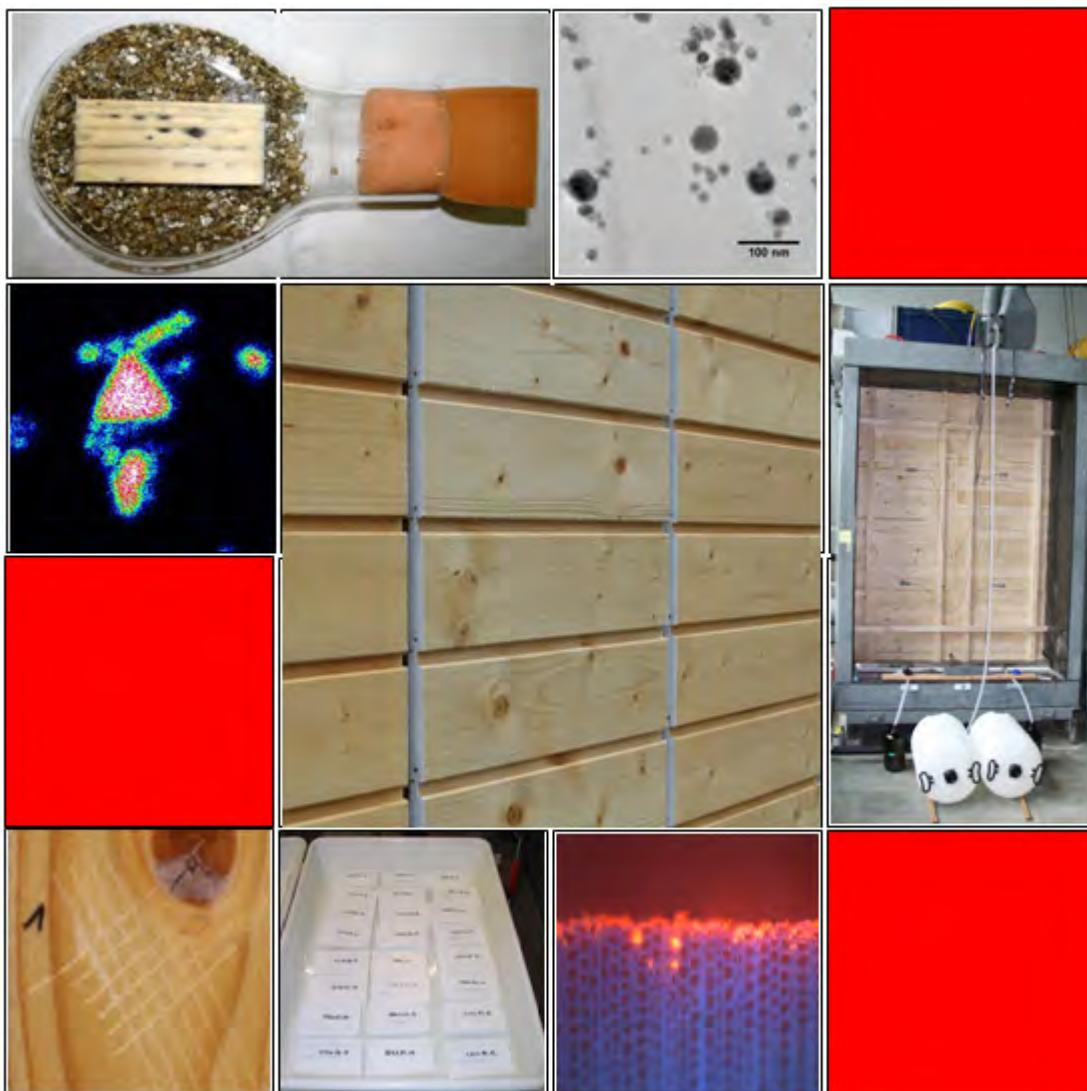


WHFF Projektnummer 2008.05

BAFU Abt. Stoffe, Boden, Biotechnologie
Vertragsnummer 09.0012PJ/I351-1752**Freisetzung von nanoskaligen und konventionellen Bioziden aus beschichteten Holzfassaden während der Bewitterung:
Auswaschung und deren Folgen auf die
Funktionalität der Beschichtung**

Wissenschaftlicher Schlussbericht



Abschlussbericht

Freisetzung von nanoskaligen und konventionellen Bioziden aus beschichteten Holzfassaden während der Bewitterung: Auswaschung und deren Folgen auf die Funktionalität der Beschichtung

Projektleitung:
Dipl. Ing. Tina Künniger
Empa, Abteilung Holz

Empa Dübendorf, Dezember 2011

ZUSAMMENFASSUNG 4

1	<u>RAHMENBEDINGUNGEN</u>	7
2	<u>AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG</u>	9
2.1	EINFÜHRUNG	9
2.2	BEDEUTUNG FÜR INDUSTRIE UND FORSCHUNG	11
2.3	ZIEL	12
3	<u>NANOSKALIGES SILBER: EINE LITERATURÜBERSICHT</u>	13
3.1	HERSTELLUNG	13
3.2	PRODUKTE UND EINSATZMENGEN	15
3.3	TOXIKOLOGISCHE WIRKUNG	15
3.4	VERBLEIB UND VERHALTEN IN DER UMWELT	19
4	<u>MATERIAL</u>	21
4.1	HOLZ	21
4.2	BESCHICHTUNG	22
5	<u>METHODEN</u>	24
5.1	NÄTÜRLICHE BEWITTERUNG / FREIBEWITTERUNG (FB)	25
5.2	KÜNSTLICHE BEWITTERUNG (KB)	28
5.3	CHARAKTERISIERUNG DER BESCHICHTUNG	31
5.3.1	CHEMISCHE ANALYTIK	31
5.3.2	ELEMENTANALYSE / ELEKTRONENSTRAHLMIKROSONDE	32
5.3.3	SCHICHTDICKE	32
5.3.4	BENETZUNGSVERHALTEN GEGENÜBER WASSER	33
5.3.5	WASSERAUFNAHME UND WASSERDAMPFDIFFUSION	33
5.3.6	FARBE	34
5.3.7	HAFTFESTIGKEIT	35
5.4	WIRKSAMKEITSTESTS GEGEN ALGEN, BLÄUE UND SCHIMMELPILZE	37
5.4.1	AUSGANGSMATERIAL	37
5.4.2	PRÜFUNG DER FUNGIZIDEN WIRKUNG GEGEN BLÄUE ERREGENDE SCHIMMELPILZE	38
5.4.3	PRÜFUNG DER FUNGIZIDEN WIRKUNG GEGENÜBER SCHIMMELPILZ-ORGANISMENGEMISCH	39
5.4.4	PRÜFUNG DER WIRKSAMKEIT GEGENÜBER ALGENBEWUCHS	42
5.4.5	VALIDIERUNG DER MIKROBIOLOGISCHEN VERFAHREN	44
5.5	CHEMISCHE ANALYTIK DER ABLAUFWASSER	45
5.5.1	ANORGANISCHE BESTANDTEILE; NANO-SILBER	45
5.5.2	ORGANISCHE BIOZIDE	47

5.6 OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ABLAUFWASSER	48
5.7 TOXIZITÄTSTESTS	50
5.7.1 LEUCHTBakterientest	50
5.7.2 KOMBINIERTER ALGENTEST	50
5.7.3 DAPHNIEN, AKUTE IMMOBILISATION (OECD 202)	51
6 ERGEBNISSE	52
6.1 NATÜRLICHE BEWITTERUNG / FREIBEWITTERUNG	52
6.2 KÜNSTLICHE BEWITTERUNG / KAMMERPRÜFUNG	56
6.3 CHARAKTERISIERUNG DER BESCHICHTUNG	60
6.3.1 CHEMISCHE ANALYTIK	60
6.3.2 SCHICHTDICKE	63
6.3.3 BENETZUNGSVERHALTEN GEGENÜBER WASSER	68
6.3.4 WASSERAUFAHME UND WASSERDAMPFDIFFUSION	71
6.3.5 FARBE	74
6.3.6 HAFTFESTIGKEIT	82
6.4 WIRKSAMKEITSTESTS GEGEN ALGEN, BLÄUE UND SCHIMMELPILZE	85
6.4.1 PRÜFUNG DER FUNGIZIDEN WIRKUNG GEGEN BLÄUE ERREGENDE SCHIMMELPILZE	85
6.4.2 PRÜFUNG DER FUNGIZIDEN WIRKUNG GEBENÜBER SCHIMMELPILZ-ORGANISMENGEMISCH	90
6.4.3 PRÜFUNG DER WIRKSAMKEIT GEGENÜBER ALGENBEWUCHS	95
6.4.4 VERHALTEN DER PROBEN IN DER FREIBEWITTERUNG	100
6.5 CHEMISCHE ANALYTIK DER ABLAUFWASSER	104
6.5.1 ABLAUFWASSER AUS DER FREIBEWITTERUNG	104
6.5.1.1 Anorganische Bestandteile; Nano-Silber	104
6.5.1.2 Organische Biozide	111
6.5.2 ABLAUFWASSER AUS DER KÜNSTLICHEN BEWITTERUNG	115
6.5.2.1 Anorganische Bestandteile; Nano-Silber	115
6.5.2.2 Organische Biozide	122
6.6 OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ABLAUFWASSER	131
6.6.1 ABLAUFWASSER AUS DER FREIBEWITTERUNG	131
6.6.2 ABLAUFWASSER AUS DER KÜNSTLICHEN BEWITTERUNG	135
6.7 TOXIZITÄTSTESTS	137
6.7.1 LEUCHTBakterientest	138
6.7.2 KOMBINIERTER ALGENTEST	144
6.7.3 DAPHNIEN, AKUTE IMMOBILISATION (OECD 202)	153
7 SCHLUSSFOLGERUNGEN	157
8 LITERATUR	161

Zusammenfassung

Beschichtungssysteme auf bewitterten Holzbauteilen wie beispielsweise Fassadenelementen sind einem Befall durch Schimmel- und Bläuepilze sowie Algen ausgesetzt. Je nach Beschichtungssystem, Standort, Witterungsbedingungen und bautechnischen Gegebenheiten kann ein Befall relativ schnell erfolgen. Obwohl dadurch in vielen Fällen die Funktionalität des Bauteils nicht eingeschränkt wird, wird aus ästhetischen Gründen ein solcher Mangel oft nicht akzeptiert. Dies hat dazu geführt, dass heute immer mehr Beschichtungssysteme biozid eingestellt sind.

Untersuchungen der Qualität von natürlichen Gewässern haben gezeigt, dass Biozide darin zu finden sind, welche nicht aus der Landwirtschaft sondern aus urbanen Gebieten stammen. Biozidauswaschungen aus mineralischen Fassaden als auch aus anderen Bauteilen der Gebäudehülle werden als Mitverursacher dieser Umweltverschmutzungen vermutet.

Es ist bekannt, dass auch die traditionell in Holzbeschichtungen zum Einsatz kommenden Biozide wie IPBC oder Propiconazol mit der Zeit aus den Beschichtungen ausgelaugt werden und somit in die Umwelt gelangen. Allerdings gibt es kaum Untersuchungen aus der Praxis und konkrete Emissionsdaten fehlen.

Mit Hilfe der Nanotechnologie versucht man heute, den Einsatz herkömmlicher organischer Biozide zu reduzieren. Silber, welches seit vielen Jahrhunderten für seine antibakterielle Wirkung bekannt ist, spielt hierbei derzeit eine wichtige Rolle. Vom nanoskaligen Silber verspricht man sich eine gute Wirkung gegen Mikroorganismen, ohne die Umwelt und den Menschen zu schädigen. Allerdings sind gerade im Bereich der Beschichtungen viele Fragen bezüglich Wirksamkeit und Verhalten in der Umwelt offen.

Ziel des vorliegenden Projektes war es, an Fassadenelementen aus Fichte die Wirksamkeit verschiedener Biozide in Beschichtungssystemen gegenüber Schimmelpilzen, Bläuepilzen und Algen zu testen und gleichzeitig die Einträge der bioziden Wirkstoffe wie IPBC, Propiconazol und Silber-Nanopartikel in die Umwelt quantitativ zu erfassen. Die Ergebnisse sollen als Basis einer Diskussion über Nutzen und mögliche Risiken der verschiedenen bioziden Wirkstoffe dienen und gegebenenfalls auch als Grundlage für Entscheidungsträger zur Verfügung stehen.

Es wurden gesamthaft fünf verschiedene transparente und hydrophob eingestellte Beschichtungen untersucht, wobei zwei Beschichtungen Silber und zwei Beschichtungen herkömmliche organische Biozide enthielten. Zudem wurde eine Beschichtung ohne jegliche biozide Wirkstoff-

fe ausgewählt. Alle Produkte sind kommerziell erhältlich und wurden direkt aus dem Handel bezogen.

Die beschichteten Fassadenelemente aus Fichte wurden ein Jahr auf dem Areal der Empa, bzw. einen Monat künstlich in der Kammer bewittert. Während der Bewitterung wurden die Ablaufwasser aufgefangen und später im Labor bezüglich biozider Wirkstoffe analysiert. Zudem wurde die toxische Wirkung der Ablaufwasser auf verschiedene aquatische Organismen wie Leuchtbakterien, Algen und Daphnien untersucht.

An ausgewählten bewitterten Fassadenelementen wurden die Restgehalte an Silber und organischen Bioziden analytisch bestimmt, um Aussagen über tatsächliche Verlustmengen aus der Beschichtung und den oberen Holzschichten machen zu können.

An den unbewitterten Referenzproben als auch an den bewitterten Proben wurden im Labor Wirksamkeitstest mit Schimmel- und Bläuepilzen sowie Algen durchgeführt. Zudem wurden auch die Proben in der Freibewitterung periodisch auf einen Befall durch Mikroorganismen be-gutachtet.

Alle Beschichtungen wurden auf ihre Wirkstoffgehalte analysiert. Die Gehalte an Bioziden in den Beschichtungen (4) und (5) entsprachen den Angaben auf den Sicherheitsdatenblättern. Die Gehalte an Silber waren nicht ausgewiesen. Beschichtung (3) enthielt lediglich 2 ppm Silber, wobei keine Nanopartikel in der flüssigen Beschichtung nachgewiesen werden konnten. Die Beschichtung (1) enthielt 46 ppm Silber-Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Grösse von 10 bis 25 nm. Die Silbergehalte von weniger als 50 ppm müssen als relativ gering angese-hen werden und liegen unter der in der Literatur für Anstriche oft genannten Konzentration von durchschnittlich 100 ppm.

Während der einjährigen Freibewitterung sind von der knapp 1000 l/m² gefallenen Regenmenge nur maximal 2.5% über 1 m² vertikale Fassade abgelaufen. Dabei folgten die aufgefangenen Ablaufwassermengen tendenziell der Regenmenge. Je hydrophober jedoch der Charakter einer Oberfläche war, desto weniger Regenwasser lief über die Fassade ab.

In den Ablaufwassern der Freibewitterung wurden nur sehr geringe Mengen an Bioziden (<2% des Wirkstoffgehaltes) gefunden, obwohl durch die Restgehaltbestimmungen von Holz und Be-schichtung wesentlich höhere Verluste (bis 100%) ermittelt wurden. Man muss davon ausge-hen, dass IPBC und Propiconazol bereits in der Beschichtung bzw. auf der Fassadenoberfläche zu wesentlich weniger toxischen Verbindungen abgebaut werden. Dementsprechend waren nur die Ablaufwasser der ersten drei bis vier Regenereignisse als toxisch gegenüber den getesteten Wasserorganismen *Daphnia Magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata* und *Vibrio fischeri* einzu-

stufen. Gegenüber den Algen war jeweils eine stärkere Hemmung des Wachstums im Vergleich zur Hemmung des Photosystems II zu beobachten.

Bei den silberhaltigen Beschichtungen war ein ähnlicher Trend zu verzeichnen. In den Ablaufwassern der Freibewitterung wurden nur sehr geringe Mengen an Silber (<1% des Wirkstoffgehaltes) gefunden, obwohl auch hier die Restgehaltbestimmungen als auch Schichtdickenuntersuchungen auf wesentlich höhere Verluste hinweisen. Das analysierte Silber im Ablaufwasser lag weder in partikularer noch in ionisch verfügbarer Form vor. Es ist wahrscheinlich, dass Silber-Nanopartikel Ionen abgeben, die bereits auf der Fassadenoberfläche, oder später im Ablaufwasser mit Schwefelverbindungen aus der Umgebung zu Silbersulfid oxidieren. Sämtliche getestete Ablaufwasser der silberhaltigen Beschichtungen zeigten keine hemmende Wirkung gegenüber *Daphnia Magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata* und *Vibrio fischeri*.

Im Gegensatz zu den Bioziden, welche während der Bewitterung an die Oberfläche diffundieren und dort abgewaschen werden, scheinen die Silber-Nanopartikel gut in der Matrix fixiert. Die Verluste korrespondieren mit den witterungsbedingten Abtragraten der gesamten Beschichtung.

Die Ergebnisse der Wirksamkeitstests an den Anstrichoberflächen mit Silber machten deutlich, dass die verwendeten Silber Konzentrationen von weniger als 50 ppm keinen ausreichenden Schutz gegen einen Befall durch Schimmelpilze, Bläue oder Algen darstellen. Im Labortest wurden diese Oberflächen selbst im Neuzustand von den getesteten Mikroorganismen besiedelt.

An den Proben in der Freibewitterung konnte spätestens nach einem Jahr ein Befall festgestellt werden. Nach zwei Jahren Freibewitterung waren die Hydrophobierung mit Silber (1) und diejenige ohne Silber (2) in gleichem Masse durch Mikroorganismen befallen und optisch vergleichbar mit einer unbehandelten Fichtenfassade.

Die Anstriche mit herkömmlichen Bioziden dagegen boten, trotz Wirkstoffverlust, einen guten Schutz gegen Mikroorganismen während der gesamten Projektdauer.

Das Projekt hat gezeigt, dass für eine Erfassung der Freisetzungsraten von Bioziden und Silber-Nanopartikeln aus Fassadenbeschichtungen, als auch deren umweltrelevante Bewertung verschiedene Untersuchungen notwendig sind. Restgehaltbestimmungen an den Beschichtungen geben dabei die beste Information über die Freisetzungsraten, Ablaufwasseranalysen geben Aufschluss über die Art der Emissionen und deren Wirkung auf die aquatische Umwelt und Wirksamkeitstests an den Beschichtungen liefern Erkenntnisse über die Schutzwirkung der Substanzen während der Nutzungsphase. Nur so ist eine umfassende Nutzen/Schaden-Analyse möglich.

