben der verschiedenen Dachmaterialien wurden neben organischem Kohlenstoff auch der Gesamtstickstoff und -phosphor, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, K, Na, Ca, Mg, Si, Cu und Zn nachgewiesen. Neben anderen Effekten (Alter und Oberflächenstruktur der Dächer, Witterung, Umgebungsbedingungen, Luftverschmutzung) wirkten sich auch die verwendeten Materialien auf die Wasserqualität aus. Das Ablaufwasser von Betonflächen hatte den höchsten pH-Wert und enthielt relativ hohe Mengen an K, Ca und Si. Die pH-Werte und Leitfähigkeit der Ablaufwässer von Tondachziegeln waren geringer als bei Betondachflächen und lagen in ähnlichen Bereichen wie in den in diesem Vorhaben durchgeführten Versuchen. Auch die Konzentrationen vieler der gemessenen Parameter waren im Ablaufwasser von Tonziegeln geringer als bei Betonflächen. Betonflächen waren stärker durch die Witterung beeinflusst als Tonziegel. Die TOC-Konzentration war für Ablaufwasser von Beton höher als für Tonziegel, was die Autoren auf Einflüsse der Oberflächenstruktur und darauf abgelagerte organische Substanzen zurückführen. Tonziegel erwiesen sich im Vergleich zu den übrigen untersuchten Dachmaterialien als am besten zur Trinkwassergewinnung geeignet.

Charters et al. (2016) untersuchten Regenablaufwasser von Betondachsteinen im Vergleich zu Kupfer- und verzinkten Dachflächen sowie einer Asphaltstraße in Christchurch (Neuseeland). Erwartungsgemäß waren die Cu- bzw. Zn-Konzentrationen bei den jeweiligen Metaldächern am höchsten. Die Konzentrationen suspendierter Feststoffe waren bei den Dachflächen aus Kupfer in der Anfangsphase der Niederschläge relativ hoch, ansonsten aber für die verschiedenen Dachflächen in ähnlicher Größenordnung, während Werte für Straßenablaufwasser deutlich höher waren.

Nawrot und Wojciechowska (2018) untersuchten Regenablaufwasser von je einer Dachfläche aus Kupfer, Dachpappe und Tonziegeln im Stadtgebiet von Gdansk (Polen) auf Zn, Cu, Al, Pb und Cd. Die Konzentrationen von Cu und Cd waren für die Tonziegel am geringsten. Für Pb und Al waren die Konzentrationen im Ablaufwasser von Kupfer und Tonziegeln ähnlich und etwas geringer als von der Dachpappe. Auch die Konzentration von Zn war im Ablaufwasser von Dachpappe am höchsten und im Ablaufwasser von den Tonziegeln etwas höher als vom Kupferdach. Die höchsten Frachten wurden für Cu beobachtet und es wurde festgestellt, dass Kupferdächer in diesem Gebiet zu erhöhten Werten in der Umwelt beitragen. Auch bei diesem Vergleich waren die Tonziegel für die Umwelt am günstigsten.

Scribot et al. (2018) beschäftigen sich mit möglichen Umweltauswirkungen bei der Verwendung von Rotschlamm als Ersatz für Ton zur Herstellung von keramischen Bauprodukten (z. B. Dachziegel). Rotschlamm fällt bei der Aufarbeitung von Bauxit zu Aluminium an. Es wird angestrebt, diesen weiter zu verwenden. Sie führten Leachingtests nach EN 12457-2 zur Klassifizierung von Abfällen durch. Dafür wurde bei unterschiedlichen Temperaturen gesintertes Material mit unterschiedlich hohen Rotschlammanteilen gebrochen und bei einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 L/kg für 24 h in Wasser geschüttelt. In den Eluaten wurden As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, Fluorid, Chlorid und Sulfat nachgewiesen. Die ausgewaschenen Mengen sind abhängig vom Anteil an Rotschlamm und der Sintertemperatur. Gemäß den Europäischen Grenzwerten für Abfälle sind alle Materialien als nicht inerte, nicht gefährliche Abfälle einzustufen, wobei in einem Fall der Grenzwert für Cr überschritten war. Der durchgeführte Auslaugtest simuliert das Durchsickern von granularem Material. Es ist davon auszugehen, dass ein Auslaugtest an Oberflächen wie der DSLT zu geringeren Werten führt.

