

Auswaschung von verkapselten Bioziden aus Fassaden



Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt BAFU
Abteilung Abfall, Stoffe, Biotechnologie
Sektion Biozide und Pflanzenschutzmittel
3003 Bern
Schweiz

Bearbeitung

- Michael Burkhardt
HSR Hochschule für Technik Rapperswil,
Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (UMTEC),
8640 Rapperswil, Schweiz
Kontakt: michael.burkhardt@hsr.ch

- Roger Vonbank
Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa),
Abteilung Bautechnologien,
8600 Dübendorf, Schweiz)

Dieser Bericht wurde im Auftrag des BAFU verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Rapperswil, 1. September 2011

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1	Einleitung	1
2	Verkapselung von Bioziden	2
2.1	Ziel der Verkapselung	2
2.2	Marktverfügbare Technologie.....	2
2.3	Marktbedeutung.....	2
2.4	Zukünftige Entwicklungen	3
3	Experimentelles Vorgehen	4
3.1	Untersuchte Fassadensysteme.....	4
3.2	Bewitterung.....	5
3.3	Probenahme	6
3.4	Chemische Analytik	6
4	Ergebnisse	7
4.1	Konzentrationsverlauf.....	7
4.2	Kumulativer Austrag	8
4.3	Massenbilanz.....	9
5	Schlussfolgerungen	10
6	Anhang.....	11

Zusammenfassung

Seit 2001 werden Biozide gegen Algen und Pilze in Fassadenbeschichtungen auch verkapselt eingesetzt. Durch die Verkapselung soll unter anderem die hohe Auswaschung an neuen Fassaden reduziert werden. Verwendet werden zur Einbettung der Wirkstoffe Polymerkugeln mit 10-20 μm Grösse. Diese Technologie des „controlled release“ wird gegenwärtig von einem Hersteller angeboten. Es ist zu erwarten, dass innerhalb der nächsten 2-5 Jahre alle Hersteller entsprechende Produkte auf dem Markt anbieten und diese Technologie den Applikationsstandard darstellt.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde die prinzipielle Wirksamkeit der Verkapselungstechnologie auf die Auswaschung der Wirkstoffe Diuron, Terbutryn, OIT und DCOIT unter Laborbedingungen geprüft. Die Tests erfolgten mit Kompaktfassaden, bestehend sowohl aus Deckputz als auch Deckputz mit Farbanstrich, in einer Bewitterungskammer. Der Putz und die Farbe waren mit Bioziden ausgerüstet. In der Kammer sind Temperatur und Beregnung (84mal je 80 L/m^2) eingestellt worden. Die Biozidkonzentrationen wurden in Abflussproben und Beschichtungsmaterial bestimmt.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Auswaschung von Bioziden aus Fassaden, insbesondere aus neuen Beschichtungen, durch die Verkapselung reduzieren lässt. Über die gesamte Versuchsdauer betrachtet wurde die Auswaschung von Diuron, Terbutryn und OIT, appliziert in Polymer basierten Mikrokapseln, um 30% reduziert im Vergleich mit der frei verfügbaren Form. Bis zum 13. Abflussereignis, korrespondierend mit einer Beregnungsmenge von 1040 L/m^2 , liegt die Reduktion zwischen einem Faktor 2 für Diuron und Faktor 6 für OIT. Für DCOIT in der verwendeten Form ist der Einfluss gering, da schon die konventionelle Applikation nur geringe Auswaschungsverluste aufweist. Im verputzten System scheint die Verkapselung wirkungsvoller als in der Beschichtung mit Farbanstrich. Der Grund liegt darin, dass auch der Farbanstrich als Diffusionsbarriere wirkt und die Biozide langsamer sowie in geringeren Mengen an die Fassadenoberfläche gelangen. Darüber hinaus deuten die Massenbilanzen für DCOIT und OIT an, dass sich Wirkstoffverluste durch die chemische Umwandlung von den Isothiazolinonen OIT und DCOIT durch Verkapselung reduzieren lassen. Ob das vollständige Reduktionspotential in Marktprodukten erzielt wird, hängt von (1) dem Wirkstoff, (2) der Verkapselungstechnologie und (3) der Farb- / Putzmatrix ab.

1 Einleitung

Organisch gebundene Farben und Putze für Fassaden werden mit Bioziden gegen Algen- und Pilzwachstum geschützt. Das Befallsrisiko ist besonders auf gut wärmegeämmten Fassaden hoch. Vor allem auf hydrohoben Kompaktfassaden tritt häufig Tauwasser auf und dieses wird von der Beschichtung aufgenommen und nur langsam wieder abgegeben. Damit ist eine wesentliche Voraussetzung für Algen- und Pilzwachstum geschaffen.

Zur Filmkonservierung eingesetzt werden im Wesentlichen vier biozide Wirkstoffe gegen Algen (Diuron, Isoproturon, Terbutryn, Irgarol) und fünf weitere Biozide gegen Algen und/oder Pilze (OIT, DCOIT, Carbendazim, IPBC, Zinkpyrithion). In Kontakt mit Wasser diffundieren die Wirkstoffe an die Oberfläche. Gelangt Regen (sog. „Schlagregen“) auf die Fassadenoberfläche, so werden die dort angereicherten Biozide abgewaschen. Betroffen sind vor allem Fassaden auf der Wetterseite eines Gebäudes. Das Abwaschen ist also ein stark expositionsabhängiges Phänomen und verbindet sich dort mit einem Austrag in die Umwelt. An neu installierten Fassaden werden Biozide in vergleichsweise höheren Konzentrationen als an älteren Fassaden freigesetzt¹.

Verschiedene Lösungen zur reduzierten Auswaschung von Bioziden befinden sich in Entwicklung oder sind bereits auf dem Markt eingeführt. Vor allem verkapselte Biozide sind seit einigen Jahren etabliert und werden damit beworben, auch die hohe und unerwünschte Anfangsauswaschung deutlich zu reduzieren (Abbildung 1).

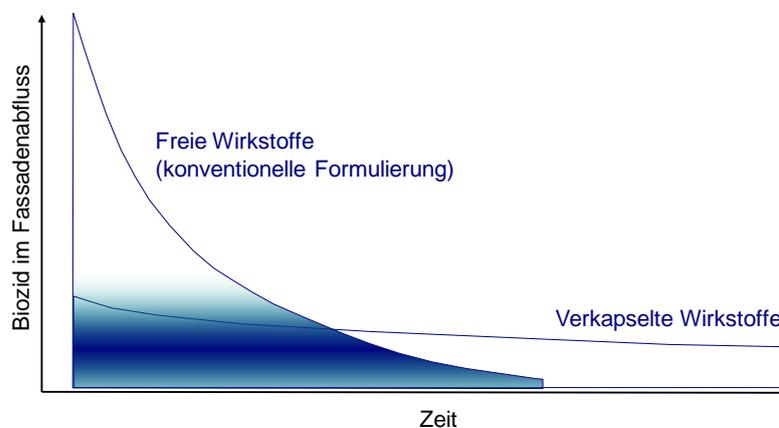


Abbildung 1: Angenommener Verlauf der Auswaschung von verkapselten Wirkstoffen gegenüber dem bekannten Auswaschverhalten von konventionell formulierten Bioziden².