1 Rahmenbedingungen

Das Projekt „Biozide und Silber in beschichteten Holzfassaden“ wurde vom Fonds zur Förderung der Wald- und Holzforschung finanziell unterstützt (Projektnummer 2008.05). Aufgrund beschränkter finanzieller Mittel startete das Projekt in inhaltlich reduzierter Form im April 2009. Im Sept. 2009 wurden nachträglich weitere finanzielle Mittel durch das BAFU (Abt. Stoffe, Boden, Biotechnologie) gesprochen, um vor allem die Analytik der konventionellen Biozide sowie die toxikologische Untersuchung der Ablaufwasser durchführen zu können. Dementsprechend konnte das Projekt inhaltlich erweitert und aufgewertet werden.

Das gesamte Projekt wurde im Zeitraum April 2009 bis Dezember 2011 an der EMPA bearbeitet.

Zusammenstellung der durchgeführten Arbeiten

Die im Folgenden aufgeführten Arbeiten sind durchgeführt worden:

- Literaturrecherche über konventionelle Biozide und nanoskaliges Silber
- Charakterisierung der Nanopartikel in der Beschichtung
 - quantitativ
 - qualitativ
- Charakterisierung der Beschichtungen mit konventionellen Bioziden (IPBC, Propiconazol)
- Durchführung von Wirksamkeitstests (Algen, Schimmelpilze, Bläue) an neuen und bewitterten Fassadenelementen
- Freibewitterung und künstliche Bewitterung von beschichteten Fassadenelementen aus Fichte
- Analyse der Ablaufwasser
- Restgehaltbestimmung der bioziden Wirkstoffe in der Beschichtung an neuen und bewitterten Proben
- Toxizitätstests an Ablaufwassern (Bakterien, Algen, Daphnien)

Beteiligte Personen an der Empa und Eawag

Personen	Abt.	Arbeiten
Tina Künniger	115	Projektleitung, Planung, Bericht Probenbereitstellung Überwachung/Protokollierung/Beprobung Bewitterung, Physikalische Charakterisierung der Anstriche
Anja Huch	115	Qualitative Charakterisierung Silber-Nanopartikel (REM, TEM), Farbmessung und physikalische Charakterisierung der Anstriche, Überwachung Freibewitterung
Daniel Heer	115	Schreinerei / Probenherstellung
Markus Heeb	115	Wirksamkeitstests an Fassadenelementen gegen Algen, Schimmelpilze und Bläue
Roger Vonbank	118	Durchführung und Überwachung künstl. Bewitterung
Andrea Ulrich	132	Quantitative Analytik der Nanopartikel
Adrian Wichser		
Andreas Gerecke	132	Quantitative Analytik der konventionellen Biozide
Regula Haag		
Petra Kunz	Eawag ¹⁾	Toxikologische Untersuchung der Ablaufwasser (Algen, Bakterien)
Daniela Tropiano		
Niksa Odzak	Eawag 48	DGT Methode, Analytik Silberionen
Flavio Piccapietra	Eawag 48	NTA Methode, Analytik Nanopartikel
N.N.	BMG ²⁾	Toxikologische Untersuchung der Ablaufwasser (Daphnien)
Martin Arnold	115	Fachliche Beratung
Thomas Seitz-Hutter	134	Wetterdaten ,NABEL'

¹⁾ Oekotoxzentrum Eawag/EPFL

²⁾ BMG Engineering AG in Schlieren

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

2.1 Einführung

Im urbanen Raum der Schweiz werden jährlich etwa 8 Mio. m² Fassadenflächen mit bioziden Farbanstrichen neu erstellt (Burkhardt 2006). Für Holzfassaden dürfte dieser Wert wesentlich geringer sein, obwohl Holz als Fassadenmaterial bei Neubauten mit ca. 16% und bei Umbauten mit ca. 29% das am zweithäufigsten genutzte Baumaterial hinter Putz ist (Andexlinger 2006). Wenn man allerdings davon ausgeht, dass immer mehr wasserbasierte Beschichtungen im Holzbereich eingesetzt werden und diese grundsätzlich mindestens mit einem bioziden Topf-Konservierungsmittel (*Produkte zum Schutz von Fertigerzeugnissen (ausser Lebens- und Futtermitteln) in Behältern gegen mikrobielle Schädigung zwecks Verlängerung ihrer Haltbarkeit*) ausgerüstet sind, ist die Tendenz des Einsatzes von Bioziden auch im Holzfassadenbereich steigend.

Zur Freisetzung von Bioziden aus Holzanstrichen liegen nur wenige, zum Verbleib im urbanen Entwässerungssystem praktisch keine Erkenntnisse vor. Untersuchungen zeigen jedoch, dass IPBC aus wässrigen Beschichtungssystemen relativ leicht ausgewaschen wird (Bjurman 1995; Lindner 1998; Volkmer et al. 2008).

Umfangreiche Untersuchungen an verschiedenen Materialien über die Einflussgrößen auf den Grad der Auswaschung von bioziden Bestandteilen (Schoknecht et al. 2002) lassen sich teilweise auch auf beschichtete Holzfassaden übertragen. Die Ergebnisse dieser Studie sind vor allem in die Versuchsplanung dieses Projektes eingeflossen.

Generell kann aufgrund der vorliegenden ersten Daten über das Auswaschverhalten von Bioziden angenommen werden, dass vor allem in mittels Trennsystem entwässerten Siedlungsgebieten entsprechend belastetes Regenwasser versickert oder in den Regenkanal eingeleitet wird und somit ungereinigt in die Gewässer abfließt. Einzelne Biozide, in der Schweiz vor allem Diuron, Carbendazim und Irgarol, konnten unabhängig voneinander im gereinigten Abwasser und Klärschlamm von ARA's sowie in Gewässern nachgewiesen werden (Burkhardt et al. 2005).

Der Einsatz von ENPs (Engineered Nano Particle) in Fassadenbeschichtungen hat vor allem in den letzten Jahren zugenommen. Auch im Holzfassadenbereich sind einige Produkte mit Silber als Biozidersatz auf dem Markt, obwohl bisher wenig fundiertes Wissen über dessen fungizide Wirkung in Beschichtungen vorliegt. Erste Untersuchungen anderer Forschergruppen zeigten jedoch, dass zum jetzigen Zeitpunkt nanoskaliges Silber die Schutzwirkung von herkömmlichen Bioziden nicht erreichen kann (Plaschkies et al. 2010).

Über den Zusammenhang von Wirkstoffverlust während der Bewitterung und deren Auswirkung auf die Funktionalität des Anstriches konnten keine konkreten Daten gefunden werden.

Zur Auswaschung von ENPs aus Fassaden und zu Stoffflüssen von ENPs in die Umwelt ist der Wissensstand sehr begrenzt. Forschergruppen an der Eawag und der Empa untersuchten gemeinsam erstmals die Auswaschung von ENPs aus Fassadenanstrichen auf Putz im Labor und unter Feldbedingungen (Kaegi et al. 2008; Kaegi et al. 2010), und erarbeiteten damit eine wesentliche Grundlage zur Risikobewertung dieser nanoskaligen Additive (Projekt NAFAS). Ebenfalls mit dem Eintrag von ENPs aus Wandbeschichtungen in die Umwelt und deren mögliches toxisches Potential für Lebewesen beschäftigt sich gegenwärtig das EU-Projekt NanoHouse (<http://www-nanohouse.cea.fr>).

Über die gesundheitlichen Risiken von ENPs auf Lebewesen gibt es bereits diverse Untersuchungen. Eine gute Übersicht gibt (Oberdörster et al. 2005), wobei sich praktisch keine dieser Studien mit dem Langzeitrisiko beschäftigte (Balbus et al. 2007). Erst seit einigen Jahren forscht man intensiv daran, mehr Wissen über die Auswirkungen von Nanopartikeln auf Bakterien und weiteres Leben im Wasser zu erlangen (Wiesner et al. 2006; Boxall et al. 2007; Behra et al. 2008).

Wenige Erkenntnisse gibt es bisher über die Auswirkungen von Silber-Nanopartikeln und anderen ENPs auf die Umwelt und deren Organismen unter realen Bedingungen, wobei derzeit diverse Forschungsarbeiten zu diesem Thema laufen (www.nanosafetycluster.eu). Dem Transport und dem Verbleib von Silber-Nanopartikeln im Wasser wurde bisher ebenfalls wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Erste Studien zeigen, dass nanopartikuläres Silber in die Umwelt gelangen, aber auch ausserordentlich gut in ARA's eliminiert werden kann (Zuleeg et al. 2010).

2.2 Bedeutung für Industrie und Forschung

In zunehmendem Masse stellen sich heute Produzenten aber auch Konsumenten folgende Fragen:

- In welchen Mengen und in welcher Form gelangen Biozide während der Nutzung durch Auswaschung in die Umwelt? Entsteht dadurch ein Gesundheits- und Umweltrisiko und wie hoch ist dieses einzuschätzen?
- Sind funktionalisierte Beschichtungen auf der Basis von Silber-Nanopartikeln eine Alternative? Wie ist ihre Funktionalität im Vergleich zu herkömmlichen Anstrichen einzuschätzen und wie verändert sich diese während der Nutzung/Bewitterung?
- Bestehen Risiken für Mensch und Umwelt?

Fragen, auf die es bisher zu wenig Antworten gibt.

Biozide in Gewässern und die Frage, woher sie stammen, sind derzeit stark diskutierte Themen in der Schweiz. Um die Biozidbelastung der Umwelt reduzieren zu können, sind grundlegende Untersuchungen über deren Herkunft und Mengen notwendig. Erste Untersuchungen im Bereich verputzter Fassaden sind bereits abgeschlossen und sollten auch auf Holzfassaden ausgeweitet werden.

Eine generelle Diskussion über Nutzen und Risiken von Nanopartikeln ist weltweit in vollem Gange. Das grosse Interesse an diesem Thema, auch in der Schweiz, zeigte die im September 2008 durchgeführte internationale Tagung Nanotox (www.nanotox2008.ch). Auch hier wurde noch einmal deutlich angesprochen, dass fehlendes Grundlagenwissen und unklare Risiken zu Verunsicherungen der Konsumenten führen, und dadurch den ganzen Sektor der Nanotechnologie hemmen können. Andererseits kann der Einsatz neuartiger Materialien auch zu Gesundheits- oder Umweltrisiken führen, wenn fehlendes Wissen über potentielle Risiken über viele Jahre toleriert wird, wie das vor Jahren bei Asbest weltweit der Fall war.

Dieses Projekt stellt eine holzspezifische Ergänzung zum Empa/Eawag-Projekt NAFAS dar und erweitert das Wissen über Biozideinträge aus Fassadenmaterialien in die Umwelt. Für den Holzbereich hat es zudem Pilotcharakter, insbesondere im Bereich der Nanopartikel und daraus eventuell resultierenden Risiken und bildet damit eine wichtige Grundlage für weitere Studien.

Umfassende Informationen über Emissionsquellen und Freisetzungsraten von nanoskaligem Silber in die Umwelt, sind Voraussetzung, um die Wichtigkeit dieses Forschungsgebietes aufzuzeigen und weitere Untersuchungen zum Schutz von Mensch, Tier und Umwelt voranzutreiben.

2.3 Ziel

Ziel des Projektes war es, die Freisetzung ausgewählter Biozide und Silber-Nanopartikel aus beschichteten Holzfassaden unter definierten Bedingungen quantitativ zu erfassen. Gleichzeitig sollte der Zusammenhang zwischen Wirkstoffverlust und Funktionalität der Beschichtung untersucht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen dem Schutz der Umwelt dienen, zur Verbesserung der Nachhaltigkeit im Holzbau beitragen und eine notwendige Basis für den ökologischen Vergleich mit anderen Fassadenmaterialien liefern.

Die Ziele im Detail waren:

- Quantitative Erfassung der Freisetzungsrationen von Nanopartikeln (Ag-NP als Biozidersatz) aus Holzfassaden durch Alterung/Bewitterung
- Quantitative Erfassung der Freisetzungsrationen von Bioziden (IPBC, Propiconazol) aus Holzfassaden durch Alterung/Bewitterung
- Beurteilung der Funktionalität der Beschichtung vor und nach der Bewitterung
- Diskussion von Massnahmen zur Minimierung unerwünschter Umwelteffekte und zur Verbesserung der Wirksamkeit der Beschichtungen

Die Ergebnisse dieser Forschung sollten mit den Ergebnissen bereits laufender Projekte anderer Forschergruppen (siehe Tabelle 1) verglichen und diskutiert werden.

Entsprechend sollen die gewonnenen Emissionsdaten in bestehende Empa-Forschungsprojekte zur „Modellierung von Stoffflüssen in die Umwelt“ (Mueller et al. 2008) und zur Modellierung von Diffusionsvorgängen von Bioziden in Fassadenanstrichen einfließen.

3 Nanoskaliges Silber: eine Literaturübersicht

Eine kompakte Einführung in die Welt der Nanotechnologie im Bereich Farben und Lacke im Allgemeinen bietet das Buch ‚Nanotechnologie‘ (Sepeur 2008). Hier finden sich neben ausführlichen Informationen zur Silan-Technologie / Sol-Gel-Prozess auch Informationen über Nano-Silber und Silberverbindungen für antibakterielle Beschichtungen.

Derzeit liefern eine Reihe von Forschungsarbeiten eine gute Übersicht über das vorhandene Wissen bezüglich nanoskaligem Silber (Hund-Rinke et al. 2008; Kemper 2008; Wijnhoven et al. 2009; Marambio-Jones et al. 2010).

3.1 Herstellung

In der heutigen Nanotechnologie bzw. in den Nanowissenschaften werden Stoffe als Nanomaterialien oder Nano-Objekte bezeichnet, wenn mindestens eine Abmessung/Dimension im Nanometerbereich liegt, genauer gesagt kleiner als 100 nm ist. Die laut Norm ISO/TS 27687:2008(E) gängigen Begriffe und Zuordnungen sind in Abbildung 1 dargestellt.

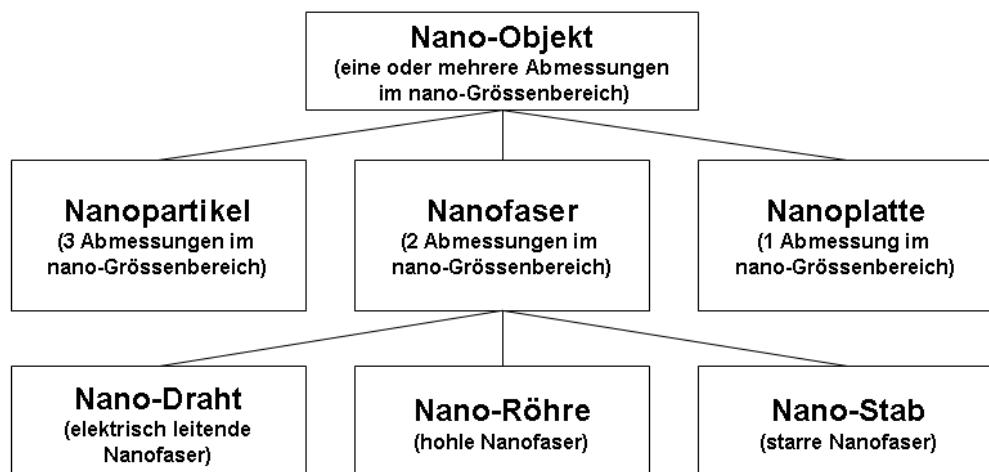


Abbildung 1 Begriffe ISO/TS 27687:2008(E)

Unter Silber-Nanopartikel (Ag-NP) versteht man entsprechend synthetisch hergestellte elementare Silberpartikel, welche in der Regel kleiner als 100 nm sind. Die Formen können dabei variieren, wie die Abbildung 2 bis Abbildung 4 zeigen.

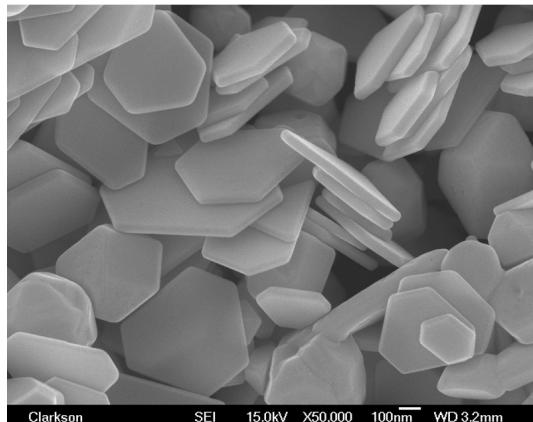


Abbildung 2 Silberplättchen der Firma NanoDynamics (Quelle: www.nanotech-now.com/news)

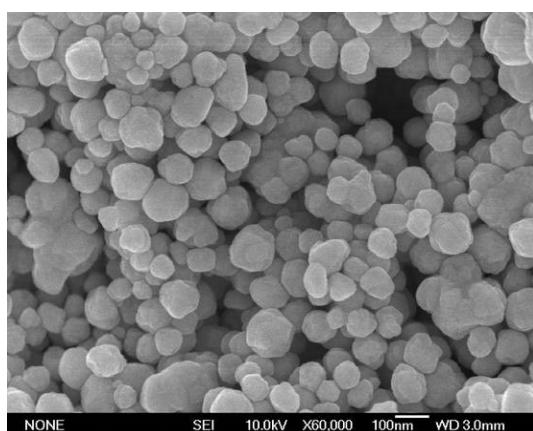


Abbildung 3 Silber-Nanopartikel (Quelle unbekannt)

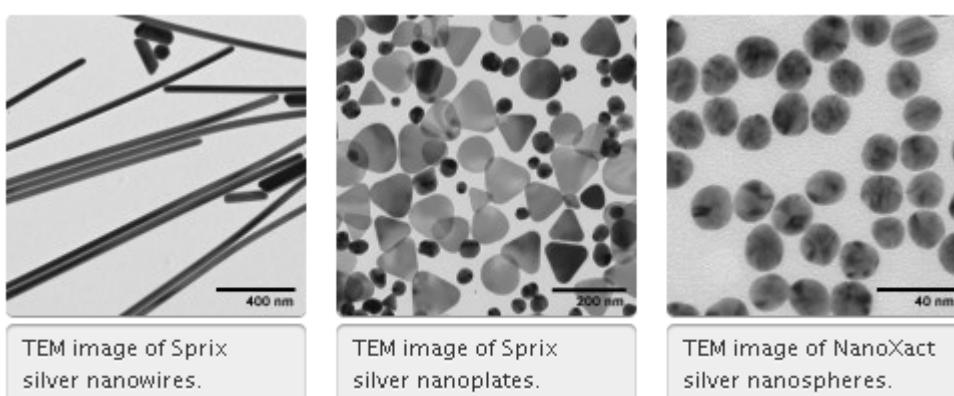


Abbildung 4 Verschiedene Formen von nanoskaligem Silber der Firma nanoComposix
(Quelle: <http://nanocomposix.com/kb/silver/physical-properties#shape-crystallinity>)

Silber-Nanopartikel werden zumeist in wässrigen Prozessen (Reduktion von in Wasser gelösten Silbersalzen) hergestellt, in welchen Partikel mit hydrophilen Oberflächen erzeugt werden, die sich entsprechend schwer in organischen Medien verteilen lassen und zudem stark zur Agglomeration neigen. Daher werden Silber-Nanopartikel meist mit organischen Substanzen oberflächenmodifiziert, um die Affinität zu organischen Lösemitteln oder Polymeren zu erhöhen und

ein Zusammenbacken der einzelnen Partikel zu verhindern. Mittels funktioneller Gruppen werden die gewünschten Eigenschaften modelliert (Vasiliev et al. 2009).