Neben den Rohstoffen haben auch Bedingungen bei der Herstellung von Tonziegeln (z.B. Brenntemperatur) Einfluss auf die spätere Auslaugbarkeit von Inhaltsstoffen. Als relativ schwer zu immobilisieren gelten Chrom und Molybdän (Coronado et al. 2015).

5.2.4 Dachfolien

Aufgrund der Zusammensetzung ist zu erwarten, dass aus den Polymerfolien nur geringe Mengen an anorganischen Komponenten auslaugbar sind. Das zeigt sich in den Vorversuchen und auch an den geringen Unterschieden der Leitfähigkeit der Eluate im Vergleich zu den Blindwerten. Auch die pH-Werte der Eluate werden - wie erwartbar - durch die Polymere kaum beeinflusst.

Zink war in Eluaten aus DF5 und DF7 zu erwarten. Es ist bekannt, dass bei der Produktion von EPDM zinkhaltige Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt werden. Im DSLT mit DF7 lag die Konzentration für das erste Eluat im Bereich des GFS-Wertes, nahm dann aber im Verlauf der Versuche ab. Vermutlich ist das verfügbare Zink relativ schnell ausgewaschen. Für Barium aus einer PVC-Folie konnten ebenfalls Emissionsverläufe in Auslaugversuchen ermittelt werden. Die Konzentrationen in den Eluaten lagen deutlich unter dem GFS-Wert.

Einige der in den Vorversuchen vorläufig identifizierten Substanzen sind mit H-Sätzen gekennzeichnet (Neodecansäure, Cyclododecanon, Metilox und verschiedene Phenole). Emissionsverläufe konnten nur für einige Phenole und Cyclododecanon ermittelt werden. Die Konzentrationen von Metilox lagen in den Eluaten unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Auffallend ist, dass bei den Eluaten der beiden EPDM-Dachfolien nur für DF5 Transformationsprodukte von Mercaptobenzothiazol nachweisbar waren, nicht aber für DF7. 2-Mercaptobenzothiazol ist als Vulkanisationsbeschleuniger bei der Herstellung von EPDM bekannt, und es ist bereits beschrieben, dass diese Verbindung und deren Transformationsprodukte aus EPDM freigesetzt werden können (Li et al. 2010, Burkhardt et al. 2010). Laut Hersteller wird durch das Produktionsverfahren erreicht, dass aus DF7 kein Mercaptobenzothiazol oder Transformationsprodukte davon freigesetzt werden. Butylhydroxytoluol und 2,4-Di-tert-butylphenol wurden aus verschiedenen Produkten freigesetzt. Einige der nur aus Eluaten von DF7 nachgewiesenen Phenole stammen möglicherweise von einer Ausgangsverbindung, die als Stabilisator eingesetzt wird. Um den Nachweis dafür zu erbringen, sind weitere, gezielte Untersuchungen erforderlich.

Erhöhte Temperaturen in den Trockenphasen (60 °C im Vergleich zu Raumtemperatur) hatte unterschiedliche Effekte auf Auslaugverläufe aus der PVC-Dachbahn DF3. Während die Auslaugung von Barium bei höherer Trocknungstemperatur anstieg, waren die ausgewaschenen Mengen an TOC, Butyl-diglycol und 2-Phenyl-2-propanol geringer. Das spricht dafür, dass ein hoher Anteil der ausgewaschenen Substanzen relativ leicht verdampfbar ist und unter Anwendungsbedingungen verdunsten kann.