In der vorliegenden Studie wird untersucht, wie sich das Auswaschverhalten von verkapselten Bioziden in Fassadenmaterialien gegenüber einer konventionellen Applikation unterscheidet. Damit werden erste Grundlagen zur Beurteilung der Wirksamkeit von verkapselten Biozidprodukten auf die Auswaschung bereitgestellt.

¹ Burkhardt, M., S. Zuleeg, R. Vonbank, K. Bester, M. Boller, J. Carmeliet und T.P. Wangler: Biocide leaching from building façades II: Field study. Zur Veröffentlichung eingereicht.

² Die Abbildung wurde von der Firma Thor GmbH, Speyer/Deutschland, zur Verfügung gestellt.

2 Verkapselung von Bioziden

2.1 Ziel der Verkapselung

Die Mikroverkapselung von Bioziden ist noch eine vergleichsweise junge, aber dennoch bereits etablierte Technologie, die unter anderem zur Kontrolle der Biozidauswaschung eingesetzt wird. Mit der Anwendung von verkapselten Wirkstoffen in Farbe oder Putz kann der hohe Auswaschverlust zu Beginn reduziert werden. Daher lässt sich gemäss Hersteller in bestimmten Produkten die Biozidkonzentration herabsetzen. In anderen Produkten dagegen wird die gleiche Dosierung wie bei einer konventionellen Ausrüstung, damit zusätzlich über einen längeren Zeitraum als bisher der Bewuchs kontrolliert werden kann. Neben der Verkapselung des einzelnen Wirkstoffs ist auch die ausgewogene Zusammenstellung der Wirkstoffe entscheidend. Insofern hängt die Höhe der Dosierung vom gesamten Systemaufbau ab und erfolgt mit dem Ziel, immer noch die erforderliche minimale Hemmkonzentration (MIC) auf die Zielorganismen sicherzustellen. Darüber hinaus besteht mit der Verkapselungstechnologie die Möglichkeit, rasch transformierbare Wirkstoffe einzusetzen, deren Anwendung in der unverkapselten Form aufgrund technischer Faktoren bisher nur eingeschränkt möglich war (u.a. Isothiazolinone, IPBC). Die kontrollierte Auswaschung wird auch als „smart release“ oder „controlled release“ vermarktet.

2.2 Marktverfügbare Technologie

Gegenwärtig wird die Technologie der Polymer basierten Mikroverkapselung für Fassadenbiozide von einem Hersteller angeboten³. Für 50% aller Partikel (D50) liegt der Durchmesser bei 10-20 µm, wobei flüssig vorliegende Biozide (OIT, DCOIT) in geringfügig kleineren Mikropartikeln eingebettet sind. Die Biozide sind unter dem Markennamen „ACTICIDE®“ erhältlich. Darunter befinden sich auch Produkte, die verkapselte und unverkapselte Wirkstoffe in Kombination enthalten.

Als erstes Biozid wurde der Wirkstoff Zinkpyrithion im Jahr 2001 als Bestandteil einer entsprechenden Formulierung verkapselt angeboten, da dieser Wirkstoff an Fassaden unter alkalischen Milieubedingungen relativ leicht ausgetragen werden kann. Im Jahr 2004 stand OIT in verkapselter Form für die Verwendung in der Filmkonservierung zur Verfügung. OIT weist die höchste Wasserlöslichkeit unter den hier untersuchten Wirkstoffen auf (Tab. 1). Mit OIT wurde insofern ein weiterer Wirkstoff in eine verkapselte Form gebracht, der an neuen Fassaden konventionell appliziert relativ leicht ausgewaschen werden kann. 2006 folgten die als Algizide eingesetzten Wirkstoffe Terbutryn und Diuron. Zu den heute verfügbaren verkapselten Bioziden zählt neben DCOIT auch IPBC. Prinzipiell lassen sich mit dieser am Markt befindlichen Technologie gemäss Herstellerangaben alle verfügbaren Biozide für Beschichtungsmaterialien individuell und gezielt verkapseln.

2.3 Marktbedeutung

Der Hersteller Thor GmbH verkauft in der EU und Schweiz für Fassadenmaterialien fast nur noch Produkte mit verkapselten Bioziden (pers. Mitteilung T. Wunder, 2011). Zum Marktanteil bei der Filmkonservierung von Putzen und Farben liegen aber keine genaueren Informationen vor.

³ Die Firma Thor GmbH, Speyer/Deutschland, besitzt für diese Technologie die Patentrechte (Antimikrobielle Mikropartikel, DE 10 2006 030 705 A1; Beschichtungsmasse mit Biozidmikrokugeln, EP 1 698 672 A).

In der Schweiz weist nur ein Farbhersteller auf seiner Homepage sowie in einem Fachartikel explizit darauf hin, dass die eingesetzten Biozide verkapselt vorliegen⁴. Andere Hersteller haben im persönlichen Gespräch mitgeteilt, dass diese Technologie eingesetzt wird. In der Schweiz dürften heute 25-40% aller professionellen Produkte für Kompaktfassaden mikroverkapselte Biozide enthalten.

2.4 Zukünftige Entwicklungen

Für die Verkapselungstechnologie in Fassadenbeschichtungen ist seitens der Kunden eine stark steigende Nachfrage zu verzeichnen. Daher entwickeln gegenwärtig alle Hersteller entsprechende Produkte. Nachfolgend eine Zusammenstellung der erwarteten Entwicklungen, die jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt:

- Arch Chemicals GmbH setzt sich sehr intensiv mit dem Thema auseinander und verfolgt mehrere Strategien der Verkapselung für verschiedene Biozide. Der Markteintritt ist innerhalb von 1-2 Jahren vorgesehen (pers. Mitteilung H. Peters, 2011).
- Dow Chemicals hat seit 2 Jahren verkapseltes DCOIT für die Antifouling-Anwendung auf dem Markt (SEA-NINE™ CR2)⁵. Für den Filmschutz an Fassaden werden andere Verkapselungstechnologien geprüft (pers. Mitteilung G. Tiedtke, 2011).
- International Specialty Products Inc. (ISP) hat 2011 das Produkt „Fungitrol® 940 CR“ mit dem wenig stabilen Wirkstoff IPBC vorgestellt⁶. Mit diesem Produkt soll nicht nur die Auswaschung, sondern auch das Verfärbungsrisiko beim Einsatz von IPBC-haltigen Filmkonservierungsmitteln reduziert werden.
- LANXESS verfolgt mehrere Strategien der Verkapselung, die zum gewünschten „controlled release“ und zur Verbesserung der Langzeitwirkung in Farben und Putzen führen. Zum Beispiel die Einbettung der Wirkstoffe im Prozess der Extrusion, einem physikalisch-mechanischen Verfahren (via Extruder) oder durch den chemischen Prozess der Polymerisation (pers. Mitteilung T. Groth, 2011).
- Troy Chemie GmbH wird in den nächsten zwei Jahren mehrere Biozide (u.a. Algizide) ebenfalls mit Polymer basierter Mikroverkapselung auf den Markt bringen (pers. Mitteilung T. Heuer, 2011).