Ag-NP als antimikrobieller Wirkstoff wird hauptsächlich in flüssiger Form geliefert und eingesetzt (Hermann et al. 2009).

3.2 Produkte und Einsatzmengen

Weltweit werden ca. 28'000 t Silber pro Jahr verarbeitet. Davon gehen weniger als 0.5% in die Herstellung von bioziden Produkten, wobei es derzeit keine umfassenden Markterhebungen über den Anteil von nanoskaligem Silber gibt. Eine Umfrage in 55 Firmen, welche silberhaltige Biozidprodukte vertreiben, zeigte, dass ca. 9% des totalen Silberverbrauchs in Form von Nano-Silber und 91% in Form von ionischem Silber eingesetzt werden. Die silberhaltigen Biozidprodukte finden vor allem Anwendung in Desinfektionsmitteln und in der Faserherstellung, wobei der Beschichtungssektor bereits als mengenmäßig drittgrößtes Anwendungsgebiet zu nennen ist (Kemper 2008).

Andere Quellen wie (Mueller et al. 2008) gehen von einer jährlichen Nano-Silber-Produktion von ca. 500 t aus.

Silberhaltige Farben und Lacke kommen im Innen- und Außenbereich zum Einsatz, wobei es sich derzeit immer noch um einen Nischenmarkt handelt. Experten schätzen die Marktdurchdringung auch zukünftig als begrenzt ein. Die derzeitigen Silberkonzentrationen in Additiven, die zur Einstellung antibakterieller Eigenschaften in Produkten eingesetzt werden, liegen deutlich unter 2%. Da sich schon bei Konzentrationen von mehr als 0,1 % Farbe und Transparenz merklich verändern, wird in der Farb- und Lackindustrie Silber in einem Konzentrationsbereich von +/- 100 ppm verwendet (Hund-Rinke et al. 2008). Eigene Erfahrungen zeigen, dass die Konzentration von Silber in Produkten für die Holzanwendung oft deutlich unter diesem Wert liegt.

3.3 Toxikologische Wirkung

Schon seit vielen Jahrhunderten kennt der Mensch die toxische Wirkung von Silber und macht sie sich in verschiedenen Anwendungen in den Bereichen Medizin und Hygiene zu Nutze. Nachdem für diese Einsatzgebiete viele Jahre ionisches Silber verwendet wurde und immer noch wird, kommen seit einiger Zeit zusätzlich Produkte mit mikrokristallinem Silber oder partikulärem Nano-Silber zum Einsatz.

Heute geht man davon aus, dass die Wirkung von nanoskaligem Silber auf Bakterien meist auf einem dieser drei Mechanismen beruht:

- (1) Aufnahme von freien Silberionen → Störung der ATP Produktion und DNA Reproduktion
- (2) Aufnahme der ENPs und Silberionen → Produktion von ROS (schädliche „Sauerstoffradikale“) → Schädigung der Zelle
- (3) Direkte (mechanische) Schädigung der Zellmembran durch ENPs

(1) Einen guten Überblick über die Wirkung von freien Silberionen auf Mikroorganismen geben (Hund-Rinke, Marscheider-Weidemann et al. 2008 und Marambio-Jones and Hoek 2010). Man geht davon aus, dass unabhängig davon, ob Silber als wasserlösliches Salz oder als Silber-Nanopartikel eingesetzt wird, für die Wirkung immer freie Silberionen und dessen Konzentration entscheidend sind. Laut (Morones et al. 2005) ist die Wirkungsweise von Silberionen auf Mikroorganismen gut erforscht, aber doch nur teileweise verstanden. In der Literatur findet man verschiedene Wirkweisen, welche die bakterizide Eigenschaft hervorrufen können:

- Die Zellmembran, deren Funktion ausserdem von zahlreichen membranständigen Enzymsystemen erweitert und unterstützt wird, dient als selektive Permeabilitätsbarriere für grosse und kleine Moleküle. Bei Bakterien beispielsweise befördert ein membrangebundenes Enzymsystem ständig Protonen (H^+) aus der Zelle heraus. Der Rückstrom der Protonen in das Zellinnere liefert Energie für den bakteriellen Stoffwechsel (Bhakdi 1986). Silberionen können mit den schwefel- und phosphathaltigen Enzymen der Zellwand reagieren, was zur Störung dieses transmembranösen Stoffwechsels und letztendlich zum Tod der Zelle führt.
- Silberionen können wie essentielle Calciumionen von den Zellen aufgenommen werden und binden dort an essentielle schwefel- und phosphathaltige Makromoleküle. In dieser Form können sie an die DNA anbinden und damit deren Reproduktion verhindern (Hund-Rinke et al. 2008).
- Silberionen können zudem das Anhaften von Mikroorganismen an die Zellwand- oder an extrazelluläre Matrixstrukturen stören (Hund-Rinke et al. 2008).

(2) Metalle wie Ag-NP können in Zellen wie Katalysatoren agieren und bei Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff zu einer Überproduktion von ROS in der Zelle führen.

ROS (Reaktive Sauerstoffspezies) sind Stoffwechselprodukte, die normalerweise in kleinen Mengen durch die antioxidativen Schutzsysteme in der Zelle kontrolliert werden können. Eine Überproduktion freier Radikale allerdings führt zu oxidativem Stress in der Zelle. Die freien Radikale können die Lipide in der Zellmembran angreifen, was zu Funktionsstörungen der Zellmembran führen kann, oder sie können die DNA schädigen (Marambio-Jones et al. 2010). Dieser Effekt wurde sowohl bei Silber-Nanopartikeln als auch bei Silberionen beobachtet.

(3) Silber-Nanopartikel sind in der Lage, an Membranen von *E. coli* Zellen anzuhafsten und sie zu durchdringen. Dabei entstehen grosse Löcher in den Membranen. Auch bei anderen

Bakterien konnten Silber-Nanopartikel an den Membranen akkumulieren und es wurden Partikel in den Zellen beobachtet. Es ist jedoch bisher nicht klar, welche Mechanismen tatsächlich dazu führen, dass Nanopartikel an den Membranen akkumulieren bzw. sie durchdringen können (Marambio-Jones et al. 2010).

Um toxikologische Untersuchungen mit ENPs durchführen zu können, ist es zwingend erforderlich, in einem ersten Schritt die Nanopartikel entsprechend zu charakterisieren (Partikelgrösse und -form, Oberflächenladung der Partikel, Agglomerationsgrad, Ionenstärke, pH-Wert der Lösung). Die Ionenstärke beispielsweise kann die Beständigkeit der Dispersion durch Änderung der Dicke der elektrischen Doppelschicht beeinflussen. Der pH-Wert kann den Zustand der Dispersion durch Änderung des Zeta-Potentials beeinflussen. Beides wiederum hat Einfluss auf das Agglomerationsverhalten der Partikel und die entsprechend messbare hydrodynamische Grösse der Partikel. All diese möglichen physikalisch-chemischen Veränderungen der Dispersion können einen signifikanten Einfluss auf die Aufnahme der Nanopartikel durch einen Organismus, die Verteilung der Nanopartikel im Organismus und die beobachteten toxikologischen Reaktionen des Organismus haben (Jiang et al. 2009).

In diesem Bereich bestehen noch grosse Unsicherheiten und es besteht massiver Forschungsbedarf.

Verschiedene Studien z.B. (Marambio-Jones et al. 2010; Fabrega et al. 2011; Musee et al. 2011) beschreiben die toxische Wirkung von nanopartikulärem Silber auf Bakterien und andere Organismen wie Pilze und Algen. Generell kann man jedoch sagen, dass sich der grösste Teil der Studien mit der antibakteriellen Wirkung von Silber-Nanopartikeln beschäftigt. Es finden sich nur sehr wenige Daten über deren hemmende Wirkung auf Algen und Pilze. Es scheint bisher unklar, ob sich partikuläres Silber generell als fungizider Wirkstoff in Beschichtungen eignet.

Einige für dieses Projekt interessante Toxizitätsdaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Toxische Wirkung von Silber-Nanopartikeln

Getestete Organismen	Silber-Nanopartikel	Ergebnisse	Literatur Quelle
Bakterien <i>E.coli</i>	16 nm	Hemmung EC ₁₀₀ = 60 µg/ml	(Raffi et al. 2008)
Bakterien <i>E.coli</i>	20 nm and 80 nm 50 nm	MIC* 4 µg/ml MIC 8 µg/ml	(Samberg et al. 2011)
Bakterien <i>E.coli</i>	26 nm	MIC 1.69 µg/ml	(Kvitek et al. 2008)
Pilz <i>Aspergillus niger</i>	10 nm (stabilisiert mit Myramistin)	MIC 5 mg/l	(Vertelov et al. 2008)
Pilz <i>Penicillium citrinum</i>	< 10 nm	2 µg/ml (inhibition ratio 98%)	(Zhang et al. 2008)
Algen <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	10 bis 200 nm	EC ₅₀ = 0.35 mg/l (photosynthesis)	(Navarro et al. 2008)
Wasserfloh <i>Daphnia magna</i>	35 nm	MIC acute 0.1 mg/l MIC chronic 0.001 mg/l	(Gaiser et al. 2011)

* MIC Minimum Inhibitory Concentration

(Samberg et al. 2011) fanden bei ihren Untersuchungen auch, dass beispielsweise gewaschene Silber-Nanopartikel, im Vergleich zu „neuen“, wesentlich weniger toxisch auf die getesteten Bakterien wirkten. Dies scheint eine interessante Erkenntnis auch hinsichtlich bewitterten Silber-Nanopartikeln.

(Som et al. 2011) geben in ihrem sehr aktuellen Artikel ebenfalls einen guten Überblick zum Stand des Wissens bezüglich Gesundheits- und Umweltrisiken von ENPs aus Fassadenanstrichen und Textilien und verweisen auf diverse Studien. Ihrer Meinung nach kann man folgendes Verhalten von Nano-Silber in der Umwelt erwarten:

- Umweltgefährdung unter realistischen Konzentrationen möglich
- Auflösung in Wasser verstärkt den toxischen Effekt
- Keine Tendenz zu Agglomeration oder Sedimentation
- Gute Eliminierungsraten während der Abwasserreinigung
- Stabil während der Abfallverbrennung

Auf die Gesundheit von Menschen sind folgende Auswirkungen, basierend auf dem bisher publizierten Wissen, denkbar:

- Nicht akut toxisch
- Chronische Toxizität möglich
- Keine Schädigung der DNA, des Magen-Darm Traktes, der Atemwege und der Haut
- Durchdringung und Schädigung von Gewebebarrieren unklar
- Schädigung des Gehirns und des Nervensystems ebenfalls unklar

Grenzwerte

Zum Schutz der Umwelt und des Menschen bestehen für Silber-Kationen im Wasser Grenzwerte. In der Schweiz liegt der Grenzwert für Silber-Kationen im Trinkwasser bei 100 ppb. In den USA wird ionisches Silber für Trinkwasser ebenfalls mit einem Grenzwert von 100 ppb geregelt. Zusätzlich gelten, aufgrund der starken toxischen Wirkung der Silber-Ionen auf aquatische Organismen Grenzwerte für Salzwasser mit 1.9 ppb und für Frischwasser mit 3.4 ppb. Entsprechende Regelungen für Nano-Silber sind bis heute nicht definiert.

3.4 Verbleib und Verhalten in der Umwelt

Dem Transport und dem Verbleib von Nano-Silber im Wasser wurde bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Erste Studien zeigen, dass nanopartikuläres Silber in die aquatische Umwelt gelangen, aber auch außerordentlich gut in ARA's eliminiert werden kann (Zuleeg et al. 2010). Ein in der Fachzeitschrift «Science» erschienener Kommentar von (Nowack 2010) diskutiert die Implikationen der neuesten Studien zu Nano-Silber in Kläranlagen. Demzufolge werden mehr als 90 Prozent des nanopartikulären Silbers gebunden und reichern sich im Klärschlamm in Form von schwerlöslichem Silbersulfid (Ag_2S) an, wobei die ursprüngliche Form des Silbers im Abwasser (metallische Nanopartikel, gelöst als Silberionen oder als unlöslicher Silbersalzniederschlag) dabei offenbar keine Rolle spielt. Das würde bedeuten, dass sich Nano-Silber in Konsumgütern nicht von anderen Silberformen unterscheidet und für Ökosysteme nur ein geringes Problem darstellt. Allerdings ist derzeit nicht klar, in welcher Form das nicht gebundene Silber im Abfluss der Kläranlagen vorliegt und ob sich Silbersulfid in natürlichen Gewässern stabil verhält oder wieder in andere Silberformen umgewandelt wird.

Eine mikrobiologische Sanierung von mit Silber-Nanopartikeln belasteten Abwässern ist zudem möglich durch Biosorption mit dem Bakterium (*Chromobacterium violaceum*) (Duran et al. 2009).

Erste grobe Abschätzungen, wie und in welchen Mengen Nano-Silber aus diversen Produkten in die Umwelt gelangen könnte, sind in Abbildung 5 dargestellt.

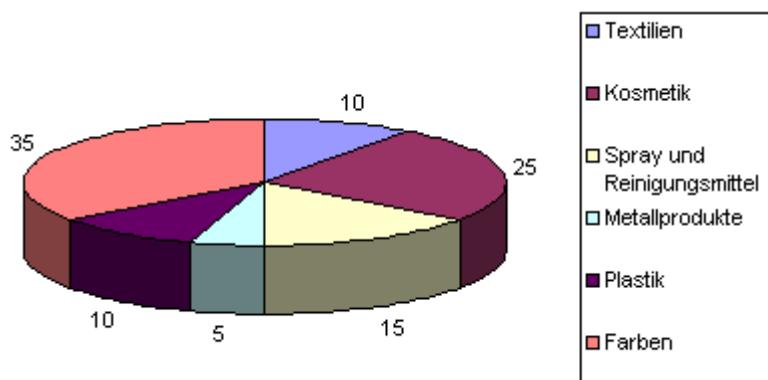


Abbildung 5 Massenflussanalyse für Nano-Silber aus Produkten in die Umwelt in % bezogen auf die Gesamtmengen (Mueller et al. 2008)

Dabei gehen die Autoren der Studie (Mueller et al. 2008) davon aus, dass bei den Farben ca. 5% des Nano-Silbers über das Ablaufwasser in die Erde und die ARA's gelangen und ca. 50% in der Deponie endgelagert werden. Die restlichen 45% lösen sich auf zu ionischem Silber.

Sehr wenig ist bisher bekannt, wie sich Nano-Silber tatsächlich in der realen Umwelt (Gewässer, Boden, Luft usw.) verhält und welche Risiken dadurch entstehen. In bisherigen Untersuchungen wurden Tests in relativ homogenen Medien durchgeführt. In der Praxis spielen jedoch viele Faktoren eine Rolle, wie sich ein zu testendes Material tatsächlich verhält. Zudem bestehen derzeit praktisch keine Messmethoden, um sehr kleine Mengen an künstlich hergestellten Nanomaterialien in der natürlichen Umwelt zu detektieren und zu quantifizieren. Dies macht eine realistische Einschätzung, ob, wie und in welchem Ausmass Nano-Silber die Umwelt schädigen könnte, derzeit nur in sehr begrenztem Masse möglich.

Bekannt ist, dass Arbeiter während der Herstellung von Nanomaterialien einem erhöhten Kontaktrisiko ausgesetzt sind. Vor allem bei trockenen Herstellungsprozessen liegt der Schluss nahe, dass ein erhöhter Feinstaubanteil in der Atemluft der Arbeiter zu finden ist. Wesentlich schlechter untersucht und daher vielleicht auch unterschätzt, sind Nass-Chemie-Prozesse, bei denen man eine erhöhte Raumkonzentration von Nanomaterialien in der Luft nicht erwarten würde. In einer Firma in Korea, welche Nano-Silber im Nass-Chemie-Prozess herstellt, wurde beispielsweise bei der Öffnung des Reaktors eine wesentlich erhöhte Konzentration von Nano-Silber in der Umgebungsluft gemessen. Auch beim Öffnen der Mahlmaschine waren erhöhte Raumluftkonzentrationen gemessen worden (Park et al. 2009). Diese Konzentrationen waren jeweils höher als die Raumluftkonzentrationen, welche später beim ‚Handling‘ (Verpackung, Transport usw.) der getrockneten Nanomaterialien entstanden. Es besteht dort also ein erhöhtes Risiko für die Arbeiter, Nano-Silber einzutauen. Ob und in welcher Menge diese mit Nano-Silber belastete Raumluft, beispielsweise über die Lüftung oder Fenster und Türen in die Umwelt gelangt, wurde nicht untersucht.

4 Material

4.1 Holz

Als Ausgangsmaterial wurden industriell gehobelte und profilierte Lamellen aus Fichte bezogen. Ausgewählt wurden Lamellen für eine horizontale Nut/Kamm-Schalung (Abbildung 6).

Spezifikation: Nordische Fichte; Qualität A/B; gehobelt; 2 Sichtkanten leicht gefast; Brettdicke 20 mm; Breite 90 mm; Brettängen zwischen 4 m und 4.50 m



Abbildung 6 Lamelle für Horizontale Nut/Kamm-Schalung

Die angelieferten Holzlamellen wurden im Klima 20 °C/ 65% rF bis zur Weiterverarbeitung zwischengelagert.