In den Eluaten aus dem DSLT wurden für 4-Octylphenol aus DF7 Konzentrationen von 5 bis 18 µg/L bestimmt. Diese Werte liegen im Bereich von ökotoxikologischen Kennwerten für Wasserorganismen [Fische: Langzeit-LOEC: 35 µg/L, Langzeit-NOEC: 12 µg/L; Aquatische Invertebraten: Akute LC₅₀: 19,6 µg/L, Akute EC₅₀: 13,3 µg/L, Langzeit-NOEC: 24 µg/L (Reproduktion), 39 µg/L (Wachstum) (siehe ECHA-website)]. In den intermittierenden Tauchtests lagen die Konzentrationen unterhalb von 1 µg/L. Für die übrigen Substanzen mit H-Sätzen zu Umweltgefahren lagen die gemessenen Konzentrationen in den Eluaten deutlich unterhalb der ökotoxisch wirksamen Werte.

Beim Vergleich der in den Eluaten gemessenen Konzentrationen mit ökotoxikologischen Kennwerten ist zu beachten, dass die hier durchgeführten Versuche wegen der geringen Anzahl der untersuchten Proben (1 Probe im Vorversuch, 1 Probe im DSLT, 2 Proben im intermittierenden Tauchtest) nur orientierenden Charakter haben können. Auch wenn Dachfolien als horizontal verbaute Materialien dem vollständigen Regen ausgesetzt sind, und Wasser für einige Zeit auf horizontalen Dachflächen stehen kann, sind die im DSLT anzuwendenden Kontaktzeiten unrealistisch hoch. Es ist anzunehmen, dass die tatsächlich an Bauwerken auftretenden Konzentrationen und die freigesetzten Mengen geringer sind als in Eluaten aus dem DSLT (siehe auch Kapitel 5.1.2 und 5.1.4).

Additive, die in Polymerdachbahnen enthalten sein können, wurden von Ernst (2009) zusammengestellt. Demnach können Dachbahnen Flammschutzmittel, Weichmacher, UV-Absorber, Stabilisatoren,

Antioxidantien, Farbpigmente, Vulkanisationsbeschleuniger, Biozide und Durchwurzelungsschutzmittel enthalten. Burkhardt et al. (2010) haben das Vorkommen verschiedener Additive in 19 verschiedenen Kunststoffdachbahnen und die Auslaugung ausgewählter Substanzen untersucht. Tabelle 37 enthält eine Gegenüberstellung mit Ergebnissen von Burkhardt et al. für Substanzen, die auch in diesem Vorhaben identifiziert wurden.

Tabelle 37: In Dachbahnen und Eluaten nachgewiesene Substanzen – Vergleich mit Literaturdaten

Substanz	Nachweis im Polymer	Nachweis in Eluaten		
		Burkhardt et al. 2010	Vorversuche	Auslaugversuche**
Benzothiazol	EPDM	EPDM	EPDM (nur DF5)	
Butylhydroxytoluol	FPO	Hintergrundkonzentration	FPO, EVA, EPDM (DF5)	EVA, EPDM
1Di-tert-butylphenol*	FPO		PVC, FPO, PIB, EVA, EPDM	EPDM
DIDP	PVC		PVC, EVA	
Metilox	FPO, EPDM		FPO, PIB, EVA, EPDM (nur DF5)	Unterhalb der Bestimmungsgrenze
Ba		v.a. bei PVC	PVC	PVC
Zn		EPDM, FPO, PVC	EPDM	EPDM

*unterschiedliche Isomere bei Burkhardt et al. (2010) und in diesen Versuchen, **quantifiziert (DF3, DF6 und DF7)
DF1 und DF3: PVC, DF2: FPO, DF4: PIB, DF5 und DF7: EPDM, DF6: EVA

6 Vorschläge für Kriterien für Blauen Engel für berechnete Bauprodukte

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass zwischen Bauprodukten deutliche Unterschiede hinsichtlich der Auslaugung von Substanzen zu beobachten sind. Dabei gibt es durchaus Bauprodukte, aus denen sowohl wenig anorganische als auch organische Komponenten auslaugbar sind. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass Auslaugversuche eine Differenzierung gegenüber Rezepturdaten oder Gehaltsanalysen in Bauprodukten erlauben.