Innerhalb von 2-5 Jahren werden verkapselte Biozide von allen Herstellern angeboten und vermutlich Stand der Technik sein. Aufgrund der unterschiedlichen Technologien zur Verkapselung sind produktspezifische Unterschiede im Auswaschverhalten der Biozide zu erwarten.

⁴ Dold AG (2010): Verkapselte Biozide wirken länger. Applica, Seite 35.

⁵ www.dow.com/microbial/news/2010/20100319a.htm

⁶ www.ispcoatings.com/images/files/ISP-PCH6330_Fungitrol_940CR.pdf

3 Experimentelles Vorgehen

Die Auswaschung von vier Bioziden (Diuron, Terbutryn, OIT, DCOIT) mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften (Tabelle 1) wurde an Wärmedämmverbundsystemen (Kompaktfassaden) in einer Bewitterungskammer untersucht (Abbildung 2). Die Biozide wurden in den gleichen Mengen in frei verfügbarer und verkapselter Form in die Putz- und Farbmatrix eines Herstellers frisch eingemischt. Unterschiede in der Biozidauswaschung lassen sich daher unmittelbar auf den Einfluss der Verkapselungstechnologie zurückführen. Damit sollte auch eine mögliche Wirkstofffreisetzung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer des Gebäudes auf die Konzentration im Nassprodukt ausgeschlossen werden. Entsprechend der Vorgaben der „European Organisation for Technical Approvals“ (EOTA) ist die Bewitterung geeignet, das hydrothermische Verhalten von Fassadensystemen unter zulassungsrelevanten Bedingungen zu testen.

Tabelle 1: Dargestellt sind für die untersuchten Biozide jeweils die Wasserlöslichkeit und der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient.

	WL (mg/L)	Kow (mg/L)	logKow
DCOIT	5	9120	3.96
Terbutryn	22	5495	3.74
Diuron	40	603	2.78
OIT	500	1288	3.11

3.1 Untersuchte Fassadensysteme

Auf Basis marktüblicher Putz- und Farbprodukte sind zwei Beschichtungssysteme (1.95 m Höhe x 0.75 m Breite) jeweils mit konventioneller Biozidausrüstung und mit mikroverkapselten Bioziden erstellt worden (Abbildung 3). Jedes Biozid wurde in den Deckputz mit 750 mg a.i./kg und in die Farbe mit 1500 mg a.i./kg eingerührt. Auch in üblichen Markt Rezepturen wird in Farben tendenziell eine doppelt so hohe Konzentration wie im Putz eingesetzt. Aus den Konzentrationen und den Beschichtungsmengen resultiert der flächenbezogene Wirkstoffgehalt:

1. Systemaufbau „Putz“

Kunstharzgebundener Deckputz (Bindemittel Styrolacrylat, 2 mm Körnung, Farbton weiss, 3.0 kg/m² Feucht- bzw. 2.7 kg/m² Trockengewicht) auf mineralischem Unterputz mit Armierungsnetz (Glasfaser) auf EPS-Dämmplatte (0.16 m Dicke). Die Trocknungszeit umfasste 14 d für den Unterputz und 5 d für den Deckputz. Der Wirkstoffgehalt der freien Biozide beträgt 2420 mg a.i./m² und der verkapselten Biozide 2250 mg a.i./m².

2. Systemaufbau „Putz/Farbe“

Zweifacher Deckanstrich (Silikonharzfarbe, Farbton weiss, 0.4 kg/m² Feucht- bzw. 0.3 kg/m² Trockengewicht) auf kunstharzgebundenem Deckputz (Bindemittel Styrolacrylat, 2 mm Körnung, Farbton weiss, 3.0 kg/m² Feucht- bzw. 2.7 kg/m² Trockengewicht) auf mineralischem Unterputz mit Armierungsnetz (Glasfaser) auf EPS-Dämmplatte (0.16 m Dicke). Die Trocknungszeit umfasste 14 d für den Unterputz, 5 d für den Deckputz, 1 d für den ersten Anstrich und 6 d für den zweiten Anstrich. Der Wirkstoffgehalt der freien Biozide beträgt 2980 mg a.i./m² und der verkapselten Bioziden 2910 mg a.i./m².

Die gewählten Biozidkonzentrationen lassen sich nicht unmittelbar auf Marktprodukte übertragen, denn die gleiche Konzentrationshöhe pro Wirkstoff diene in erster Linie der Vereinfachung des experimentellen Vorgehens. Der mineralische Unterputz enthielt keine Biozide. Alle Wirkstoffe wurden durch die Firma Thor GmbH, Speyer/DE, zur Verfügung gestellt.

Die Fassadensysteme wurden in einer Halle bei Raumtemperatur aufgebaut. Die Austrocknung von Grundputz, Deckputz und zweifachen Farbanstrich wurde durch die Gewichtsabnahme der Prüfkörper über die Zeit mit einer Waage kontrolliert.



Abbildung 2: Außenansicht der EOTA-Bewitterungskammer mit den Installationen zur automatischen Abflussmessung und Probenahme (links), während der dreistündigen Bestrahlung (Mitte) und bei der Beregnung der Fassadenoberfläche (rechts).

3.2 Bewitterung

Die Auswaschung der Biozide wurde über 21 Tage Versuchsdauer untersucht. Innerhalb der Zeitspanne wurden über jeweils 7 Tage drei verschiedene Temperaturen (+30, +40, +50°C) eingestellt. Täglich erfolgte vier Mal eine Bewitterung gemäss Abbildung 3, resultierend in 28 Zyklen je Temperaturphase. Jeder Zyklus dauerte sechs Stunden, davon 3 h Strahlung, gefolgt von 1 h Beregnung mit 80 L/m² (Leitungswasser) und 2 h Trocknung. Die Zyklen wurden in Anlehnung an das Vorgehen zur hygrothermischen Prüfung von Wärmedämmverbundsystemen (ETAG 004) durchgeführt. Mit den insgesamt 84 Beregnungen, korrespondierend mit 84 h Dauer, gelangten 6720 L/m² Wasser auf die Fassade. Diese Menge entspricht rund dem sechsfachen Jahresniederschlag von Zürich, Schweiz. Während der Versuchsdauer wurden die Beregnungsmenge, der Fassadenabfluss, die relative Luftfeuchtigkeit zwischen Unterputz und EPS-Dämmplatte sowie die Temperatur unter dem Deckputz und in der Kammer elektronisch überwacht.