Nach der Beschichtung der einzelnen Lamellen (siehe Kap. 4.2) wurden diese zu Elementen montiert (siehe Kap. 5.1 und 5.2).

4.2 Beschichtung

Zur Beschichtung der einzelnen Holzlamellen wurden verschiedene, kommerziell erhältliche Beschichtungssysteme ausgewählt.

(*Die Nummern in den Klammern werden im Folgenden anstelle der Bezeichnung für die entsprechende Beschichtung geführt.*)

- (1) Hydrophobierungsmittel auf der Basis hydrolysierten Silane mit Nano-Silber
- (2) Hydrophobierungsmittel auf der Basis hydrolysierten Silane ohne Nano-Silber
- (3) Lasur auf der Basis natürlicher Öle sowie langölliger Alkydharze + Nano-Silber
- (4) Wasserverdünnbare Grundierung auf Alkydharzbasis mit bioaktivem Wirkstoff gegen Fäulnis und Bläue / wasserverdünnbare Acrylharzfarbe mit Filmschutz
- (5) Wasserverdünnbare Imprägnierung auf Alkydharzbasis mit bioaktivem Wirkstoff gegen Bläue

Die beiden Beschichtungssysteme (1) und (3) setzen auf einen Schutz gegen biologische Schädigung durch den Einsatz von nanopartikulärem Silber. Konkret wird beim Hydrophobierungsmittel der Schutz gegen Pilze, Schimmelpilze und Bakterien und bei der ölichen Lasur der Schutz gegen Bakterien, Algen und Pilze genannt. Die Beschichtung (2) ist nicht mit Biozid ausgerüstet. Die Beschichtungssysteme (4) und (5) stehen stellvertretend für einen herkömmlichen, biozid eingestellten Anstrichaufbau. Bei Beschichtung (4) ist die Grundierung mit Propiconazol (<2.5%), die Lasur mit IPBC (<0.5%) ausgerüstet. Dabei dient das Biozid in der Grundierung hauptsächlich dem Schutz des Holzes vor einer Schädigung durch Pilze, wogegen das Biozid im Deckanstrich einem Befall desselben durch Pilze und Algen verhindern soll. Das Beschichtungssystem (5) ist mit herkömmlichen Bioziden zum Schutz des Holzes ausgerüstet. Ausdrücklich für den Bläueschutz kommt ein Gemisch aus IPBC (<1.25%), DCOIT (<1.25%), OIT (<1.25%) zum Einsatz.

Alle verwendeten Beschichtungssysteme sind transparent und zudem hydrophob eingestellt.

Die Beschichtungen wurden unter Laborbedingungen mit dem Pinsel auf die einzelnen Holzlamellen appliziert. Dabei wurde den Anweisungen und Empfehlungen der ‚Technischen Informationsblätter‘ Rechnung getragen.

Folgende durchschnittliche Gesamtmengen wurden auf die zu bewitternden Radial- und Tangential-Flächen aufgetragen:

Beschichtung (1) und (3)	100 g/m ²
Beschichtung (2)	150 g/m ²
Beschichtung (4) Grundierung / Deckanstrich	120 g/m ² / 270 g/m ²
Beschichtung (5)	215 g/ m ²

Das Hirnholz wurde bei den Proben für die einjährige Freibewitterung ebenfalls gestrichen. Hier wurden 4- bis 8-mal höhere Auftragsmengen erzielt. Diese Flächen wurden allerdings später nicht direkt bewittert. An Proben, welche nach der Freibewitterung noch auf ihre Wirksamkeit



gegen Algen, Bläue und Schimmelpilze getestet werden sollten, wurden die Hirnholzflächen mit einem speziellen Anstrich (2K-PU Lackfarbe) abgedichtet (Abbildung 7). Dies dient dem Schutz des Hirnholzes gegen Pilzbefall. Ebenfalls auf dieser Abbildung zu sehen, sind die ca. 10 mm breiten Lüftungsfugen zwischen den vier kleinen Elementen.

Abbildung 7 Hirnholz mit 2K-PU Lackfarbe gestrichen

Das Hirnholz der Proben für die künstliche Bewitterung wurde nicht gestrichen. Auch hier erfolgte später, aufgrund der entsprechenden Montage in der Kammer, keine direkte Bewitterung dieser Flächen. Zudem kann ein vorzeitiger Befall mit biologischen Schädlingen in der Kammer ausgeschlossen werden.

Alle beschichteten Lamellen wurden mindestens 7 Tage im Klima 20 °C/ 65% rF zwischengelagert, bevor sie zu Elementen montiert wurden.

5 Methoden

Tabelle 2 Übersicht Probenmaterial

Beschichtung	Zustand	Schichtdicke Mikroskop	Schicht' Mikrosonde	Farbe	Feuchte- aufnahme	Haffestigkeit	Benetzungsver- halten	Wirksamkeits- tests	Restgehalt- bestimmung	Elementanalyse Mikrosonde
(1)	Referenz neuwertig FB 2 Monate 6 Monate 1 Jahr KB 1 Tag 1 Woche 1 Monat		x	x x x	x x x	x x x	x x	x x	x x	
(2)	Referenz neuwertig FB 2 Monate 6 Monate 1 Jahr KB 1 Tag 1 Woche 1 Monat		x	x x x	x x x	x x x	x x	x x	x x	
(3)	Referenz neuwertig FB 2 Monate 6 Monate 1 Jahr KB 1 Tag 1 Woche 1 Monat	x		x x x	x x x	x x x	x x	x x	x x	
(4)	Referenz neuwertig FB 2 Monate 6 Monate 1 Jahr KB 1 Tag 1 Woche 1 Monat	x		x x x	x x x	x x x	x x	x x	x x	x
(5)	Referenz neuwertig KB 1 Tag 1 Woche 1 Monat	x		x x x	x x x	x x x	x x	x x	x x	x

FB Freibewitterung
 KB künstliche Bewitterung (KB-A und KB-B)

Tabelle 2 gibt einen Überblick, welche Tests an den neuwertigen und den bewitterten Proben durchgeführt wurden. Details zu den einzelnen Prüfungen werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

5.1 Natürliche Bewitterung / Freibewitterung (FB)

In diesem Projekt wurden beschichtete Fassadenelemente während einem Jahr natürlich bewittert. Der Freibewitterungsstand befindet sich auf dem Dach des Laborgebäudes der Empa in Dübendorf. Sämtliche Wetterdaten für den Standort ‚Empa Dübendorf‘ wurden durch ‚NABEL (BAFU und Empa)‘ zur Verfügung gestellt. Ebenfalls konnte bei Bedarf auf die am Standort Dübendorf gesammelten Rückstellproben von Regenwasser und die entsprechenden Analysewerte zurückgegriffen werden, welche wöchentlich durch die Abt. Luftfremdstoffe der Empa erhoben werden.



Für die einjährige Freibewitterung wurden aus den einzelnen Lamellen Elemente mit folgenden Abmessungen erstellt (Abbildung 8):

Höhe: 144 cm (16 Lamellen)

Breite: 75 cm

Fläche: 1.08 m²

Jedes Fassadenelement wurde durch eine zusätzliche Kastenkonstruktion geschützt, um eine Beregnung der Hirnholzflächen bzw. der Rückseite zu unterbinden. Die Kastenkonstruktion besteht aus Okoumé Sperrholz-Platten. Sie ist nach unten offen, so dass eine entsprechende Hinterlüftung sicher gestellt werden kann.

Abbildung 8 Element für 1-jährige Freibewitterung konnte.



Abbildung 9 Element für Freibewitterung mit anschliessendem Wirksamkeitstest gegen Algen, Bläue und Schimmelpilze

Proben, welche zuerst der Freibewitterung ausgesetzt wurden, um anschliessend die Wirksamkeit der Beschichtung gegen Algen, Bläue und Schimmelpilze zu testen, wurden zu kleineren Elementen mit folgenden Abmessungen montiert:

Höhe: 63 cm (7 Lamellen)

Breite: 35 cm

Vier dieser Fassadenelemente wurden in eine Kastenkonstruktion montiert (siehe Abbildung 9), die, wie schon vorgängig erwähnt, oben, seitlich und hinten geschlossen und nach unten hin offen war (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11). Die seitlichen Abstände zwischen den Lamellen betragen ca. 15 mm.

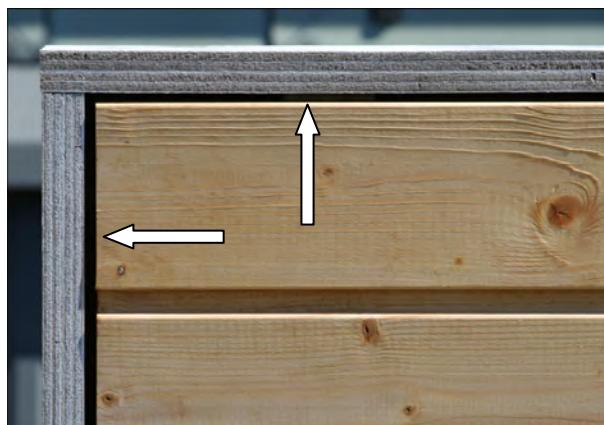


Abbildung 10 Dehn- und Lüftungsfugen (~5 mm) zwischen Fassadenelement und Kastenkonstruktion



Abbildung 11 Kastenkonstruktion unten offen

Die kleinen Fassadenelemente (mit 7 Lamellen) wurden unterschiedlich lang bewittert, um bei den späteren Wirksamkeitstests der Beschichtungen gegen Algen, Bläue und Schimmelpilze Aussagen über den zeitlichen Verlauf machen zu können. Folgende Zeitintervalle wurden gewählt:

- 2 Monate
- 6 Monate
- 12 Monate

Nach der entsprechenden Bewitterungszeit wurden die Elemente vom Dach entfernt und für die Wirksamkeitstests weiter aufbereitet (siehe Kapitel 5.4).



Abbildung 12 Freibewitterungsstand; Elemente mit Auffangeinrichtung für Ablaufwasser

Die vorgefertigten Fassadenelemente wurden senkrecht an verankerte Metallgestelle montiert (siehe Abbildung 12). Die bewitterten Flächen sind nach Südwesten (220°) ausgerichtet.

Das an den Fassadenelementen ablaufende Regenwasser wurde in Glasbehältern aufgefangen. Dazu wurde an der jeweils untersten Lamelle eine Ablaufrinne aus Edelstahl befestigt, die durch einen Kunststoffschlauch mit der Glasflasche verbunden war (siehe Abbildung 13).

Die Rinne wurde so montiert, dass möglichst nur Regenwasser aufgefangen wurde, welches vorher über die Fassadenfläche abgelaufen ist.

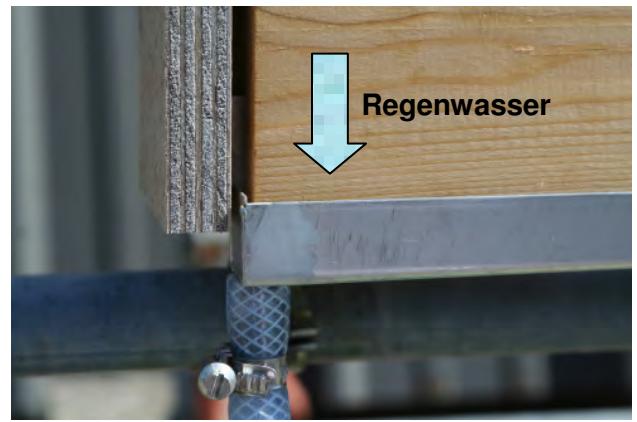


Abbildung 13 Ablaufrinne mit Schlauch und Glasflasche

Nach jedem Regenereignis wurde kontrolliert, ob Ablaufwasser in den Glasflaschen aufgefangen werden konnte. War dies der Fall, wurde das Ablaufwasser aus den Glasflaschen entnommen, die Flaschen mit destilliertem Wasser gereinigt und wieder entsprechend installiert. Das entnommene Ablaufwasser wurde gewogen und zur weiteren Untersuchung vorbereitet (siehe Kapitel 5.5 und 5.6). Die Glasflaschen wurden zudem periodisch mit verdünnter Säure im Labor gründlich gereinigt.

An allen bewitterten Elementen wurde laufend der Gesamtzustand der Beschichtung beobachtet. Dazu gehören Risse, Kreidung, Abwitterungen, Verfärbungen durch Pilze usw. Zudem wurde monatlich die Farbe gemessen.

5.2 Künstliche Bewitterung (KB)

Ergänzend zur Freibewitterung wurden die beschichteten Fassadenelemente einer künstlichen Bewitterung ausgesetzt. Da hier unter kontrollierten Testbedingungen (Temperatur, Regenmenge, Strahlung usw.) gearbeitet werden kann, geben diese Tests zusätzliche Informationen bezüglich des Auswaschverhaltens der bioziden Wirkstoffe aus den verschiedenen Beschichtungen. Zudem sind diese Bewitterungsversuche wiederholbar und lassen sich auch mit anderen Testergebnissen, bei denen vergleichbare Testparameter gewählt wurden, vergleichen.

In diesem Projekt wurde bewusst auf die Anwendung gängiger Auswasch-Normen verzichtet, und stattdessen eine möglichst praxisnahe künstliche Bewitterung in der Klimakammer gewählt.

Die Bewitterungskammer eignet sich für grosse Fassadenelemente (Abbildung 14 und Abbildung 15) und kann mit verschiedenen Parametern gefahren werden.

Für die künstliche Bewitterung wurden zwei verschiedene Bewitterungen mit jeweils 113 Zyklen gefahren. Ein Zyklus bestand aus 6 Stunden mit folgenden Parametern:

- Bewitterung **KB-A**:
 - 3 h Strahlung bei 40°C Oberflächentemperatur der Fassade
 - ½ h Beregnung mit Leitungswasser (Sollwert 40l)
 - 2 ½ h Ruhephase bei 20°C und Luftentfeuchtung
- Bewitterung **KB-B**:
 - 3 h 40°C Oberflächentemperatur der Fassade
 - ½ h Beregnung mit Leitungswasser (Sollwert 40l)
 - 2 ½ h Ruhephase bei 20°C und Luftentfeuchtung

Für die in Bewitterung A erforderliche Strahlung kamen Tageslicht-Lampen mit folgender Spezifikation zum Einsatz:

Tabelle 3 Spezifikation Tageslicht-Lampe Ultra Vitalux

Technik - Elektrische Angaben	
UVA-Strahlungsleistung 315-4nm	13.6 W ¹⁾
UVB-Strahlungsleistung 28-315nm	3.0 W ²⁾
Brennspannung	230 V
Konstruktionsleistung	300 W
Konstruktionsspannung	230 V

1) und 2) nach 1 Stunde

Durch die Bestrahlung mit Tageslicht-Lampen konnte die gewählte Oberflächentemperatur von 40°C erreicht werden. Bei der Bewitterung B wurde diese Temperatur durch den Einsatz von Heizlüftern in der Kammer erzeugt.

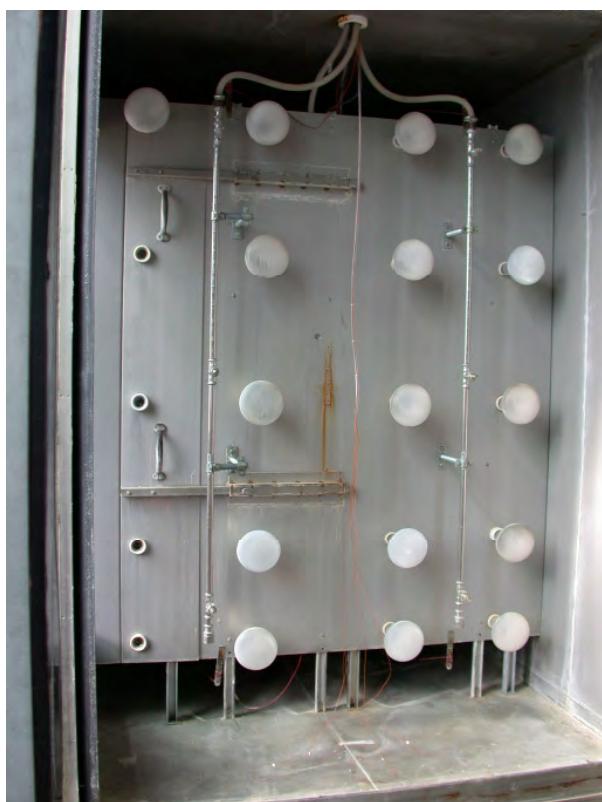


Abbildung 14 Tageslicht-Lampen und Sprühanlage in der Kammer



Abbildung 15 Blick in die Kammer mit 2 Fassadenelementen

Die Beregnung der Fassadenelemente mit Leitungswasser erfolgte über ein regelbares Sprühsystem.

Durch die Konstruktion der Kammer war es möglich, zwei Fassadenelemente gleichzeitig zu bewittern und die Ablaufwasser getrennt voneinander aufzufangen.

Pro Fassadenelement wurde eine Fläche von 1.3 m² bewittert und das über diese Fläche ablaufenden Wasser aufgefangen.

Es wurden die Ablaufwasser folgender Zyklen beprobt:

- 1. Zyklus (erstes Regenereignis)
- 5. Zyklus (nach 24 h)
- 29. Zyklus (nach 1 Woche)
- 113. Zyklus (letztes Regenereignis; nach 1 Monat)

In diesen 4 Zyklen wurden folgende Mengen zu folgenden Zeitpunkten entnommen:

- 1. Zyklus 2000 ml zu Beginn der Beregnung
300 ml nach 5 min
300 ml nach 15 min
300 ml nach 20 min
300 ml nach 28 min
Sammelprobe (restliches Ablaufwasser) nach Abschluss der Beregnung
- 5. Zyklus 2000 ml zu Beginn der Beregnung
Sammelprobe (restliches Ablaufwasser) nach Abschluss der Beregnung
- 29. Zyklus 2000 ml zu Beginn der Beregnung
Sammelprobe (restliches Ablaufwasser) nach Abschluss der Beregnung
- 113. Zyklus 2000 ml zu Beginn der Beregnung
Sammelprobe (restliches Ablaufwasser) nach Abschluss der Beregnung

Im ersten Zyklus wurden jeweils zeitgestaffelte Proben entnommen, um auch Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Auswaschung innerhalb einer Beregnungsphase machen zu können. Das entnommene Ablaufwasser wurde gewogen und zur weiteren Untersuchung vorbereitet (siehe Kapitel 5.5 und 5.6).