Da Auslaugung aus berechneten Bauteilen während der Nutzungsdauer über längere Zeiträume erfolgen kann, ist es erforderlich, Auslaugvorgänge als zeitabhängige Prozesse – genauer: in Abhängigkeit von der Wasserkontaktzeit – zu beobachten. Ergebnisse aus einmaligen Tauchereignissen können zu Fehleinschätzungen bezüglich der langfristigen Freisetzung von Stoffen führen. Sowohl die für Bauprodukte entwickelte ‚horizontale dynamische Auslaugprüfung‘ nach CEN/TS 16637-2 (DSLIT) als auch der für Beschichtungen genormte intermittierende Tauchtest nach EN 16105 sind grundsätzlich geeignet, um Freisetzungsprozesse zu beschreiben. In den DSLIT-Versuchen werden möglicherweise deutlich zu hohe Freisetzungen beobachtet. Es wird empfohlen, für die einzelnen Bauprodukte das Testverfahren heranzuziehen, dass zukünftig in den entsprechenden oder vergleichbaren Produktnormen festgelegt ist. Auf diese Weise können Produkte mit einem Blauen Engel unmittelbar mit übrigen auf dem Markt befindlichen Produkten verglichen werden. Alternative Untersuchungen können erforderlich sein für Bauprodukte, bei denen die Oberflächeneigenschaften so modifiziert sind, dass Eindringen von Wasser bei üblichen Niederschlägen reduziert wird, oder von denen relativ viel Niederschlagswasser aufgenommen und durch Verdunsten wieder aus dem Bauprodukt abgegeben wird.

Einen ersten Anhaltspunkt für auslaugbare Ionen geben Leitfähigkeitsmessungen der Eluate, während TOC-Messungen ausgewaschene organische Substanz als Summenparameter anzeigen. Deshalb sollten diese Werte bei Auslauguntersuchungen erhoben werden. Ebenso sollte der pH-Wert der Eluate erfasst werden, weil daraus Rückschlüsse auf die Auslaugbarkeit und Stabilität von Substanzen möglich sind. Diese Daten geben aber keine Auskunft über mögliche schädigende Wirkungen. Um pH-Daten aus Laborversuchen zur Umweltbewertung zu verwenden, muss sichergestellt sein, dass diese repräsentativ für Freilandbedingungen und mögliche Materialveränderungen während der Nutzung sind.

Bei der Festlegung von Kriterien erscheinen unterschiedliche Betrachtungsweisen für synthetische organische Bauprodukte mit festgelegten Rezepturen bzw. Bauprodukte mit mineralischen Bestandteilen angebracht. Für synthetische organische Produkte ist es möglich, diese genau zu charakterisieren und in Zusammenarbeit mit dem Hersteller die Rezepturbestandteile festzulegen, deren Auslaugbarkeit zu prüfen ist. Nicht erfasst werden bei dieser Herangehensweise allerdings Transformationsprodukte, die erst im Laufe der Zeit entstehen. Es ist damit zu rechnen, dass das Wissen über derartige Produkte durch gezielte Untersuchungen und möglicherweise auch durch Befunde aus Monitoring-Studien in den kommenden Jahren deutlich wächst. Wenig effektiv erscheint es derzeit, für Bauprodukte mit unbekannter Zusammensetzung mittels non-target-Analysenverfahren möglichst viele ausgewaschene Substanzen zu identifizieren. Die erforderlichen Verfahren sind aufwendig und garantieren keine vollständige Erfassung aller Substanzen. Auch eine vollständige Analyse aller in der ‚indicative list‘ zusammengestellten Substanzen ist zu aufwendig.

Üblicherweise werden aus Bauprodukten verschiedene, chemisch sehr unterschiedliche organische Stoffe ausgewaschen. Um diese qualitativ und quantitativ zu erfassen, sind jeweils geeignete, zum Teil aufwendige und nicht allgemein übliche Analysenverfahren erforderlich. Diese sollten möglichst gezielt eingesetzt werden. Für die Untersuchung von Bauprodukten, aus denen organische Verbindungen freigesetzt werden können, ist deshalb eine enge Zusammenarbeit mit dem Hersteller erforderlich.