3.3 Probenahme

Vom Fassadenabfluss der 1., 5., 13., 28., 29., 33., 41., 56., 57., 61., 69. und 84. Beregnung wurden Proben genommen. Dabei wurden jeweils fünf Teilproben in festgelegten Zeitabständen entnommen (nach 1, 15, 30, 45, 60 min) und zu einer Sammelprobe vereinigt, so dass 12 Sammelproben vorlagen. Bis zur chemischen Analyse der Wirkstoffe lagerten die Proben bei +4°C im Kühlschrank. Die Aufarbeitung erfolgte innerhalb von einer Woche.

Zur Bestimmung der Biozidgehalte wurden nach Versuchsende von den vier Fassadenpanelen jeweils Feststoffprobe entnommen.

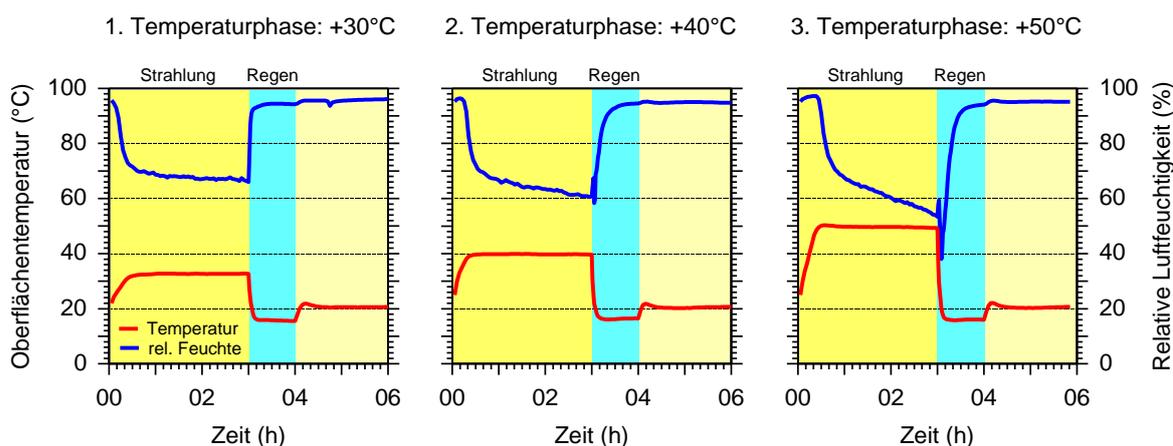


Abbildung 3: In jeder Temperaturphase (+30, +40, +50°C) wurden 28 Bewitterungszyklen umgesetzt, bestehend aus Strahlung (3 h), Beregnung (1 h) und Abtrocknung (2 h).

3.4 Chemische Analytik

Die Biozidkonzentrationen wurden in den Wasserproben mittels LC-MS/MS (API 2000 mit APCI-Ionisierung) analysiert. Lagen die gemessenen Konzentrationen der Biozide unterhalb der methodischen Bestimmungsgrenze von 0.03 µg/L je Wirkstoff, wurden die Proben mit Festphasenextraktion (SPE) angereichert und erneut analysiert. Dafür wurden 100 mL Probe mit einem Phosphatpuffer versetzt und anschliessend mit Polymeradsorbern (200 mg DVB Kartuschen, hydrophil; Baker) extrahiert. Diese wiederum wurden nacheinander mit Acetonitril und Methanol eluiert. In jede Probe kamen für OIT, Diuron und Terbutryn die entsprechenden isotope markierten internen Standards hinzu (OIT D17, Diuron D6, Terbutryn D5). Für DCOIT stand keine Referenzsubstanz zur Verfügung. Von Diuron wurde auch das Umwandlungsprodukt Diuron-desmonomethyl (DCPMU) erfasst. Die Feststoffproben wurden nach der Extraktion mit Methanol mit HPLC-UV analysiert.

4 Ergebnisse

4.1 Konzentrationsverlauf

Über die erste Beregnungsphase bis zum 13. Ereignis sinken die Konzentrationen der Biozide im Fassadenabfluss nahezu unabhängig von der Art der Einbettung und des Wirkstoffs um eine Grössenordnung (Abbildung 4). Im weiteren Verlauf der Beregnung verbleiben die Biozidkonzentrationen auf einem Niveau von einigen Zehnern Mikrogramm pro Liter. Jedoch verbinden sich die zwei Temperaturerhöhungen um jeweils +10°C (nach 28. und 56. Beregnung) mit einem unmittelbar folgenden Anstieg der Abflusskonzentrationen, da durch den Temperaturanstieg die Biozide stärker an die Oberfläche diffundieren.

Einschliesslich der 13. Beregnung gelangten 1040 L/m² bzw. 15% der gesamten Wassermenge auf die Fassade. Diese Menge ist mit dem horizontalen Jahresniederschlag von Zürich vergleichbar und entspricht rund dem 20fachen Fassadenabfluss an realen Gebäuden.

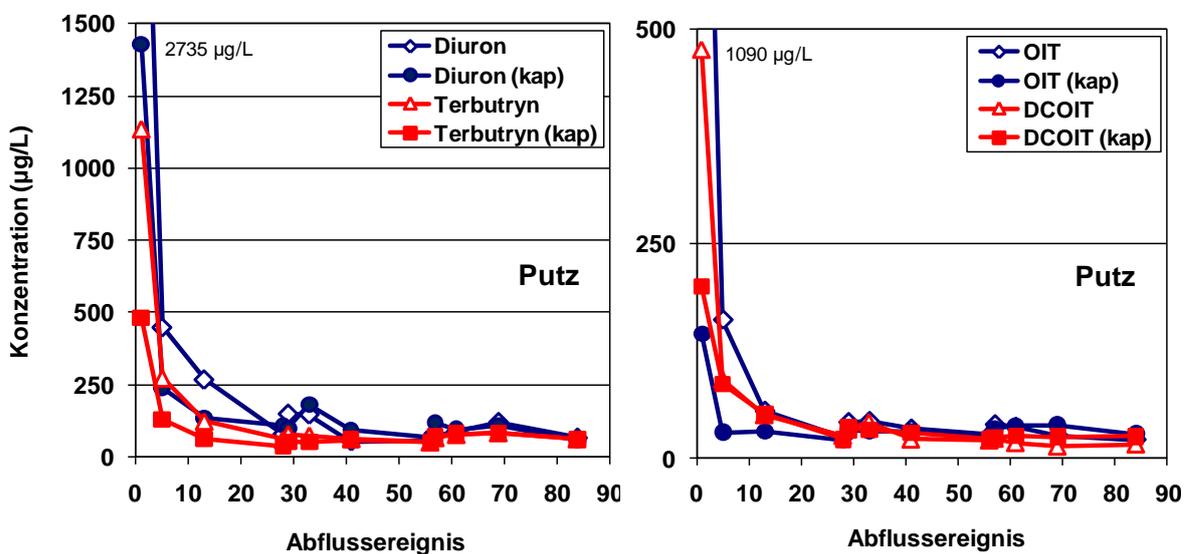


Abbildung 4: Biozidkonzentrationen im Fassadenabfluss vom Systemaufbau mit Putz für Algizide (links) und Isothiazolinone (rechts). Die Konzentrationen wurden in 12 Sammelproben bestimmt.