5.3 Charakterisierung der Beschichtung

Die Untersuchungsmethoden stützen sich so weit wie möglich auf die auch in der Schweiz gültigen EN oder ISO Normen ab. Einen Überblick hierzu gibt Tabelle 4.

Tabelle 4 Angewendete Untersuchungsmethoden

Test	Getestete Eigenschaften	Details
Charakterisierung Beschichtungssystem	Chemische Analytik	ICP-OES ICP-MS LC-MS/MS ESEM / TEM
	Schichtaufbau Trockenschichtdicke (ISO 2808, Methode 5A)	Licht-Mikroskopie
	Benetzungsverhalten	Kontaktwinkelmessung
Feuchteschutzwirkung	Wasserdurchlässigkeit (EN 927-5) Wasser dampfdurchlässigkeit (EN 927-4)	
Natürliche und künstliche Bewitterung	Gesamteindruck (ISO 4628-1) Rissbildung (ISO 4628-4) Farbe (Holz resp. Beschichtung, ISO 7724-2) Haftfestigkeit (Gitterschnitt, ISO 2409) Bewuchs mit Mikroorganismen (nur natürliche Bewitterung)	Nat. Bew.: SW-Exposition (215 %), Standort Empa Dübedorf LA-Gebäude Dach, min. 1 Jahr Künstl. Bew.: 678 h

Aufgrund der spezifischen Fragestellungen in diesem Projekt entsprechen die Untersuchungen teilweise nicht den Normen, sondern wurden entsprechend angepasst. Beispielsweise wurde die natürliche Bewitterung an vertikalen Fassaden durchgeführt, um einem möglichst realistischen Run off der Fassaden zu simulieren. In der Norm wird ein Neigungswinkel der Proben von 45° vorgegeben.

Bei anderen Tests wie beispielweise der Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit und der Wasser dampfdurchlässigkeit wurden die Probenabmessungen angepasst und generell auf eine Vorbehandlung (Auslaugverfahren) der Proben verzichtet.

Die Untersuchungen wurden an unbewitterten und bewitterten Oberflächen durchgeführt. Details hierzu sind in den folgenden Unterkapiteln aufgeführt.

5.3.1 Chemische Analytik

Die Anstrichstoffe wurden entsprechend den unter Kapitel 5.5.1 und 5.5.2 beschriebenen Methoden auf ihre Ausgangskonzentration an IPBC, Propiconazol bzw. Silber analysiert. Zusätzlich wurden, wie später bei den Ablaufwässern, die Konzentrationen an diversen elementaren Bestandteilen bestimmt.

OICT und DOICT in der Beschichtung (5) wurden nicht analysiert.

5.3.2 Elementanalyse / Elektronenstrahlmikrosonde

Für verschiedene Fragestellungen wurde an beschichteten Proben eine qualitative Elementanalyse mit der Elektronenstrahlmikrosonde durchgeführt. Das Verfahren der Mikrosondenanalyse gestattet durch die Analyse der in der Probe entstehenden elementabhängigen charakteristischen Röntgenstrahlung eine ortsaufgelöste Elementanalyse (Element Mapping).

Die Proben für die Mikrosondenanalyse erfordern eine glatte, ebene sowie leitende Oberfläche. Mit einem Schlittenmikrotom wurden die zu analysierenden Querschnitte überschnitten. Die Proben wurden mit Leit-C auf dem Probenhalter fixiert und im Vakumschrank getrocknet. Anschliessend wurde eine Kohlenstoffschicht zur späteren Gewährleistung der Ladungsableitung aufgedampft.

Für das qualitative Übersichtsmapping wurde eine Fläche von $0.4 \mu\text{m}^2$ ($400 \times 1000 \mu\text{m}$, Schrittweite $2 \mu\text{m}$) gewählt. Die einzustellenden Parameter wie Strahlstrom und –durchmesser, Beschleunigungsspannung und Analysatorkristall sind abhängig von den zu detektierenden chemischen Elementen (Tabelle 5).

Tabelle 5 Gewählte Parameter Elektronenstrahlmikrosonde

Element	Strahlstrom	Beschleunigungs spannung	Strahldurchmesser	Analysatorkristall
J	$2-4 \cdot 10^{-8} \text{ A}$	20 kV	Fokussiert	LIF
Si	$1-2 \cdot 10^{-8} \text{ A}$	15 kV	Fokussiert	TAP
Cl	$4-8 \cdot 10^{-8} \text{ A}$	15 kV	Fokussiert	PET
Ag	$4-8 \cdot 10^{-8} \text{ A}$	30 kV	Fokussiert	TAP

Da die Hydrophobierungen (1) und (2) keine unter dem Lichtmikroskop sichtbaren Schichten ausbildeten, wurde mit Hilfe der Elementanalyse die Verteilung und Eindringung der Beschichtungsmittel auf neuen Proben als auch auf bewitterten Proben dargestellt. So konnte die Abwitterung der Beschichtung durch die Bewitterung beurteilt werden. Es wurden die Elemente Silizium und Silber analysiert.

An den Beschichtungen (4) und (5) mit herkömmlichen organischen Bioziden war zu klären, ob die Biozide während der Bewitterung massiv in das Holz diffundieren. Dazu wurden ebenfalls Proben im Neuzustand und im bewitterten Zustand analysiert. Zum Nachweis von IPBC wurde das Element Jod und zum Nachweis von Propiconazol das Element Chlor analysiert.

5.3.3 Schichtdicke

Die Messung der Trockenschichtdicke erfolgte mikroskopisch in Anlehnung an ISO 2808 (Verfahren 6A) an geschliffenen Querschnitten der Proben (10 Messungen pro Anstrichvariante).

Gleichzeitig mit der Messung der Trockenschichtdicke wurden der Beschichtungsaufbau beurteilt und Auffälligkeiten (z.B. ungleiche Schichtdicken, Blasen) photographisch festgehalten.

5.3.4 Benetzungsverhalten gegenüber Wasser

Als Indikator für das Benetzungsverhalten und eine kurzfristige Schutzwirkung eines Anstriches gegen Flüssigwasser wird der augenfällige Abperleffekt verwendet. Bei einer Messung mit Wassertropfen bezeichnet man bei geringen Kontaktwinkeln ($<90^\circ$) die Oberfläche als eher hydrophil, bei Winkeln $>90^\circ$ als hydrophob und bei Winkeln $>140^\circ$ als superhydrophob. Letzteres wird bei sehr hohen Kontaktwinkeln (bis 170°) auch als Lotuseffekt bezeichnet und ist Ausdruck einer extrem geringen Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser. Dieser Effekt tritt nur bei der Kombination einer entsprechend chemischen Zusammensetzung und einer speziellen Oberflächenstruktur auf.

Es wurde die Benetzbarkeit mit Wasser an Probenoberflächen im Neuzustand, nach 1 Jahr Freibewitterung und nach 1 Monat künstlicher Bewitterung gemessen. Auf der Oberfläche wurde messtechnisch der Kontaktwinkel von kleinen Wassertropfen erfasst, welche via Dosierspritze auf die Prüfoberfläche aufgebracht wurden. Die Messungen erfolgten nach der statischen Sessile-Drop-Methode an 5 µl grossen Wassertropfen (dataphysics SCA 20). An jeweils 3 Wiederholungsproben pro Variante wurden je 4 Einzelmessungen durchgeführt. Für die weitere Auswertung wurde der gemessene Kontaktwinkel 30 s nach der Tropfen-Beaufschlagung verwendet.

5.3.5 Wasseraufnahme und Wasserdampfdiffusion

Die Wasser- und Wasserdampfdurchlässigkeit der verschiedenen Proben im unbewitterten und bewitterten Zustand wurde mit Versuchen in Anlehnung an die Norm EN 927-5 resp. EN 927-4 bestimmt (Abbildung 16). Dabei wird die während einer bestimmten Zeit durch die Beschichtung hindurch aufgenommene Wassermenge durch Wägung gemessen.



Abbildung 16 Wasserlagerung der Proben zur Bestimmung der Wasseraufnahme

Im Falle der Wasserdampfdurchlässigkeit nach EN 927-4 wird nur die dampfförmige Feuchteaufnahme (Diffusion), im Versuch gemäss EN 927-5 sowohl die kapillar als auch die durch Diffusion aufgenommene Wassermenge erfasst.

Die Proben wiesen dazu nur auf der 'Vorderseite' die jeweilige Testbeschichtung auf, während alle übrigen Flächen Feuchte undurchlässig versiegelt waren (2- bis 4-facher Anstrich mit 2K-PU Lackfarbe).

Als Kennwerte der Feuchteschutzwirkung wurde die flächenbezogene Wasseraufnahme in g/m² nach einer bestimmten Versuchsdauer (für EN 927-2: 72 h) sowie der Wasseraufnahmekoeffizient in g/(m²•√h) berechnet, welcher als lineare Funktion aus der flächenbezogenen Wasseraufnahme und der Quadratwurzel der Versuchsdauer die Dynamik der Feuchteaufnahme beifert.

Es wurde generell auf eine Vorbehandlung der Proben, wie sie in der Norm vorgeschrieben ist, verzichtet.

5.3.6 Farbe

Die Farbmessungen erfolgten mit einem Spektrophotometer (Minolta CM-2500d) nach dem CIELab System (D65, d/8, 10° Beobachter, sce). Die Farbdifferenzen wurden gemäss Formeln 1 bis 4 bezogen auf den unbewitterten Ausgangszustand berechnet (ISO/DIS 7724-3).

$$\Delta L = L_T - L_R \quad (\text{Formel 1})$$

$$\Delta a = a_T - a_R \quad (\text{Formel 2})$$

$$\Delta b = b_T - b_R \quad (\text{Formel 3})$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (\text{Formel 4})$$

mit:
L: Helligkeitswert
a, b: Farbwerte
T: Testwert
R: Referenzwert (=unbewitterter Ausgangszustand)

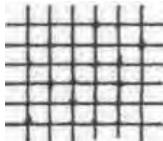
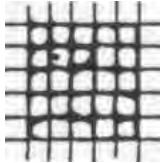
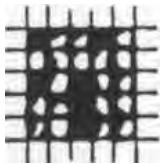
An den Freibewitterungsproben wurde jeweils eine Messung pro Lamelle durchgeführt, so dass ein Mittelwert aus 16 Einzelmessungen errechnet werden konnte. Die Proben wurden zuerst im Ausgangszustand (Referenz) sowie später im bewitterten Zustand gemessen. Die Messungen wurden monatlich durchgeführt.

An den Proben, welche künstlich bewittert wurden, wurde an jeder zweiten Lamelle gemessen, so dass sich der Mittelwert aus 10 Einzelmessungen zusammen setzt. Es wurden der Neuzustand als Referenz und die Farbänderung nach einem Monat künstlicher Bewitterung bestimmt.

5.3.7 Haftfestigkeit

Die Prüfung der Haftfestigkeit der Beschichtungen erfolgte mit der Gitterschnittprüfung gemäß ISO 2409. Dies ist ein Prüfverfahren zur Abschätzung des Widerstandes einer Beschichtung gegen Trennung vom Untergrund. Sie dient als einfache Prüfung zur Aufdeckung von schwerwiegenden Haftungsproblemen und ist Teil des Beurteilungsprogrammes bei den Bewitterungsversuchen. Die Prüfung erfolgte mit einem ZCC 2080 Zehntner Gitterschnitt-Prüfer im trockenen Zustand (20 °C/65% r.F.). Mit einer scharfen Klinge wurde dazu ein bis zum Untergrund reichendes Gittermuster in die Beschichtung geschnitten. Der Abstand der 6 parallelen Schnitte voneinander betrug 2 mm. Anschließend wurde ein Klebeband mit einer Haftfestigkeit von 10 ± 1 N / 25 mm Breite mit leichtem Druck auf der Oberfläche angedrückt und gleichmäßig abgezogen. Bewertet wurde (im Vergleich mit entsprechenden Bildvorlagen in der Norm; siehe Tabelle 6) die abgelöste Anzahl von Beschichtungsquadranten auf einer Skala von 0 bis 5, wobei die Beurteilung '0' keine Ablösungen, der Wert '5' grossflächige Ablösungen bedeutet.

Tabelle 6 Bewertung der Gitterschnitte nach ISO 2409

Gitterschnittkennwert	Aussehen der Oberfläche	Aussehen der Oberfläche im Bereich des Gitterschnittes, an der Abplatzten aufgetreten ist (Beispiel für je 6 parallele Schnitte)
0	Die Schnittränder sind vollkommen- glatt; keines der Quadrate des Gitters Ist abgeplatzt.	-
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche nicht wesentlich größer als 5% der Gitterschnittfläche.	
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche deutlich größer als 5 %, aber nicht wesentlich größer als 15% der Gitterschnittfläche.	
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder teilweise oder ganz In breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Eine Gitterschnittfläche, die deutlich größer als 15%, aber nicht wesentlich grösser als 35% ist, ist betroffen.	
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Eine Gitterschnittfläche, die deutlich grösser als 35%, aber nicht wesentlich grösser als 65% ist, Ist betroffen.	
5	Jedes Abplatzten, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	-

5.4 Wirksamkeitstests gegen Algen, Bläue und Schimmelpilze

Die Bestimmungen der Wirksamkeit der gewählten Beschichtungen gegenüber Algen, gegen Bläue erregende Schimmelpilze und gegenüber einem Schimmelpilz-Organismengemisch wurden im Originalzustand (unbewittert), nach 2- bzw. 6-monatiger Freilandbewitterung und nach künstlicher Bewitterung durchgeführt. Diese Prüfungen erfolgten gemäss den im Folgenden beschriebenen Prüfverfahren.

5.4.1 Ausgangsmaterial

Für jede Beschichtungsvariante wurden 6 Proben aus unterschiedlichen Fichtenholzlamellen selektiert (Material und Beschichtung siehe Kap. 4).

Da die Fichtenholzlamellen aus der Industrie bezogen wurden, waren Stamminnenseite und Stammaussenseite an den Proben vorgegeben (Tabelle 7) und konnten nicht einheitlich gewählt werden.

Tabelle 7 Stammseite der beprobten Lamellenabschnitte

	behandelte bzw. bewitterte Stammseite für folgende Beschichtung:				
	Beschichtung (1)	Beschichtung (2)	Beschichtung (3)	Beschichtung (4)	Beschichtung (5)
Lamelle 1	aussen	aussen	aussen	aussen	aussen
Lamelle 2	aussen	aussen	aussen	aussen	aussen
Lamelle 3	aussen	innen	innen	innen	innen
Lamelle 4	aussen	innen	innen	aussen	aussen
Lamelle 5	aussen	innen	aussen	aussen	aussen
Lamelle 6	aussen	aussen	aussen	aussen	aussen

Aus den jeweils 6 Lamellenabschnitten wurden die erforderlichen 3 Proben (je 1 pro Test) mit den gewünschten Dimensionen mittels Kreissäge aus möglichst astfreien Bereichen herausgeschnitten und durch Abhobeln der Lamellenrückseite (unbehandelte bzw. unbewitterte Seite) auf die gewünschte Probendicke von 10.0 mm eingestellt. Als Ausgangsmaterial für die unbehandelten Vergleichskontrollen diente je 1 beliebiger unbehandelter Lamellen-Abschnitt aus einer der 5 Beschichtungsserien.

Die **Gebrauchswertbestimmung** erfolgte:

- im Originalzustand (unbewittert): Beschichtung 1, 2, 3, 4 und 5
- nach 2-monatiger Freilandbewitterung: Beschichtung 1, 2, 3 und 4
- nach künstl. Bewitterung A (113 Zyklen): Beschichtung 1, 2, 3, 4 und 5
- nach künstl. Bewitterung B (113 Zyklen): Beschichtung 1, 2, 3 und 4
- nach 6-monatiger Freilandbewitterung: Beschichtung 4

5.4.2 Prüfung der fungiziden Wirkung gegen Bläue erregende Schimmelpilze

Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an die Norm EN 152, Teil 1 (1988) Laboratoriumsverfahren zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit einer Schutzbehandlung auf verarbeitetem Holz gegen Bläuepilze.



Abbildung 17 Versuchsgefäß mit Probe; Test mit Bläuepilzen

Die Prüfspezifikation sowie der Prüfablauf sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8 Prüfspezifikation und Prüfablauf; Bläue

	Beschreibung
Dimensionen der Probehölzer	90 mm (Faserrichtung) x 40 mm x 10 mm; auf der unbehandelten Probenrückseite wurde eine 2 mm breite und 4.5 mm tiefe Querrille eingesät; Probenlängskanten nicht abgerundet
Anzahl Stichproben	6-fach (je 1 Probe aus Lamelle 1 – 6)
Konditionierung der Proben	mind. 2 Wochen im Klimaraum bei 20 °C und 65% rel. Luftfeuchtigkeit
Sterilisationsverfahren	Methode: Gassterilisation mit Ethylenoxid Dauer Sterilisationsverfahren gesamt ca. 5 Stunden: Vakuumtest, Entlüften, Befeuchten, Sterilisieren (1 h; 0.65 bar; 55 °C; ca. 1200 mg C ₂ H ₄ O/l), Belüften, Ausgasen Desorption: passiv 24 h bei 55 °C (SOP-Nr. 000'582)

Prüfpilze	Mischsporensuspension von: <i>Aureobasidium pullulans</i> (P 268) EMPA 316 <i>Sclerophoma pithyophila</i> (S 231) EMPA 315 (SOP-Nr. 001'214)
Prüfbeginn / Prüfende (Prüfdauer 6 Wochen)	Beschichtung 1, 2, 3 und 4 im Originalzustand (unbewittert) sowie nach 2-monatiger Freilandbewitterung: 30.09.2009 / 11.11.2009 (1. Serie) Beschichtung 5 im Originalzustand (unbewittert) und Be- schichtung 1, 2, 3 ,4 und 5 nach künstlicher Bewitterung (Kammertest A + B), sowie Beschichtung 4 nach 6-monatiger Freilandbewitterung: 05.06.2010 / 16.07.2010 (2. Serie)
Inkubationsbedingungen	22 ± 1 °C und 70 ± 5 % rel. Luftfeuchtigkeit (SOP-Nr. 000'126)
Auswertung	Beurteilung der Oberflächenverblauung: 0 = nicht verblaut 1 = unbedeutend verblaut; Die Oberfläche weist höchstens 10 vereinzelte, kleine verblaute Stellen mit einem grössten Durchmesser von 2 mm auf. 2 = verblaut; Die Oberfläche ist höchstens zu einem Drittel durchge- hend oder zur Hälfte stellenweise bzw. streifenförmig verblaut. 3 = stark verblaut; Die Oberfläche ist mehr als zu einem Drittel durchge- hend oder mehr als zur Hälfte stellenweise verblaut.