Für mineralische Produkte kann die Zusammensetzung deutlich von den aus der Natur gewonnenen Ausgangsstoffen abhängen. Hier empfiehlt es sich, Bestandteile zu definieren, die nicht oder nur begrenzt enthalten sein dürfen.

Ein wesentlicher Aspekt ist, ob Produkte vertikal oder horizontal verbaut werden sollen. Horizontal verbaute Produkten kommen mit dem gesamten Niederschlagswasser in Kontakt, und es fallen große Volumina an Ablaufwasser an, während vertikal orientierte Produkte nur dem aus der entsprechenden Richtung anfallenden Schlagregen ausgesetzt sind.

Lacke für Außenanwendungen haben komplexe Rezepturen mit organischen und anorganischen Komponenten. Trotzdem wurde nur eine geringe Freisetzung sowohl von organischen als auch von anorganischen Komponenten beobachtet. Allerdings traten in den Eluaten der untersuchten Produkte auch Substanzen mit H-Sätzen zu Umweltgefahren auf. Beschränkungen für die Konservierung von Bauprodukten gelten bereits für verschiedene Bauprodukte, die mit dem Blauen Engel gekennzeichnet sind (Innenraumwandfarben, Dichtmassen und Klebstoffe). Dieses Konzept kann vermutlich auch auf Lacke für Außenanwendungen übertragen werden.

Bei **Wärmedämmverbundsystemen** muss mit vergleichsweise hoher Freisetzung anorganischer und organischer Komponenten gerechnet werden. Da Substanzen aus tieferen Schichten an die Oberfläche diffundieren können, sollten nur Gesamtsysteme als Bauprodukte mit geringer Auslaugung gekennzeichnet werden. Wichtig kann dabei vermutlich auch das verwendete EPS sein. Aus WDVS können anorganische Komponenten freigesetzt werden, für die GFS-Werte bzw. Umweltqualitätsnormen festgelegt sind. Die ausgewaschenen organischen Substanzen werden durch Glycole dominiert. Es können aber auch Substanzen ausgewaschen werden, die mit H-Sätzen zu Umweltgefahren gekennzeichnet sind (Emulgatoren, Tenside, Antioxidantien, Monomere, Weichmacher, Filmbildehilfsmittel, Komponenten von Härtern). Die Entwicklung biozidfreier WDVS ermöglicht den Verzicht auf Filmschutzmittel. Konservierungsmittel sind sicher trotzdem erforderlich. Bei den dafür üblichen Isothiazolinonen muss vor allem zu Beginn der Nutzung damit gerechnet werden, dass sie in Regenablaufwasser vorkommen. Zu beachten ist, dass biozidfreie WDVS mit besonderen Oberflächeneigenschaften entwickelt wurden. Diese Eigenschaften können durch die Wassereexposition im Laborversuch unter Umständen unterdrückt werden. Es kann erforderlich sein, die Freisetzung von Stoffen aus diesen Produkten in kontrollierten Beregnungsversuchen oder unter Freilandbedingungen zu testen.

Aus Ton gebrannte **Dachziegel** sind gute Anwärter für eine Kennzeichnung als Bauprodukte mit geringer Auslaugung. Hier kann sich die Betrachtung der auslaugbaren Komponenten auf anorganische Komponenten konzentrieren. Diese sind mittels Multimethoden in ihrer Gesamtheit gut erfassbar. Die Zusammensetzung der Eluate ist einerseits abhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, andererseits aber auch davon, inwieweit auslaugbare Komponenten durch das Herstellverfahren fixiert werden. Es wurden auch Unterschiede in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung beobachtet. Auffällig war, dass einige Komponenten (hier Cu, Mn und Sr) offensichtlich aus einer Glasur auslaugbar waren. Auch für Dachziegel gilt, dass für eine mögliche Kennzeichnung als Bauprodukt mit geringer Auslaugung das Endprodukt untersucht werden muss. Zusätzliche Informationen zur Herkunft der Ausgangsstoffe und dem Herstellungsverfahren erscheinen notwendig.