In den Abflussproben von Beschichtungen mit verkapselten Bioziden wurden im Vergleich mit der konventionellen Biozidanwendung durchwegs deutlich geringere Konzentrationen nachgewiesen. Dies gilt für das System mit Putz (Abbildung 4) und dasjenige mit zusätzlichem Farbanstrich gleichermaßen (Abbildung 7). Die Reduktion ist aber wirkstoffspezifisch verschieden. Von Diuron, Terbutryn und OIT wird weniger ausgewaschen, dagegen ist bei DCOIT der Unterschied fast vernachlässigbar. Dieser Wirkstoff wird aber auch in frei verfügbarer Form kaum ausgewaschen.

Beim Putzsystem liegen die Abflusskonzentrationen zu Beginn der Beregnung höher als bei der Beschichtungsvariante mit zusätzlichem Farbanstrich (Abbildung 4, Abbildung 7). Auf den ersten Blick entspricht dies nicht der Erwartung, denn im oberflächennahen Farbfilm wurde die doppelte Biozidmenge im Vergleich zu Putz eingesetzt. Jedoch ändert sich der Konzentrationsverlauf im Zuge der weiteren Beregnung, sodass rasch die Abflusskonzentrationen vom Farb-/Putzsystem den Erwartungen entsprechend höher als beim Putzsystem liegen.

4.2 Kumulativer Austrag

Für die Beschichtungen mit frei und verkapselt vorliegenden Bioziden ist jeweils die relative und absolute Auswaschung als kumulativer Austrag je Beschichtungssystem dargestellt (Abbildung 5; Anhang: Abbildung 8, Abbildung 9). Der relative Austrag berechnet sich für jeden Wirkstoff aus der kumulierten Auswaschmenge normiert auf die applizierte Wirkstoffmenge in Putz oder Putz und Farbe. Aus dem Verlauf der Auswaschkurven beider Einbettungsvarianten lassen sich zwei wesentliche Beobachtungen ableiten.

(1) Die Austragkurven der verkapselten Biozide weisen eine geringere Steigung auf als die von konventionell ausgerüsteten Systemen. Die Auswaschraten für verkapselte Biozide ist demnach vor allem zu Beginn kleiner als bei den frei vorliegenden Wirkstoffen. Über die ersten 13 Beregnungen betrachtet liegt die Reduktion bei einem Faktor 2-3 für Diuron und Terbutryn sowie Faktor 6 für OIT. Anschliessend verlaufen die kumulativen Kurven nahezu parallel. Die höchste Wirksamkeit der Verkapselung ist demnach in neuen erstellten Beschichtungen zu erwarten. Mit andauernder Beregnung verliert die Form der Wirkstoffeinbettung an Bedeutung und die Auswaschraten sind vergleichbar. Bei DCOIT ist die zeitliche Änderung der Auswaschung vernachlässigbar gering.

(2) Die kumulativen Auswaschkurven aller Biozide beim Deckputz (Abbildung 5) verlaufen mit grösserer Steigung als beim System Putz/Farbe (Abbildung 8). Demnach verliert das Putzsystem ohne Farbanstrich die eingesetzte Wirkstoffmenge schneller. Dieser Effekt lässt sich mit dem intensiveren Eindringen des Beregnungswassers in den Deckputz und der rascheren Rücktrocknung, dargestellt im Feuchteverlauf (Abbildung 10), erklären. Die hohe Wasserbewegung mobilisiert bereits von Beginn ab eine grössere Wirkstoffmenge, welche in der Trockenphase an die Oberfläche gelangt. Demgegenüber wirkt der Deckanstrich als physikalische Diffusionsbarriere und limitiert die Auswaschung aus dem darunter liegenden Deckputz.

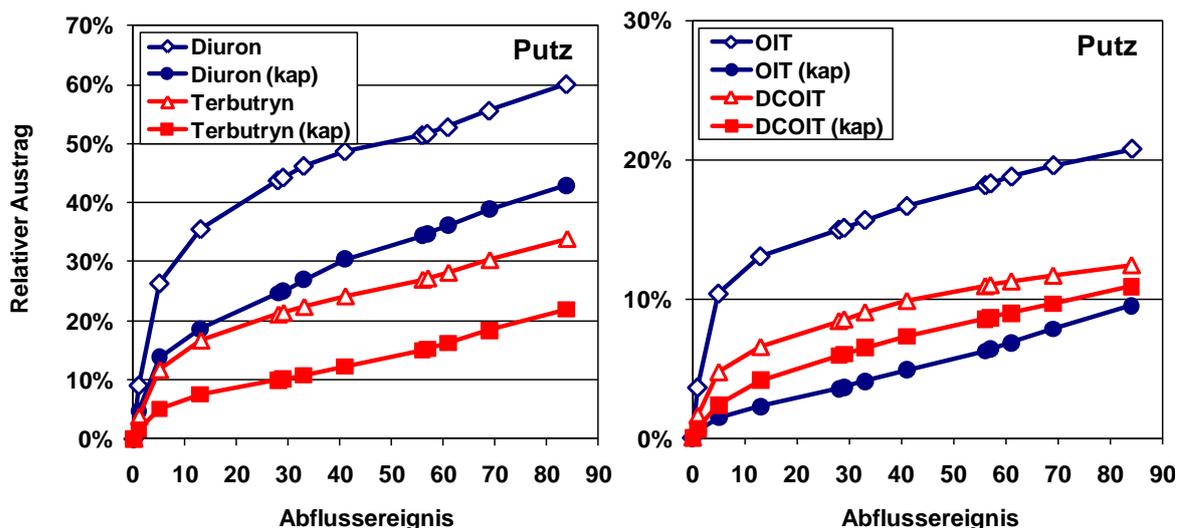


Abbildung 5: Kumulativer Austrag (%) für verkapselte Biozide im Vergleich mit frei verfügbaren Wirkstoffen beim Systemaufbau mit Putz für Algizide (links) und Isothiazolinone (rechts).