Als Auswertungskriterium wurde nur die visuelle Beurteilung der Oberflächenverblauung heran-
gezogen. Auf die in der EN 152, Teil 1 geforderte Bestimmung der bläuefreien Zone wurde be-
wusst verzichtet, da die Versuche nicht mit der nach der Norm verlangten Holzart Kiefer durch-
geführt wurden und auch bei der Selektion der Probeholzer keine entsprechend einwandfreie
Holzbeschaffenheitsanforderung berücksichtigt werden konnte.

5.4.3 Prüfung der fungiziden Wirkung gegenüber Schimmelpilz-Organismengemisch

Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an die EMPA-SOP-Nr. 004'349 (Empa-interne Methode;
11.06.2002); Prüfung von Anstrichen und Putzen: Verhalten gegenüber Pilzen. Die Prüfspezifi-
kation sowie der Prüfablauf sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9 Prüfspezifikation und Prüfablauf; Schimmelpilz-Organismengemisch

	Beschreibung
Dimensionen der Probehölzer	40 mm (Faserrichtung) x 40 mm x 10 mm;
Anzahl Stichproben	6-fach (je 1 Probe aus Lamelle 1 – 6)
Konditionierung der Proben	mind. 2 Wochen im Klimaraum bei 20 °C und 65% rel. Luftfeuchtigkeit
Sterilisationsverfahren	Methode: Gassterilisation mit Ethylenoxid Dauer Sterilisationsverfahren gesamt ca. 5 Stunden: Vakuumtest, Entlüften, Befeuchten, Sterilisieren (1 h; 0.65 bar; 55 °C; ca. 1200 mg C ₂ H ₄ O/l), Belüften, Ausgasen Desorption: passiv 24 h bei 55 °C (SOP-Nr. 000'582)
Prüfpilze	Mischsporensuspension von: <i>Aspergillus versicolor</i> EMPA 617 <i>Cladosporium sphaerospermum</i> EMPA 428 <i>Penicillium purpurogenum</i> EMPA 631 <i>Phoma sp.</i> EMPA 610 <i>Alternaria sp.</i> EMPA 632 Anmerkung: Auf die Verwendung des im EMPA-SOP-Nr. 004'349 aufgeführten Bläue erregenden Schimmelpilzstamms <i>Aureobasidium pullulans</i> (EMPA 316) wurde bewusst verzichtet, da in diesem Projekt die Wirksamkeit gegenüber Bläue erregenden Pilzen separat untersucht wurde (vgl. Abs. 5.4.2). Die Sporenkonzentration wurde auf gesamthaft 10 ⁶ Sporen pro Milliliter, zu gleichen Anteilen aller verwendeten Pilzstämme eingestellt.
Versuchsgefässe	Autoklavierbare viereckige 1-Liter-Mikrowellen-Dosen aus PP mit den Aussenabmessungen von 175 x 175 mm und einer Höhe von 60 mm mit passenden Schnappdeckel; (Bezugsquelle Semadeni AG, CH-3072 Ostermundigen, Art. Nr. 3736). Die kleine Öffnung im Deckel wurde mit einem passenden Wattestopfen versehen.
Feuchtigkeitssubstrat	Vermiculit (Vermisol; Bezugsquelle Fa. VTT AG, CH-4132 Muttenz; Standartkörnung 4-8 mm) Teilchengrößen unter 1 mm wurden durch Aussieben entfernt. Je Versuchsgefäß wurden 70 g trockenes Vermiculit eingefüllt und mit 210 ml Mineralsalzlösung versetzt (Zusammensetzung gemäss SOP 004'349 Abs. 5.1 jedoch ohne Netzmittelzugabe). Das befeuchtete Substrat in den Versuchsgefäßen wurde mit einem geeigneten Pressinstrument festgedrückt und anschliessend im Dampfautoklaven während 30 Minuten bei 121 °C sterilisiert. Zum Erhalt der Substratfeuchtigkeit während der Prüfung

	wurden die Versuchsgefäße im Intervall von 2 Wochen gewogen und eine allfällige Differenz zum Anfangsgewicht bei Versuchsbeginn mit steriles, entionisiertem Wasser ausgeglichen.
Probeneinbau / Beimpfung	Je 6 Holzproben einer Serie, wurden unter sterilen Bedingungen in 2 Reihen à 3 Proben mit der unbehandelten/ unbewiterten Seite nach unten auf die flachgedrückte Oberfläche des Feuchtigkeitssubstrat in die zuvor sterilisierten Versuchsgefäßen eingesetzt. Die Beimpfung erfolgte durch homogenes Besprühen der Probenoberflächen mit einer auf die gewünschte Sporenkonzentration eingestellten Mischsporenpuspension. Die aufgebrachte Sprühmenge betrug dabei ca. 0.5 – 0.7 ml pro Probe.
Prüfbeginn / Prüfende (Prüfdauer 6 Wochen)	12.05.2010 / 23.06.2010
Inkubationsbedingungen	Im Brutschrank bei 23 ± 1 °C und ca. 70% rel. Feuchte
Auswertung (Zwischenauswertung nach 1, 2 und 4 Wochen)	Bewertungsabstufung hinsichtlich oberflächlichem Schimmel- pilzbewuchs: 0 = kein Bewuchs, auch nicht unter dem Mikroskop erkennbar 1 = Bewuchs nicht mit blossem Auge, nur unter dem Mikroskop erkennbar 2 = Bewuchs mit blossem Auge erkennbar, bis 25% der Probenoberfläche bewachsen 3 = Bewuchs mit blossem Auge erkennbar, bis 50% der Probenoberfläche bewachsen 4 = deutlich erkennbarer Bewuchs, mehr als 50% der Probenoberfläche bewachsen 5 = starker Bewuchs, ganze Probenoberfläche bewachsen



Abbildung 18 Versuchsgefäß mit Proben; Test mit Schimmelpilzen

5.4.4 Prüfung der Wirksamkeit gegenüber Algenbewuchs

Die Prüfungen erfolgte in Anlehnung an EMPA-SOP-Nr. 004'350 (Empa-interne Methode; 11.06.2002); Prüfung von Anstrichen und Putzen: Verhalten gegenüber Algen. Die Prüfspezifikation sowie der Prüfablauf sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10 Prüfspezifikation und Prüfablauf; Algen

	Beschreibung
Dimensionen der Probehölzer	40 mm (Faserrichtung) x 40 mm x 10 mm;
Anzahl Stichproben	6-fach (je 1 Probe aus Lamelle 1 – 6)
Konditionierung der Proben	mind. 2 Wochen im Klimaraum bei 20 °C und 65% rel. Luftfeuchtigkeit
Sterilisationsverfahren	Methode: Gassterilisation mit Ethylenoxid Dauer Sterilisationsverfahren gesamt ca. 5 Stunden: Vakuumtest, Entlüften, Befeuchten, Sterilisieren (1 h; 0.65 bar; 55 °C; ca. 1200 mg C ₂ H ₄ O/l), Belüften, Ausgasen Desorption: passiv 24 h bei 55 °C (SOP-Nr. 000'582)
Algenstämme	Mischsuspsension von: <i>Chlorella vulgaris</i> EMPA A-107 <i>Chlorella emersonii</i> EMPA A-106 <i>Stichococcus bacillaris</i> EMPA A-105 <i>Pleurococcus sp.</i> EMPA A-104 <i>Anacystis montana</i> EMPA A-101

	<p>Die Vorkultivierung der oben aufgeführten Algenstämme erfolgte während ca. 8 Wochen in flüssigem Allens's Medium bei Zimmertemperatur und diffusem Tageslicht (Raum-Nordseite; keine direkte Sonnenbestrahlung).</p>
Versuchsgefässe	<p>Autoklavierbare viereckige 1-Liter-Mikrowellen-Dosen aus PP mit den Außenabmessungen von 175 x 175 mm und einer Höhe von 60 mm mit passenden Schnappdeckel; (Bezugsquelle Semadeni AG, CH-3072 Ostermundigen, Art. Nr. 3736). Als Abdeckung dienten passende Glasscheiben.</p>
Feuchtigkeitssubstrat	<p>Vermiculit (Vermisol; Bezugsquelle Fa. VTT AG, CH-4132 Muttenz; Standartkörnung 4-8 mm)</p> <p>Teilchengrößen unter 1 mm wurden durch Aussieben entfernt. Je Versuchsgefäß wurden 70 g trockenes Vermiculit eingefüllt und mit 210 ml Mineralsalzlösung versetzt (Zusammensetzung gemäss SOP 004'349 Abs. 5.1 jedoch ohne Netzmittelzugabe). Das befeuchtete Substrat in den Versuchsgefäßsen wurde mit einem geeigneten Pressinstrument festgedrückt und anschliessend im Dampfautoklaven während 30 Minuten bei 121 °C sterilisiert.</p> <p>Zum Erhalt der Substratfeuchtigkeit während der Prüfung wurden die Versuchsgefäßse im 1-wöchigen Intervall gewogen und eine allfällige Differenz zum Anfangsgewicht bei Versuchsbeginn mit steriles, entionisiertem Wasser ausgeglichen.</p>
Probeneinbau / Beimpfung	<p>Je 6 Holzproben einer Serie, wurden unter sterilen Bedingungen in 2 Reihen à 3 Proben mit der unbehandelten/ unbewitterten Seite nach unten auf die flachgedrückte Oberfläche des Feuchtigkeitssubstrat in die zuvor sterilisierten Versuchsgefäßsen eingesetzt. Die Beimpfung erfolgte durch homogenes Besprühen der Probenoberflächen mit einer aus gleichen Anteilen bestehenden Mischung der 5 flüssigen Algen-Vorkulturen. Die aufgebrachte Sprühmenge betrug dabei ca. 0.5 – 0.7 ml pro Probe.</p> <p>Zweimal wöchentlich (wenn möglich am Dienstag und Freitag) wurden die Probenoberflächen mit steriles Allen's Medium besprüht.</p>
Prüfbeginn / Prüfende (Prüfdauer 12 Wochen)	11.05.2010 / 03.08.2010
Inkubationsbedingungen	Bei Raumtemperatur vor Nordfenster mit diffusem Tageslicht (ohne direkte Sonnenbestrahlung)
Auswertung (Zwischenauswertung nach 2, 4 und 8 Wochen)	<p>Bewertungsabstufung hinsichtlich oberflächlichem Algenbewuchs:</p> <p>0 = kein Bewuchs, auch nicht unter dem Mikroskop erkennbar</p> <p>1 = Bewuchs nicht mit blossem Auge, nur unter dem Mikroskop erkennbar</p> <p>2 = Bewuchs mit blossem Auge erkennbar, bis 25% der</p>

	Probenoberfläche bewachsen 3 = Bewuchs mit blossem Auge erkennbar, bis 50% der Probenoberfläche bewachsen 4 = deutlich erkennbarer Bewuchs, mehr als 50% der Probenoberfläche bewachsen 5 = starker Bewuchs, ganze Probenoberfläche bewachsen
--	--



Abbildung 19 links: Vorkultivierung der Algenstämme
rechts: Versuchsgefäß mit Proben, Test mit Algen

5.4.5 Validierung der mikrobiologischen Verfahren

Die Prüfungen wurden in Anlehnung an die angeführten Normen resp. die SOP's durchgeführt. Durch das Mitführen von Wachstums- resp. Aktivitätskontrollen wurde sichergestellt, dass die verwendeten Organismen vital sind.

Die Ergebnisse der Aktivitäts- resp. Wachstumskontrollen entsprachen den Erfahrungen der Abteilung Holz 115 Fachgruppe Holzschutz/Biotechnologie bei der Wiederholung von Prüfungen nach den angeführten Verfahren.

5.5 Chemische Analytik der Ablaufwasser

Nachdem die Ablaufwasser aus der Freibewitterung sowie aus der Kammerprüfung entnommen und gewogen wurden, wurden die Proben für die weiteren Untersuchungen vorbereitet.

Ein Teil der Proben wurde für die Toxizitätsuntersuchungen, für die optischen Untersuchungen und als Reserve in sterilen Plastikbeuteln aus Polyethylen (VWR® Sterile Sampling Bags) bei -20°C eingefroren. Auch die Proben, welche auf herkömmliche Biozide getestet wurden, mussten aufgrund zeitlicher Probleme zuerst eingefroren werden.

Proben, welche auf Nano-Silber und sonstige Spurenelemente getestet wurden, wurden nicht eingefroren. Jeweils 50 ml des Ablaufwassers wurden im Originalzustand in 50 ml PP-Test Röhrchen (Cellstar® greiner bio-one) abgefüllt, weitere 50 ml wurden nach dem Abfüllen in die Teströhrchen mit 0.5 ml Suprapur® (Salpetersäure 65%) angesäuert. Diese Proben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

Zusätzlich zu den gewonnenen Ablaufwassern wurden folgende Referenzproben analysiert:

- Leitungswasser
- Destilliertes Wasser
- Destilliertes Wasser, in welchem Fichtenlamellen für 1 h bzw. 24 h ausgelaugt wurden

5.5.1 Anorganische Bestandteile; Nano-Silber

Zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Nano-Silber und weiteren ausgewählten anorganischen Bestandteilen wurden ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) und ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) eingesetzt.

Bei der ICP-OES wird die flüssige Probe zerstäubt und die Atome mittels eines induktiv gekoppelten Plasmas (Temperatur bis zu 10.000 K) zur Aussendung von Licht angeregt. Das emittierte Licht wird mit einem Gitter zerlegt. Ein Elektronenvervielfacher als Detektor wandelt das Licht in elektrische Signale um. Simultan messende Spektrometer erfassen zeitgleich die verschiedenen Emissionslinien. Bei der ICP-MS wird die flüssige Probe ebenfalls zerstäubt und im ICP Plasma ionisiert. Die Ionen werden in ein unter Vakuum stehendes Massenspektrometer gesaugt, in welchem die Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis selektiert werden. Ein Elektronenvervielfacher als Detektor wandelt den ausgeblendeten Ionenstrahl in elektrische Signale um. Gegenüber dem optischen Analyseverfahren ist die Massenspektrometrie deutlich nachweissstärker (> Faktor 1000).

Um Aussagen machen zu können, ob es sich beim analysierten Silber um Nanopartikel handelt, wurden zusätzlich zur optischen Untersuchung (siehe Kap. 5.6) noch folgende Methoden angewandt:

- DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*)
- NTA (*Nanoparticle Tracking Analysis*)

Die DGT-Technik (Abbildung 20) ist eine neuere Methode zur *in situ* Bestimmung von labilen Metallspezies. Bei der DGT-Technik werden labile Spezies passiv akkumuliert. Die Technik beruht auf der Theorie, dass Metalle durch ein Hydrogel diffundieren und an einem Ionenaustauscherharz gebunden werden. Detaillierte Beschreibungen der Methode finden sich zum Beispiel in (Müller 2006) und (Köhler 2002).



Abbildung 20 DGT Methode
(DGT-Einheiten im Ablaufwasser; Entnahme des Ionenaustauscherharzes)

Die NTA ist eine Methode der Nanopartikelmessung und erlaubt die Bestimmung der Grösse und der Größenverteilung von Nanopartikeln zwischen 10 und 1000 nm in Suspension, sowie deren Visualisierung. Mehr zu dieser Methode findet sich unter www.nanosight.com.

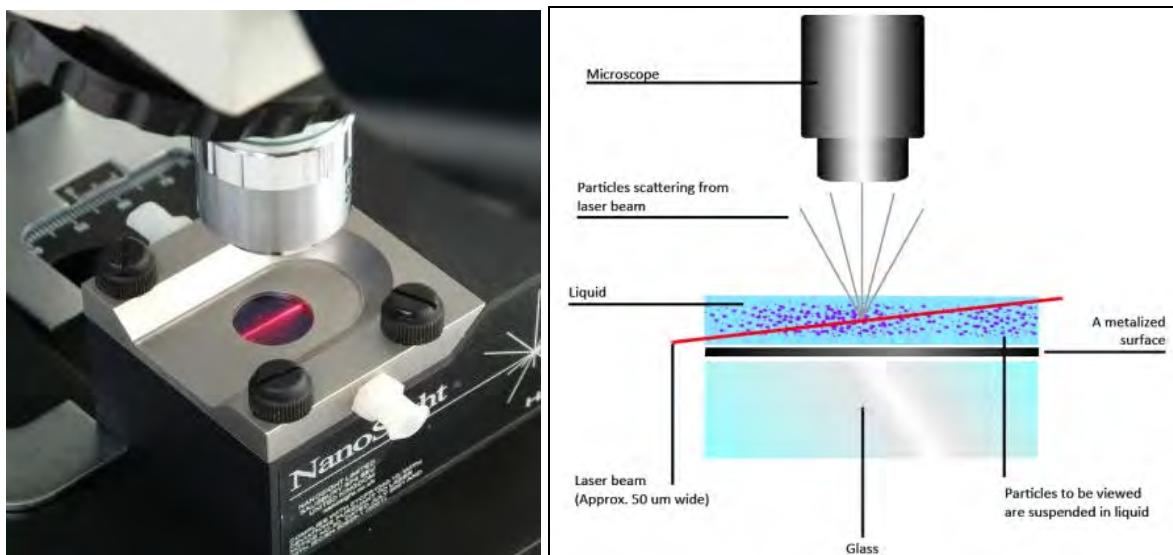


Abbildung 21 NTA (Quelle: Nanosight)

5.5.2 Organische Biozide

Die Biozide IPBC und Propiconazole wurden mittels LC-MS/MS (Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie /Massenspektometrie) analysiert. LC-MS/MS ist ein modernes Analysen- und Detektionsverfahren, welches sich aufgrund der hohen Sensitivität und Selektivität für die Spuren-Analytik von organischen Stoffen etabliert hat. Ein LC-MS/MS-System besteht aus einer Flüssigchromatographie-Einheit (LC) sowie in Serie geschaltete Massenspektrometer-Einheiten (MS/MS).