Aus **Betondachsteinen** werden etwas größere Mengen an Alkali- und Erdalkalimetallen ausgewaschen, die für eine Umweltbetrachtung sicher nicht relevant sind. Bei beschichteten Betondachsteinen ist auch die Auslaugung organischer Substanzen zu betrachten, wobei vor allem Zusätze von Bioziden kritisch sind und eine Kennzeichnung als Bauprodukt mit geringer Auslaugung ausschließen sollten.

Dachfolien können ebenfalls Bauprodukte mit geringer Auslaugung sein. Das betrifft nur zu einem geringen Anteil anorganische Komponenten (z.B. Ba aus PVC und Zn aus EPDM). Einen großen Teil der ausgewaschenen organischen Substanzen bilden Glycole. Allerdings ist mit der Auslaugung verschiedener weiterer Substanzen zu rechnen, die umweltschädliche Eigenschaften haben können. Das sind zum Beispiel Weichmacher, weitere Lösungsmittel, Stabilisatoren und eventuell auch Transformationsprodukte, die unter UV-Einfluss oder bei Wasserkontakt entstehen. Die Freisetzung dieser Stoffe ist sowohl von der Rezeptur als auch vom Herstellungsverfahren abhängig. Wurzelfestigkeit ohne Zugabe von zusätzlichen Substanzen kann ein Kriterium zur Vergabe des Blauen Engels sein.