Insbesondere das zweite Resultat ist auch auf die Zusammensetzung der Beschichtungsprodukte zurückzuführen. Bekannt ist, dass beispielsweise die Art und der Anteil des Bindemittels die Wasseraufnahme und Austrocknung der Beschichtungen beeinflussen. Ist also der Systemaufbau anders als hier getestet ausgeführt, kann das Resultat, insbesondere auch unter veränderten Testbedingungen, davon abweichend ausfallen.

4.3 Massenbilanz

Die Bilanzierung der ausgewaschenen und der extrahierbaren Biozidmenge stellt die Grundlage der Wiederfindung dar. Klar ersichtlich ist, dass sich für beide Algizide aufgrund der Stabilität der Wirkstoffe eine nahezu vollständige Massenbilanz aufstellen lässt. Dagegen sind bei den beiden Isothiazolinonen nur 30-60% der eingesetzten Wirkstoffmenge wiedergefunden worden (Abbildung 6). Diese Wirkstoffgruppe transformiert derart schnell, dass selbst unter Laborbedingungen eine grosse Bilanzierungslücke entstehen kann.

Wird nur die ausgewaschene Menge der konventionell applizierten Biozide betrachtet, so gelangten zwischen weniger als 10% vom DCOIT und bis zu 60% vom Diuron ins Fassadenwasser. Demgegenüber sind von den verkapselt applizierten Biozide jeweils rund 30% weniger Wirkstoffmenge im Fassadenabfluss gefunden worden (Abbildung 6). Da OIT eine gut wasserlösliche und rasch abbaubare Substanz ist, ist gerade für solche Wirkstoffe die Applikation in polymeren Mikrokapseln zur Erreichung einer langen Wirkungsdauer eine wertvolle Technologie. Dagegen ist die Auswaschung von DCOIT in den Referenzversuchen bereits so gering, dass eine Verkapselung nur wenig für die Auswaschverluste, allenfalls aber für die Stabilität in der Beschichtung, bewirkt. Die grössere extrahierbare Biozidmenge bei der Anwendung von verkapseltem DCOIT und OIT als bei der konventionellen Einbettung unterstreicht die Annahme.

Die Konzentrationen des Diuron-Abbauprodukts DCPMU lagen im Fassadenabfluss für beide Applikationsvarianten so niedrig, dass diese in der Bilanzierung nicht berücksichtigt wurden.

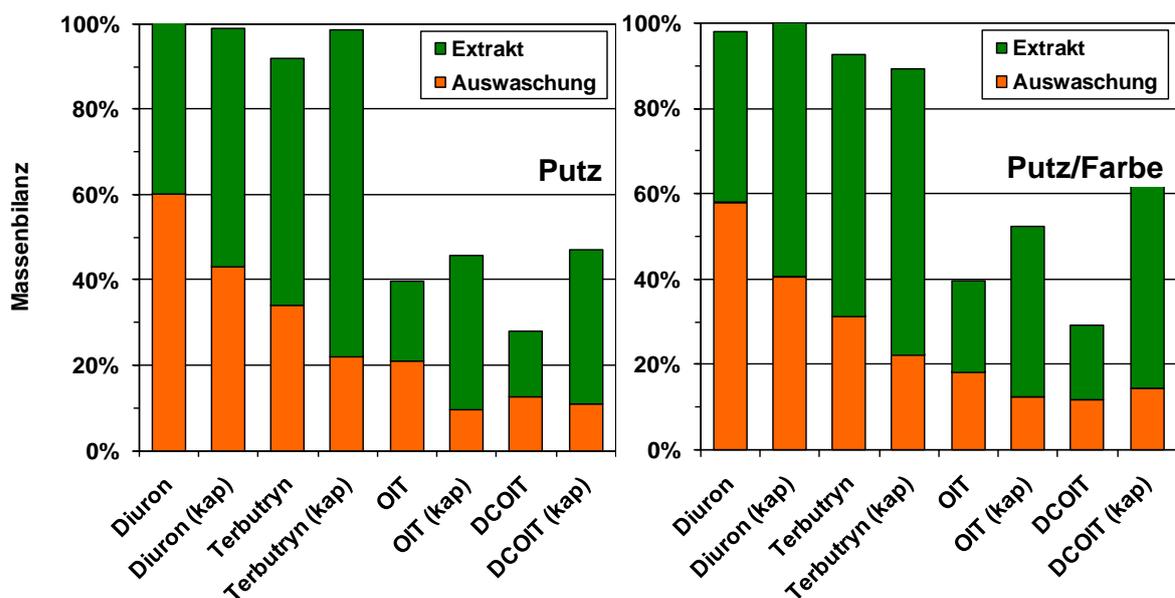


Abbildung 6: Massenbilanz auf Basis vom Restgehalt (Extrakt) und der ausgewaschene Biozide (Auswaschung) für freie und verkapselte Biozide für Putz (links) und Putz/Farbe (rechts).

5 Schlussfolgerungen

Die Verkapselungstechnologie von Bioziden verfügt über ein hohes Potential zur Reduktion der Auswaschung aus Fassadenbeschichtungen und einer verbesserten Wirkstoffstabilität in der Beschichtung. Ob aber das Potential in Marktprodukten erzielt wird, hängt von (1) den Wirkeigenschaften, (2) der Art der Verkapselung, (3) dem Systemaufbau und (4) der Farb- und Putzrezeptur ab. Für die Praxis lassen sich Folgerungen ziehen, für die kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird:

- Durch verkapselt eingesetzte Biozide lässt sich die Auswaschrage wirkstoffspezifisch reduzieren. Die Auswaschung vom verkapselten DCOIT, welches den höchsten K_{OW} und die geringste Wasserlöslichkeit unter allen getesteten Wirkstoffen aufweist, wurde aber gegenüber der freien Form kaum verringert.
- Neben der reduzierten Auswaschung werden Wirkstoffe, die rasch transformieren, besser vor der chemischen Umwandlung geschützt.
- An realen Gebäudefassaden treten geringere Abflussmengen auf als im Labor simuliert wurde. Die geringere Wassermenge verbindet sich eher mit einer höheren Auswaschreduktion als im Labor nachgewiesen.
- Es werden zukünftig verschiedene Verkapselungstechnologien angeboten. Ob alle Produkte die Erwartungen erfüllen, bleibt abzuwarten, insbesondere hinsichtlich der Freisetzung aus Mikrokapseln während der Lagerung im Gebinde und der Anwendung in Beschichtungen.
- Andere technische Massnahmen, beispielsweise durch eine veränderte Farb- oder Putzmatrix, eröffnen ein zusätzliches Potential zur reduzierten Auswaschung⁷.
- Aufgrund der angekündigten Verkapselungstechnologien ist zu erwarten, dass diese Applikationsform innerhalb der nächsten 2-5 Jahre den Stand der Technik im Fassadenschutz darstellt.