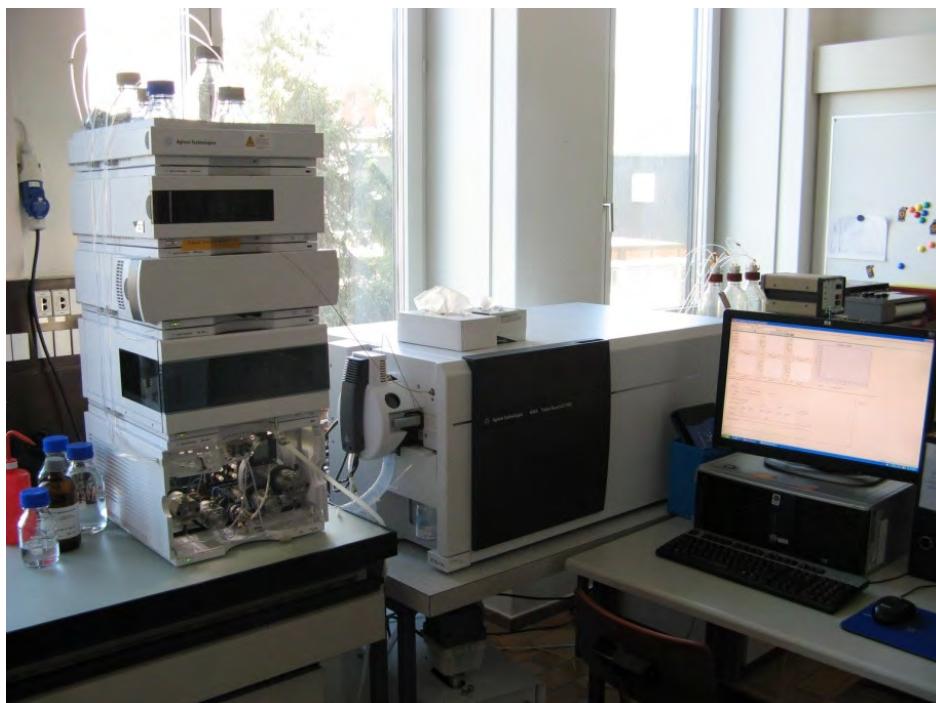


Abbildung 22 LC-MS/MS; Empa Abt. Analytische Chemie

Die Kopplung ermöglicht eine exakte Identifizierung und Quantifizierung sowohl von reinen Substanzen als auch von Substanzgemischen.

Die wässrigen Proben konnten nach Zugabe eines isotopenmarkierten Standards (IPBC und Propiconazol) direkt analysiert werden. Proben mit einem Gehalt über dem linearen Bereich wurden vorgängig verdünnt.

Holzproben zur Restgehaltbestimmung wurden mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert (2x).

Folgende Standardabweichungen wurden für den in Abbildung 23 dargestellten Messbereich ermittelt:

IPBC	0.7% bei 60 µg/l	0.3% bei 500 µg/l
Propiconazol	3.0% bei 0.3 µg/l	0.5% bei 375 µg/l

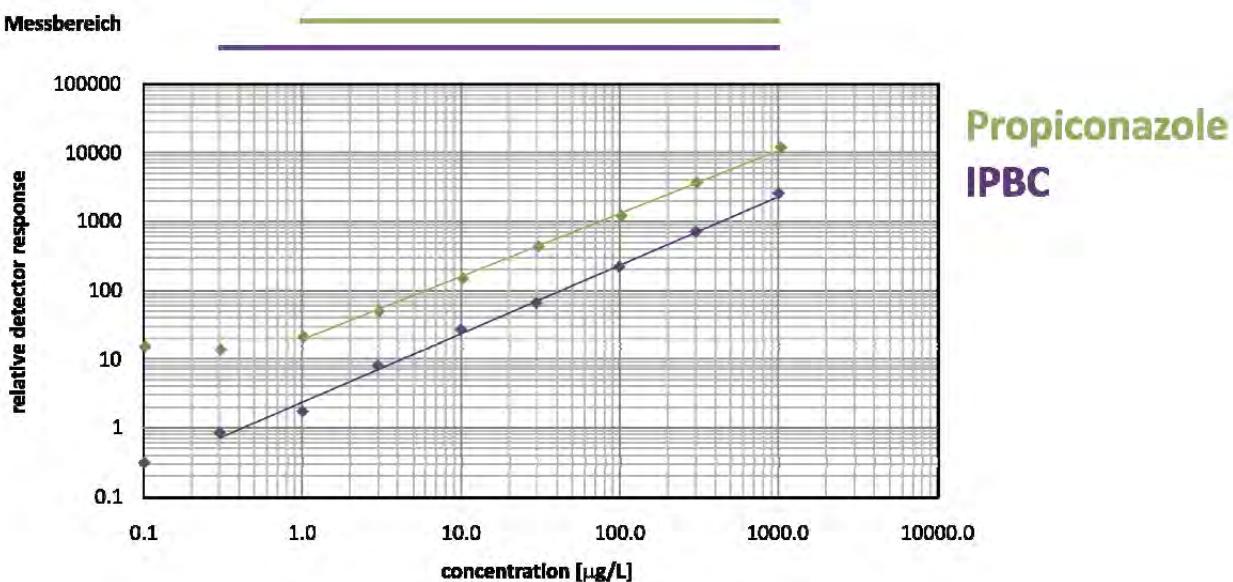


Abbildung 23 Messbereich der Substanzen IPBC und Propiconazol

Die chromatographische Trennung erfolgte mittels eines Wasser/Methanol Gradienten auf einer RP-18 Säule. Pro Substanz wurden jeweils zwei stossinduzierte Übergänge gemessen. Ein Übergang wurde für die Quantifizierung benutzt, der zweite Übergang diente der Kontrolle.

5.6 Optische Untersuchungen der Ablaufwasser

Die Proben der Original Beschichtungen 1 und 3 sowie deren Ablaufwasser wurden zur Charakterisierung unter dem TEM analysiert.

Material und Methoden

Zur Untersuchung standen die Beschichtungen 1 und 3 als Originallösungen und die gefrorenen Eluate aus der Freibewitterung und der künstlichen Bewitterung zur Verfügung.

Für die Charakterisierung am TEM wurden nur die Eluate herangezogen, bei denen durch die chemische Analytik Silber nachgewiesen werden konnte.

Als Support für die Lösungen wurden Kupfernetzchen (200 mesh) mit einem Lacey-Kohlefilm verwendet.

Alle Untersuchungen erfolgten am Transmissionselektronenmikroskop Jeol FS 2200 (Abbildung 24) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV.



Abbildung 24 TEM Jeol FS 2200; Empa

Probenpräparation

Die Beschichtungen 1 und 3 wurden im Originalzustand untersucht.

Die Beschichtung 1 wurde unverdünnt mittels Pipette aufgetropft und bei Raumluft getrocknet.

Die ölige Beschichtung 3 wurde aufgrund der hohen Viskosität mit Hexan verdünnt (1:1) und anschliessend ebenfalls mittels Pipette auf das Kupfernetzchen aufgetropft und bei Raumluft getrocknet.

Die Eluate wurden nach dem Auftauen unterschiedlich aufbereitet. Entweder wurden sie in unverdünnter oder verdünnter Form (50%, 10%) aufgetropft oder bei 4300 rpm während 2h auf das Kupfernetzchen zentrifugiert (Abbildung 25).



Abbildung 25 Zentrifuge Heraeus Megafuge 1.0; Eawag

5.7 Toxizitätstests

5.7.1 Leuchtbakterientest

Der Bakterien-Lumineszenzhemmtest wird mit den gramnegativen, marinen Bakterien *Vibrio fischeri* durchgeführt. Dieser Organismus ist ubiquitär in Ozeanen, Flussmündungsgebieten, Brackwasser und marinen Sedimenten verbreitet und weist ein natürliches Leuchten (Biolumineszenz) auf. Der Test wird zur Ermittlung einer generellen, nicht spezifischen Toxizität verwendet. Das Testprinzip basiert auf einer durch toxische Substanzen ausgelösten Störung des Energiemetabolismus, was sich in einer verminderten Lichtemission äußert. Die Erzeugung des Lichts resultiert aus dem Zerfall eines Produktes, welches aus der durch das Enzym Luziferase katalysierten Oxidation von Luziferin entsteht.

Der Test wird nach der SOP „Bacterial Bioluminescence Inhibition Test“ (Richter et al., 2008) in 96-Well Mikrotiterplatten durchgeführt, mit einer Adaption für Umweltproben, die nicht (gemäß SOP) mittels Festphasenextraktion aufkonzentriert werden. Dazu wird doppelt konzentriertes Testmedium verwendet, womit eine Verdünnung des Mediums bzw. Erniedrigung der Salinität - und somit einer falsch positiven Hemmung der Lichtemission - verhindert wird. Die verwendeten Bakterien sowie die Rekonstitutionslösung werden von der Firma Dr. Lange bestellt. Als Positiv-Kontrolle wird 3,5-Dichlorphenol verwendet und als Negativ-Kontrolle Leitungswasser. Ausgehend von einer 1:4 Verdünnung, die sich durch den Testaufbau ergibt, wurden die Proben untersucht, um bei vorhandener Toxizität eine Dosis-Wirkungs-Beziehung zu erstellen. Die Messung der Lumineszenz der Bakterien erfolgt vor Zugabe der Probe und nach einer Inkubationsdauer von 30 min.

5.7.2 Kombinierter Algentest

Für den kombinierten Algentest wird die einzellige Grünalge *Pseudokirchneriella subcapitata* eingesetzt. Dieser Test stellt eine Kombination des Nachweises der Photosynthese- und Wachstumshemmung dar. Die Wachstumshemmung steht für eine unspezifische Toxizität und wird anhand der Zelldichte über die Absorption bei 685 nm bestimmt. Die Hemmung der Photosynthese basiert auf der Inhibition des Photosystems II (PSII) und zeigt eine für Herbizide spezifische Toxizität an. Mit dem Maxi-Imaging-PAM (pulse amplitude modulation, IPAM) wird die photochemische Quantenausbeute (Y) gemessen, indem eine Reihe aufeinanderfolgender Lichtimpulse auf die Algen gegeben wird. Bei Inhibition des PSII durch herbizid wirkende Substanzen wird die Energie durch das Photosystem der Algenzellen nicht konvertiert, sondern in Form von Fluoreszenz emittiert und mit dem IPAM detektiert.

Der Test wird nach der SOP „Combined Algae Test“ (Quayle et al., 2008) in 96-Well Mikrotiterplatten durchgeführt, mit einer Adaption für Umweltproben, die nicht (gemäß SOP) mittels Festphasenextraktion aufkonzentriert werden. Dazu wird das für den Test verwendete Algen-

medium so hergestellt, dass alle Komponenten in doppelter Konzentration vorliegen. Die gesammelten Wasserproben werden 1:1 mit hergestelltem, zweifach konzentriertem Testmedium gemischt. Dies verhindert, dass sich beim Zusammenführen der Probe und der Algenzellkultur das Algenmedium verdünnt, was sich auf das Zellwachstum negativ auswirken würde. Als Positiv-Kontrolle wird Diuron verwendet und als Negativ-Kontrolle Leitungswasser. Ausgehend von einer 1:4 Verdünnung, die sich durch den Testaufbau ergibt, wird eine 1:2 Verdünnungsreihe der Proben untersucht, um bei vorhandener Toxizität eine Dosis-Wirkungs-Beziehung zu erstellen. Die Hemmung der Photosynthese wird nach 2 und 24 h gemessen, die Wachstum der Algen wird nach 0, 3.25, 18.5 und 23.5 h gemessen.

5.7.3 Daphnien, akute Immobilisation (OECD 202)

Daphnien (Wasserflöhe) sind Süßwasser-Crustaceen, die in Tümpeln, Seen und Flüssen stark verbreitet sind. Als Filtrierer sind sie einem hohen Austausch mit ihrem Umgebungswasser ausgesetzt. Sie sind ein wichtiger Bestandteil des Süßwasser-Nahrungsnetzes, da sie Bakterien und Phytoplankton (Primärproduzent) in tierisches Eiweiß umwandeln, welches wiederum die Nahrungsgrundlage für höhere Spezies, wie z.B. Fische, darstellt.

Daphnien werden sowohl in akuten als auch in chronischen Toxizitätstests verwendet, da sie gut verfügbar sind, sich problemlos an die Bedingungen im Labor anpassen, nur wenig Platz benötigen und empfindlich gegenüber Chemikalien und Verunreinigungen sind, die in der Umwelt vorkommen.

Im **akuten Toxizitätstest** werden junge Daphnia magna, die zu Beginn des Tests weniger als 24 Stunden alt sind, der Testsubstanz über 48 Stunden ausgesetzt. Als Endpunkte werden hierbei die Immobilisation der Tiere nach 24 sowie nach 48 Std. bewertet. Alle Tests wurden mit unverdünntem Ablaufwasser durchgeführt.

6 Ergebnisse

6.1 Natürliche Bewitterung / Freibewitterung

Die Proben wurden von Juni 2009 bis Juni 2010, wie unter Kapitel 5.1 beschrieben, bewittert.

Die Wetterdaten wurden am Standort aufgezeichnet und sind in Abbildung 26 dargestellt. Aus Tabelle 11 geht hervor, an welchen Tagen Ablaufwasserproben in welchen Mengen gezogen wurden.

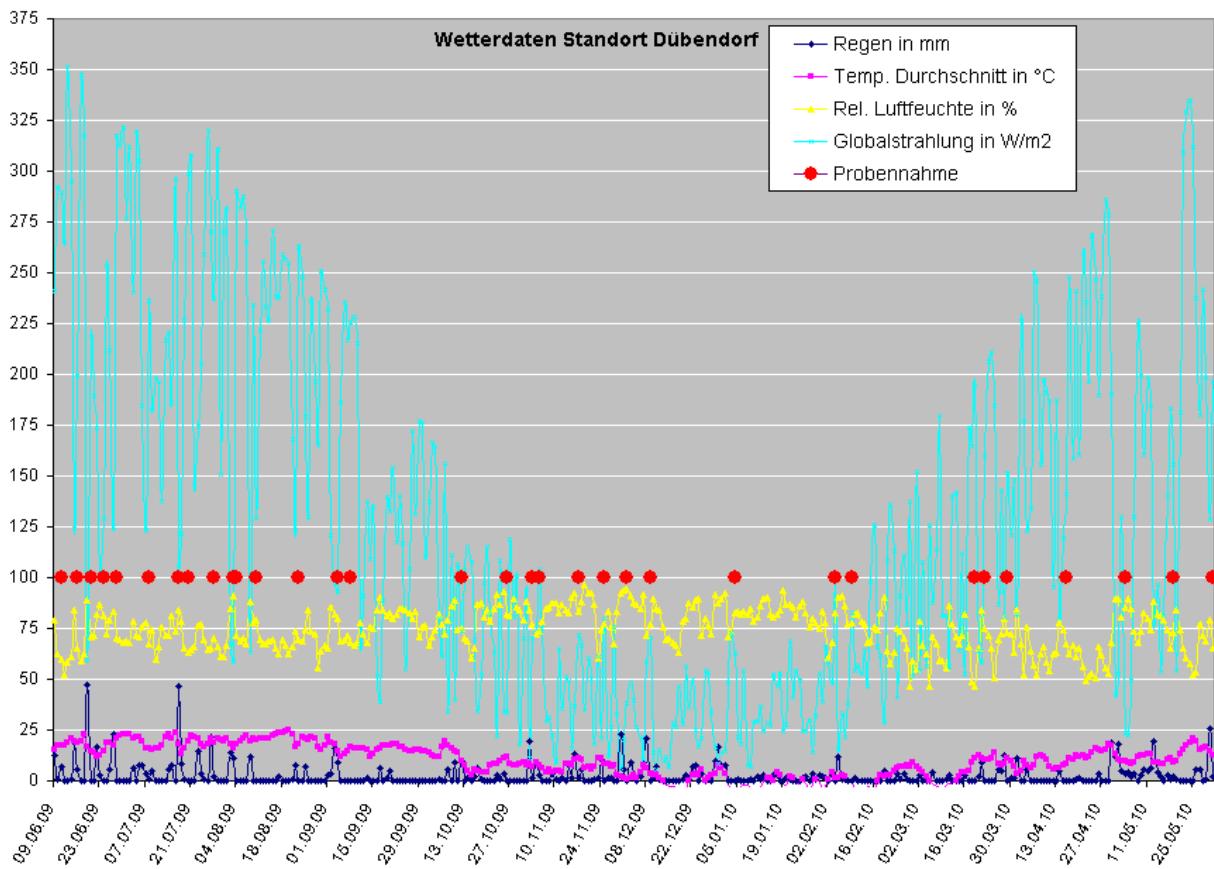


Abbildung 26 Wetterdaten Dübendorf Periode Juni 2009 bis Juni 2010

Während der einjährigen Freibewitterung wurden insgesamt 33 Regenereignisse (total ~ 946 mm Regenmenge) beprobt. Die Menge, welche während der Berechnung an einer Fassade abläuft, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zum einen sind das die Wetterbedingungen wie z.B. Regenmenge, Windrichtung und Windgeschwindigkeit, dann konstruktive Schutzmaßnahmen wie z.B. ein Vordach, aber auch der Standort und die Exposition der Fassade mit charakteristischen Parametern wie z.B. Ausrichtung der Fassade oder Strömungsverhältnisse an der Fassade.