7 Quellenverzeichnis

- Bandow, Nicole; Gartiser, Stefan; Ilvonen, Outi; Schoknecht, Ute (2018): Evaluation of the impact of construction products on the environment by leaching of possibly hazardous substances. *Environmental Sciences Europe* 30:14, 1-12
- BauPVO: Verordnung (EU) Nr. 305/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. März 2011 zur Festlegung harmonisierter Bedingungen für die Vermarktung von Bauprodukten und zur Aufhebung der Richtlinie 89/106EWG des Rates. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:088:0005:0043:DE:PDF>
- Blauer Engel – Das Umweltzeichen. <https://www.blauer-engel.de/>
- Bollmann, Ulla E.; Vollertsen, Jes; Carmelit, Jan; Bester, Kai (2014a): Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes. *Water research* 56, 66-76
- Bollman, Ulla E.; Tang, Camilla; Eriksson, Eva; Jönsson, Karin; Vollertsen, Jes; Bester, Kai (2014b): Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources. *Water research* 60, 64-74
- Bollmann, Ulla E.; Minelgaite, Greta; Schlüsener, Michael; Ternes, Thomas; Vollertsen, Jes; Bester, Kai (2016): Leaching of terbutryn and its photodegradation products from artificial walls under natural weather conditions. *Environmental Science and Technology* 50, 4289-4295
- Breuer, Klaus; Mayer, Florian; Scherer, Christian; Schwerd, Regina; Sedlbauer, Klaus (2012): Wirkstoffauswaschung aus hydrophoben Fassadenbeschichtungen: Verkapselte versus unverkapselte Biozidsysteme. *Bauphysik* 34(1) 19-23
- Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser 2016. <http://www.lawa.de>
- Burkhardt, Michael; Eugster, Jakob; Zuleeg, Steffen; Boller, Markus (2010): Biozide und Additive Gebäudehüllen: Auswaschung und Eintrag in die Gewässer (URBIC). Teilprojekt Kunststoffdachbahnen (PROOF). Auswaschung von Additiven aus Kunststoffdachbahnen unter Einwirkung von Wasser, Dübendorf. <https://www.dora.lib4ri.ch/eawag/islandora/object/eawag:14690>
- Burkhardt, Michael; Zuleeg, Steffen; Vonbank, Roger; Schmid, P.; Hean S.; Lamani, X.; Bester, Kai; Boller, Markus (2011): Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. *Water Science and Technology* 63(9) 1974-1982
- Burkhardt, Michael; Zuleeg, Steffen; Vonbank, Roger; Bester, Kai; Carmeliet, Jan; Boller, Markus; Wangler, Timothy (2012): Leaching of biocides from facades under natural weather conditions. *Environmental Science and Technology* 46(109) 5497-5503
- Charters, Frances J; Chochrane, Thomas; O'Sullivan, Aisling D. (2016): Untreated runoff quality from roof and road surfaces in a low intensity rainfall climate. *Science of the Total Environment* 550, 265-272
- Coronado, M.; Segadães, A.M.; Andrés, A. (2015): Using mixture design of experiments to assess the environmental impact of clay-based structural ceramics containing foundry wastes. *Journal of Hazardous Materials* 299, 529-539
- DIBt (2011): Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser. <https://www.dibt.de>
- DIN CEN/TR 17105:2018-2: Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Leitfaden für die Anwendung von ökotoxikologischen Untersuchungen auf Bauprodukte; Deutsche Fassung CEN/TR 17105:2017
- DIN CEN/TS 16637-2:2014-11: Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung; Deutsche Fassung CEN/TS 16337-2:2014
- DIN EN 16105:2011-12: Beschichtungsstoffe – Laborverfahren zur Bestimmung der Freisetzung von Substanzen aus Beschichtungen in intermittierendem Kontakt mit Wasser; Deutsche Fassung EN 16105:2011
- ECHA homepage: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/registered-substances>
- Ernst, Wolfgang; Burkhardt, Michael; Jauch, Martin; Spaniol, Werner (2009): Dachabdichtung, Dachbegrünung, Eigenverlag, ISBN 978-3-00-025189-4
- Gartiser, Stefan; Heisterkamp, Ines; Schoknecht, Ute; Bandow, Nicole; Burkhardt, Michael; Ratte, Monika; Ilvonen, Outi (2017a): Recommendation for a test battery for ecotoxicological evaluation of the environmental safety of construction products. *Chemosphere* 171, 580-587
- Gartiser, Stefan, Heisterkamp, Ines; Schoknecht, Ute; Burkhardt, Michael; Ratte, Monika; Ilvonen, Outi; Brauer, Frank; Brückmann, Jan; Dabrunz, André; Egeler, Philipp; Eisl, Andrea-Maria; Feiler, Ute; Fritz, Ines; König, Sabina; Lebertz, Herbert; Pandard, Pascal; Pötschke, Gabriele; Scheerbaum, Dirk; Schreiber, Frank; Soldán, Přemysl; Weiß, Roland; Weltins, Reinhilde (2017b): Results from a round robin test for the ecotoxicological evaluation of construction products using leaching tests and an aquatic test battery. *Chemosphere* 175, 138-146
- Indicative List of Regulated Dangerous Substances possibly associated with Construction Products under the CPD. Abrufbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/produkte/bauprodukte/eu-recht-fuer-bauprodukte>
- Kaegi, Ralf; Sinnet, Brian; Zuleeg, Steffen; Hagendorfer, Harald; Mueller, Elisabeth; Vonbank, Roger; Boller, Markus; Burkhardt, Michael (2010): Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environmental Pollution* 158(9) 2900-2905

Kommission Nachhaltiges Bauen am Umweltbundesamt (2016): Stoffeinträge in die lokale Umwelt aus Gebäuden und Bauprodukten. Umweltbundesamt Dessau, <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

Li, Xiaolin; Berger, William; Musnte, Craig; Mattina MaryJane Incorvia (2010): Characterization of substances released from crumb rubber material used on artificial turf fields. *Chemosphere* 80, 270-285

Luft, Agnessa; Bröder, Kathrin; Kunkel, Uwe; Schulz, Manoj; Dietrich, Christian; Baier, Roland; Heininger, Peter; Ternes, Thomas A. (2017): Nontarget analysis via LC-QTOF-MS to assess the release of organic substances from polyurethane coating. *Environmental Science and Technology* 51(17) 9979-9988

Nawrot, Nicole; Wojciechowska (2018): Assessment of trace metals leaching during rainfall events from building rooftops with different types of coverage – case study. *Journal of Ecological Engineering* 19/3, 45-51

REACH: Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe...<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/de/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006R1907-20171010&rid=1>

REACH-Verordnung, Annex XVII, Liste der Beschränkungen. <https://echa.europa.eu/de/substances-restricted-under-reach>

Schlummer, Martin; Vogelsang, Jörg; Fiedler, Dominik; Gruber, Ludwig; Wolz, Gerd (2015): Rapid identification of polystyrene foam wastes containing hexabromocyclododecane or its alternative polymeric flame retardant by X-ray fluorescence spectroscopy. *Waste Management & Research* 33, 662-670.