⁷ Burkhardt, M., S. Zuleeg, J. Eugster, M. Boller, R. Kägi, B. Sinnet, H. Siegrist, R. Vonbank, S. Brunner, H. Simmler (2009): Nanopartikel in Fassadenbeschichtungen - Charakterisierung, Auswaschung und Vergleich mit organischen Bioziden. Bericht für BAFU, Eawag, Dübendorf, 25 S. (www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01391/index.html?lang=de)

6 Anhang

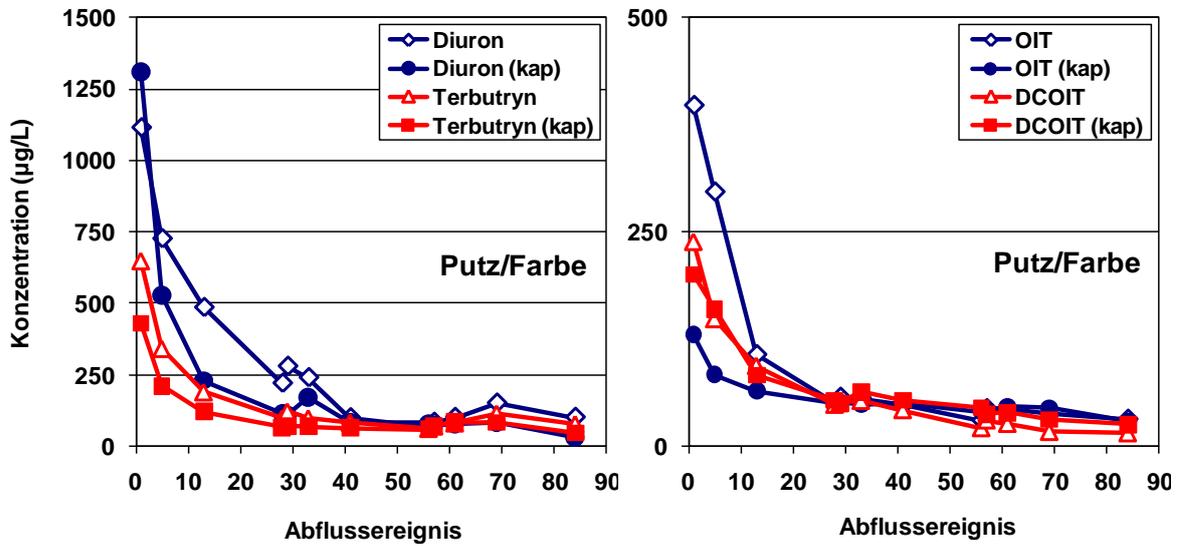


Abbildung 7: Biozidkonzentrationen im Fassadenabfluss vom Systemaufbau mit Putz / Farbe für Algizide (links) und Isothiazolinone (rechts). Die Konzentrationen wurden in 12 Sammelproben bestimmt.

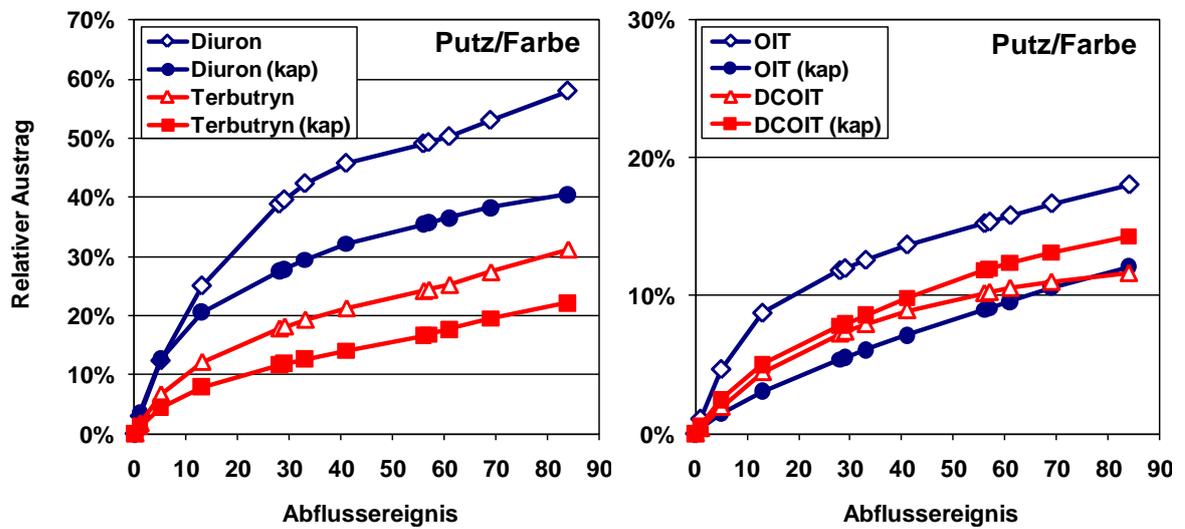


Abbildung 8: Kumulativer Austrag (%) für verkapselte Biozide im Vergleich mit frei verfügbaren Wirkstoffen beim Systemaufbau mit Putz/Farbe für Algizide (links) und Isothiazolinone (rechts).