Schoknecht, Ute; Gruycheva, Jana; Mathies, Helena; Bergmann, Hannelore; Burkhardt, Michael (2009): Leaching of biocides used in façade coatings under laboratory conditions. *Environmental Science and Technology* 43, 9321-9328

Schoknecht, Ute; Sommerfeld, Thomas; Borho, Nicole; Bagda, Engin (2013): Interlaboratory comparison for a laboratory leaching test procedure with facade coatings. *Progress in organic coatings* 76 (2/3) 351-359

Schoknecht, Ute; Mathies, Helena; Wegner, Robby; Uhlig, Steffen; Baldauf, Henning; Colson, Bertrand (2016): Emissions of material preservatives into the environment – realistic estimation of environmental risks through the improved characterisation of the leaching of biocides from treated materials used outdoors. UBA-Texte 22/2016, <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

Schöpel, Miriam; Polcher, Alexandra; Burgstaller, Maria; Joas, Anke; Blepp, Markus; Krueger, Nicole; Hofbauer, Wolfgang; Thiel, André (2018): Weiterentwicklung des Umweltzeichens Blauer Engel für Wärmedämmverbundsysteme: Kriterien für Dämmstoffe sowie biozidfrie Putze und Beschichtungen. UBA-Texte 30/2018, <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

Schwerd, Regina; Scherer, Christian; Breuer, Klaus (2015): Wirkstoff-Restgehalte verkapselter und freier Biozide in hydrophoben Fassadenbeschichtungen. *Bauphysik* 37(6) 308-314

Scribot, Cyril; Maherzi, Walid; Benzerzour; Mahfoud; Mamindy-Pajany, Yannick (2018): A laboratory-scale experimental investigation of the reuse of a modified red mud in ceramic materials production. *Construction and Building Materials* 163, 21-31

Sharifi, Soroosh; Haghsheenas Mohammad Masoud; Deksis, Tolessa; Green, Peter; Hare, William; and Massoudieh, Arash. (2014). "Storm Water Pollution Source Identification in Washington, DC, Using Bayesian Chemical Mass Balance Modeling." *J. Environ. Eng.*, 140(3), 04013015.

Sulaiman, Fazrul Razman; Brimblecombe, Peter, Grossi Carlota M (2016): Mobilisation of trace elements on roofing tiles. *Indoor and Built Environment* 25(2) 329-339

Umweltqualitätsnormen (UQN) für prioritäre Stoffe und weitere Stoffe des chemischen Zustands. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1/dokumente/umweltqualitaetsnormen_des_chemischen_zustands.pdf

Wangler, Timothy P.; Zuleeg, Steffen; Vonbank, Roger; Bester, Kai; Boller, Markus; Carmeliet, Jan; Burkhardt, Michael (2012): Laboratory scale studies of biocide leaching from façade coatings. *Building and Environment* 54, 168-173

Wicke, Daniel; Matzinger, Andreas; Rouault, Pascale (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. Abschlussbericht OGRE. http://www.kompetenz-wasser.de/wp-content/uploads/2017/11/abschlussbericht_ogre_final_rev2.pdf

Zuin, S.; Gaiani, M.; Ferrari, A.; Golanski, L. (2014): Leaching of nanoparticles from experimental water-borne paints under laboratory test conditions. *Journal of Nanoparticle Research* 16(1) Article number 2185

Zhang, Qianqian; Wang, Xiaoke; Hou, Peiqiang; Wan, Wuxing; Li, Ruida; Ren, Yufen; Ouyang, Zhiyun (2014): Quality and seasonal variation of rainwater harvested from concrete, asphalt, ceramic tile and green roofs in Chongqing, China. *Journal of Environmental Management* 132, 178-187