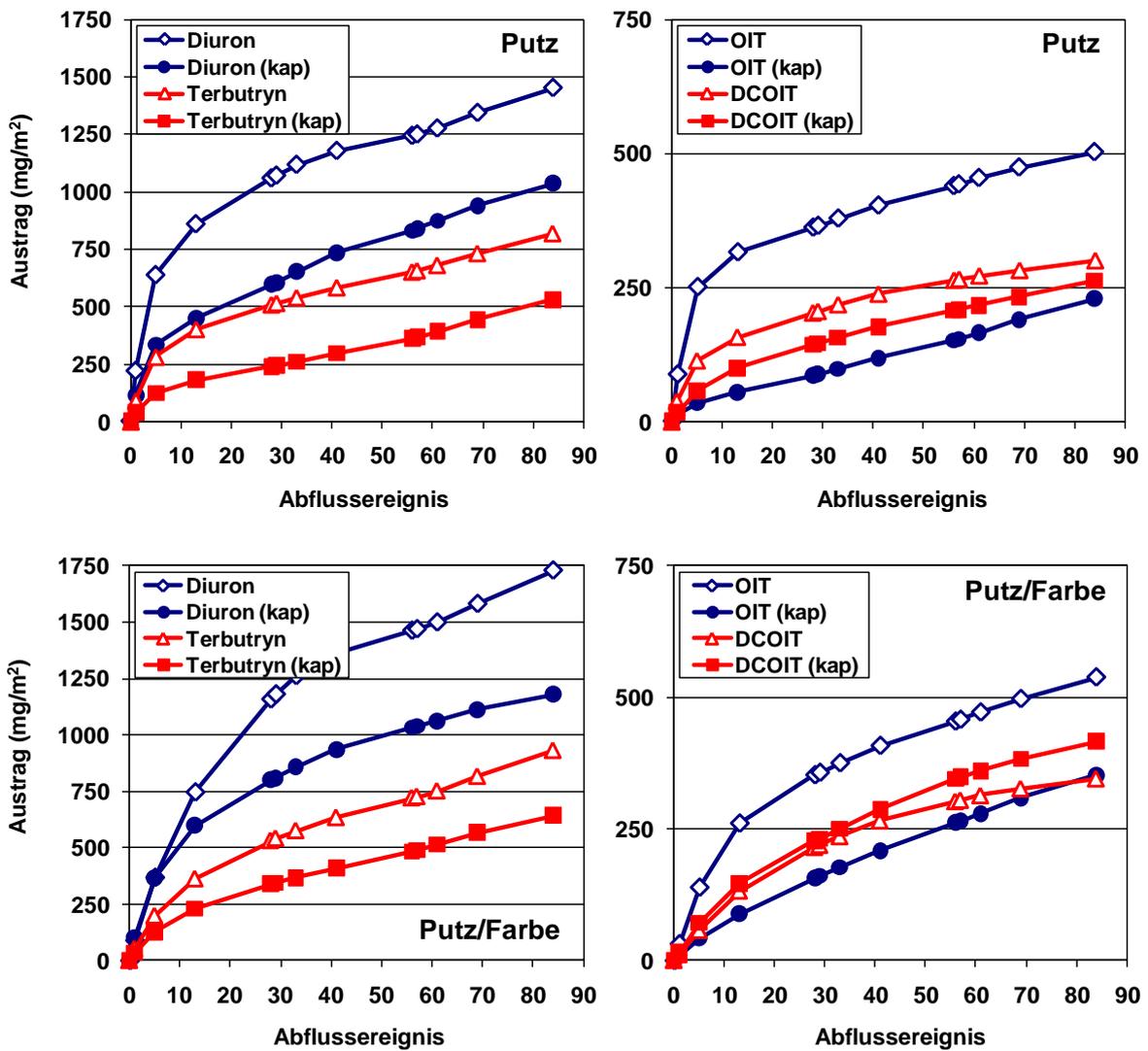


Abbildung 9: Kumulative Auswaschmenge (mg/m^2) für verkapselte Biozide im Vergleich mit frei verfügbaren Wirkstoffen für die Systemaufbauten mit Putz (oben) und Putz/Farbe (unten).

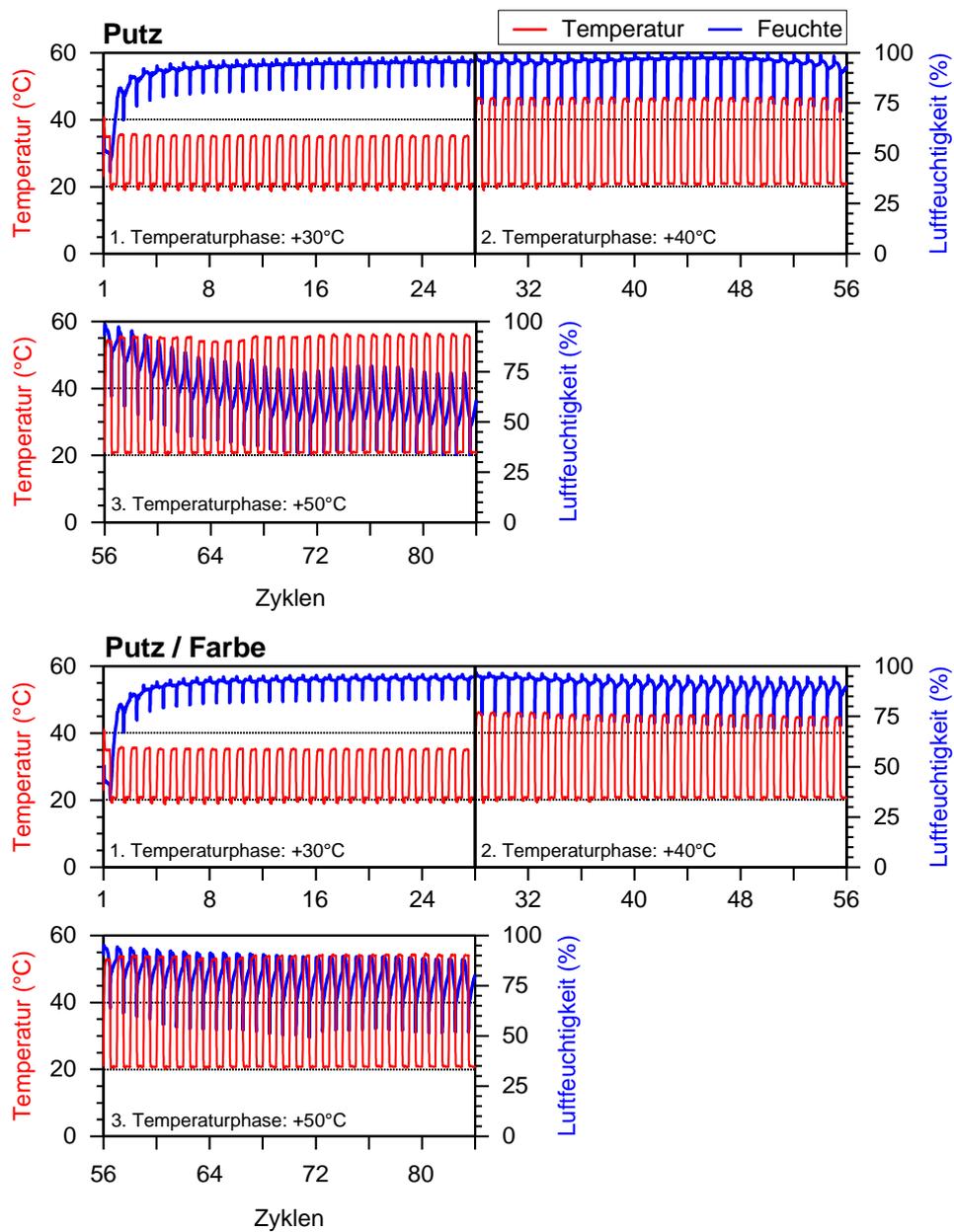


Abbildung 10: Verlauf der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit in den Fassadenbeschichtungen mit Putz (oben) und Putz/Farbe (unten) während der drei Temperaturphasen über insgesamt 84 Bewitterungszyklen.