Tabelle 11 Aufgefangene Regenmenge in ml pro Fassadenelement

Probenahme	Regen in mm	Aufgefangene Regenmenge in ml pro Fassadenelement*			
		(1)	(2)	(3)	(4)
		Hydrophobierung mit Silber	Hydrophobierung ohne Silber	Öliges Alkydharz mit Silber	Alkyd/Acrylharz mit Biozid
11.06.2009	20.0	175.86	177.11	364.61	281.84
16.06.2009	23.9	233.01	269.74	373.58	267.13
20.06.2009	47.8	548.82	737.97	1309.51	993.77
24.06.2009	19.6	114.75	138.88	100.88	90.28
28.06.2009	28.3	167.46	179.39	194.37	127.88
08.07.2009	25.5	158.53	169.08	159.36	127.69
17.07.2009	19.2	132.62	145.47	133.03	115.02
20.07.2009	54.9	712.76	940.62	2392.28	1614.49
28.07.2009	39.6	518.66	594.15	1724.40	1000.71
03.08.2009	16.1	126.69	160.85	244.16	113.43
04.08.2009	10.9	77.89	81.95	53.92	40.25
10.08.2009	12.1	104.47	125.88	100.64	79.22
23.08.2009	10.3	43.55	49.93	55.40	39.43
04.09.2009	28.9	185.41	243.62	580.31	272.87
08.09.2009	8.8	107.22	124.12	86.57	61.95
12.10.2009	40.6	236.51	293.32	556.51	254.24
26.10.2009	17.5	82.90	101.08	93.70	62.85
03.11.2009	20.5	300.97	306.55	1148.72	631.22
05.11.2009	11.2	149.52	182.63	610.30	206.53
17.11.2009	29.0	157.45	197.87	263.53	124.06
25.11.2009	18.0	266.10	314.35	1360.36	567.04
02.12.2009	31.8	138.14	166.61	395.90	270.46
09.12.2009	43.0	423.43	497.41	1739.39	1022.11
04.01.2010	72.7	634.60	648.34	1642.40	880.46
04.02.2010	31.2	171.75	201.89	742.89	292.94
09.02.2010	12.9	124.22	124.45	401.23	227.50
19.03.2010	29.4	153.71	197.00	480.06	180.03
22.03.2010	11.4	96.66	116.83	335.04	174.39
29.03.2010	23.1	400.00	400.00	3500.00	1700.00
16.04.2010	25.3	170.17	204.48	449.82	146.98
04.05.2010	62.7	415.91	459.39	1044.43	402.44
19.05.2010	59.7	589.1	595.57	1466.26	714.19
31.05.2010	40.2	466.98	540.02	540.02	994.97

* Fassadenelement 1.08 m²

Bemerkungen: Ablaufmengen vom 29.03. wurden nur per Messbecher erfasst und nicht gewogen

Beschichtung (5) wurde nicht natürlich bewittert und ist deshalb nicht aufgeführt

Die Menge an Ablaufwasser folgte tendenziell der gefallenen Regenmenge (siehe Abbildung 27). Im Einzelfall spielten jedoch die Windstärke und die Windrichtung eine Rolle, wie viel Wasser aufgefangen wurde. So gab es Regentage, an denen sich kein Wasser in den Ablaufbehältern sammelte. Und es gab Tage mit sehr wenig Regen aber starkem Wind, an denen relativ viel Wasser in die Ablaufbehälter lief.

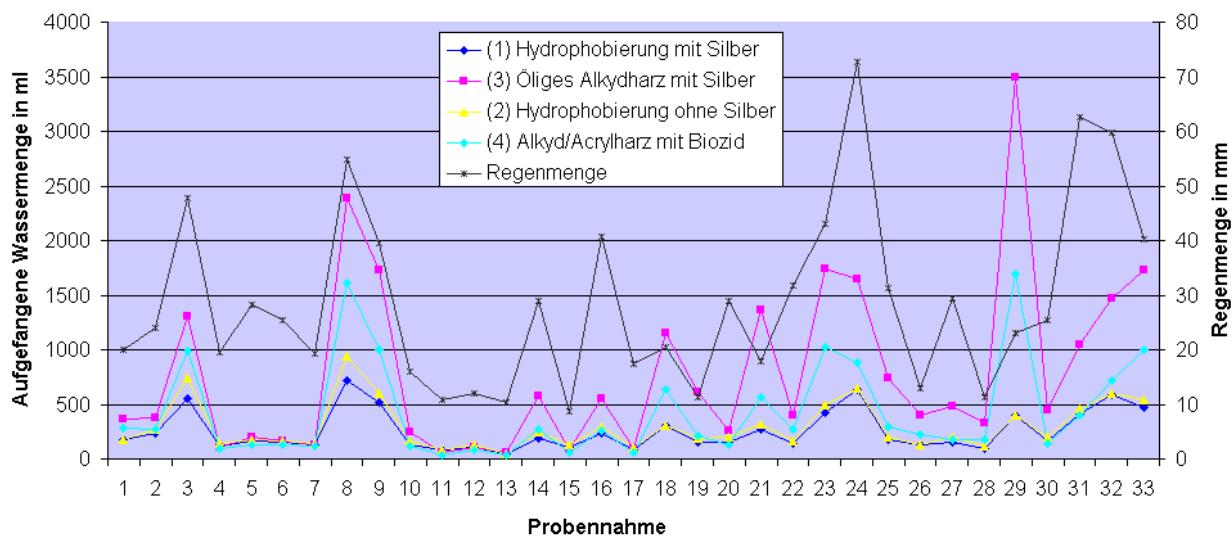


Abbildung 27 Regenmenge und aufgefangene Ablaufwassermenge während der Freibewitterung

Nur ca. 1% bis 2.5% der pro m^2 gefallenen Regenmenge ($1\text{mm} = 1\text{l/m}^2$) ist über 1m^2 vertikaler Fassadenfläche abgelaufen.

Es konnten grössere Unterschiede in den Ablaufmengen der einzelnen Beschichtungen festgestellt werden (Abbildung 28).

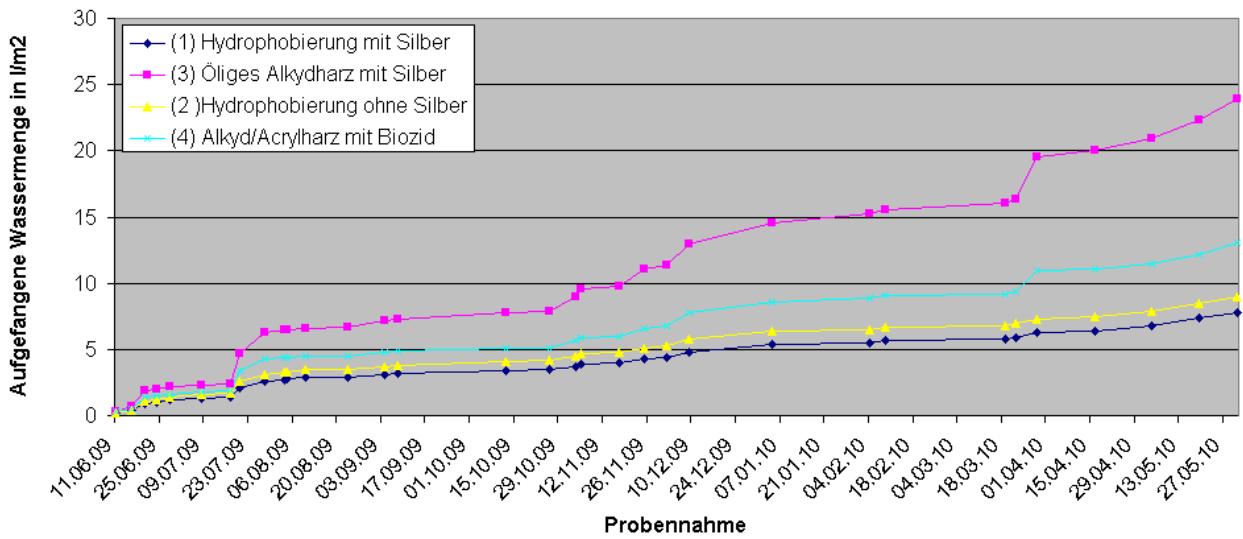
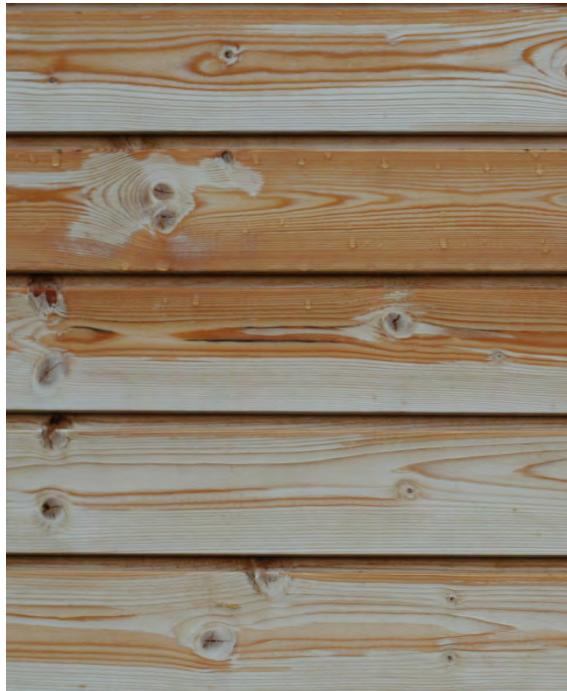


Abbildung 28 Kumulierter Fassadenablauf während der Freibewitterung

Während bei den zwei sehr stark hydrophoben Anstrichen 1 und 2 (Hydrophobierung mit und ohne Silber) lediglich ca. 8 l/m^2 über die Fassade in die Auffangbehälter liefen, konnte bei der Oberfläche 3 mit dem kleinsten Kontaktwinkel (Öliges Alkydharz mit Silber) in Laufe des Jahres fast die dreifache Menge ($\sim 24\text{ l/m}^2$) aufgefangen werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass vor allem bei starkem Wind der Regen an hydrophoben Oberflächen regelrecht abprallt und somit gar nicht über die Fassade abläuft. Zudem lassen die Ergebnisse aus Kapitel

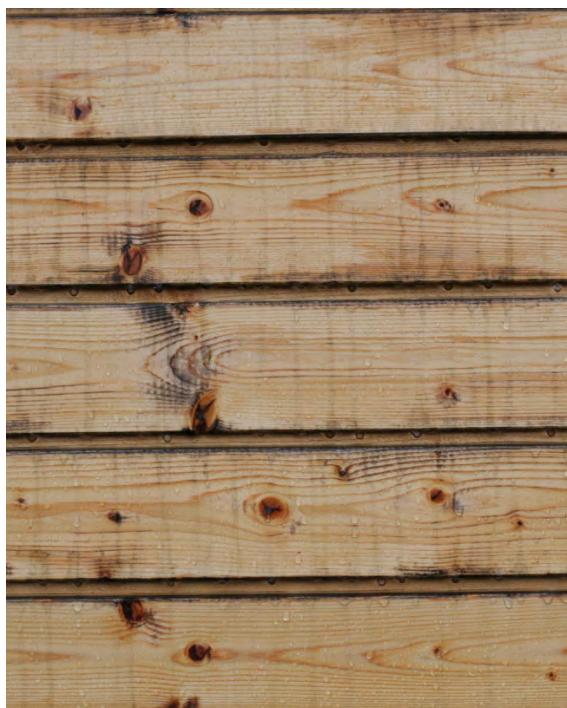
6.3.4 (Wasseraufnahme und Wasserdampfsorption) vermuten, dass Tropfen, welche auf der Oberfläche haften, nicht abrollen, sondern mit der Zeit ins Holz eindringen und/oder verdunsten.



(1) Hydrophobierung mit Silber



(2) Hydrophobierung ohne Silber



(3) Öliges Alkydharz mit Silber



(4) Alkyd/Acrylharz mit Biozid

Abbildung 29 Oberflächen nach einem Jahr Freibewitterung kurz nach einem Regenereignis

Kurz nach einem Regen waren an den stark hydrophoben Oberflächen nur wenige Tropfen sichtbar, wogegen an den filmbildenden Beschichtungen viele Tropfen auf der Oberfläche und hängend an den Unterkanten der Lamellen zu sehen waren (Abbildung 29).

Generell kann gesagt werden, dass bei gleichen Testbedingungen der hydrophobe Charakter einer Oberfläche die Menge des Ablaufwassers entscheidend mitbestimmt (siehe Abbildung 30). Weitere Informationen zum Benetzungsverhalten der verschiedenen Oberflächen befinden sich in Kapitel 6.3.3.

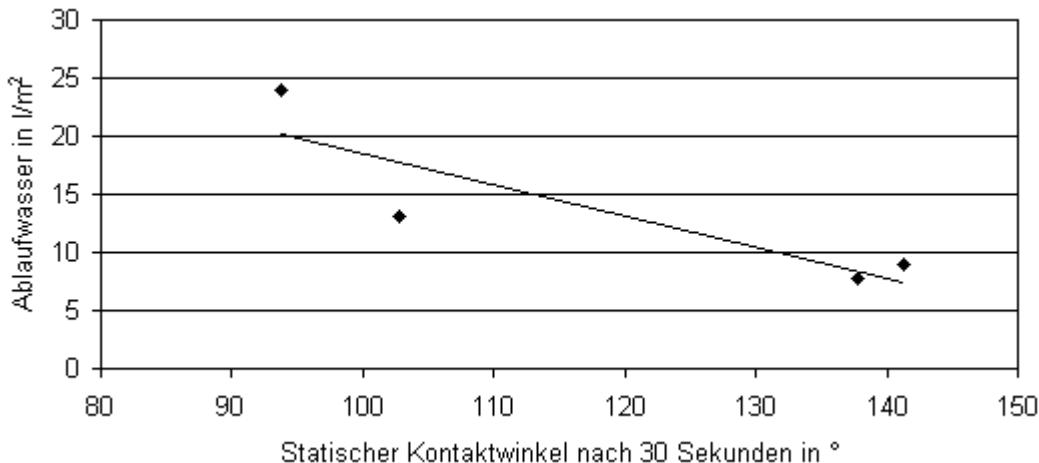


Abbildung 30 Verhältnis zwischen Kontaktwinkel der Oberflächen und der Menge des aufgefangenen Ablaufwassers während einem Jahr Freibewitterung

6.2 Künstliche Bewitterung / Kammerprüfung

Pro Beregnung sollten als Zielgröße jeweils 40 Liter Wasser über die Fassade laufen. Diese Mengen können jedoch in der Praxis nicht genau eingehalten werden. Die Gründe hierfür sind verschieden. Die Wasserzufluhr wird zentral geregelt. Sind beispielsweise einige Düsen leicht verkalkt, kann es sein, dass an einigen Stellen mehr Wasser gesprührt wird, als auf anderen. Zudem tritt der gleiche Effekt wie bei der Freibewitterung auf. Teilweise prallen die Wassertropfen wieder von der Fassadenoberfläche ab und laufen nicht in die Auffangwanne. Während der gesamten künstlichen Bewitterung wurden die 40 Liter jedoch tendenziell erreicht (Abbildung 31).

Pro einmonatige Bewitterung (113 Zyklen) liefen somit etwa 4520 Liter über jeweils ein Fassadenelement. Wenn man bedenkt, dass in der Freibewitterung pro Jahr und Quadratmeter Fassadenfläche zwischen 8 und 24 Litern über die Fassade liegen, wird klar, dass es sich hier um

Mengen handelt, die in der Praxis nicht annäherungsweise erreicht werden. Dies muss später bei der Diskussion der Auswaschmengen von Silber bzw. Bioziden berücksichtigt werden.

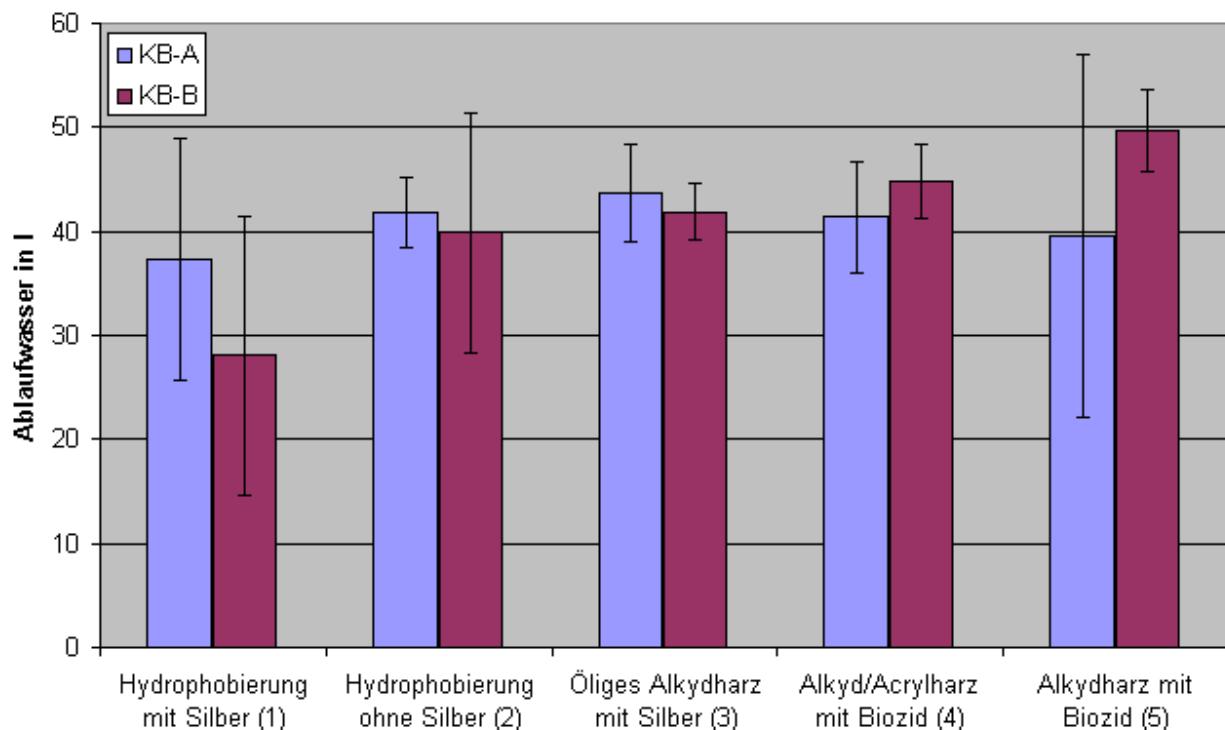


Abbildung 31 Durchschnittlich aufgefangene Wassermenge in Liter pro Beregnung

In den folgenden zwei Abbildungen werden jeweils der Temperaturverlauf und die Wassermen- gen während eines Zyklus in der künstlichen Bewitterung mit Strahlung (Abbildung 32) und ohne Strahlung (Abbildung 33) stellvertretend dargestellt. A und B bedeuten in diesen beiden Abbildungen die beiden Kammerhälften, die getrennt gesteuert und beprobt werden konnten.

Es wird deutlich, dass bei Tageslicht-Bestrahlung im Schnitt etwa 10°C höhere Oberflächentemperaturen auf den Fassaden erreicht wurden, obwohl die Solltemperatur bereits mit nur 30°C wesentlich geringer gewählt wurde, als bei der Bewitterung ohne Lichtstrahlung. Es ist bekannt, dass die Auswaschung organischer Biozide aus Anstrichen mit steigender Temperatur zunimmt (Burkhardt 2009; BAM 2011). Es wurde in diesem Projekt nicht untersucht, wie stark sich die Temperaturdifferenz von 10°C zwischen den beiden gefahrenen Bewitterungsszenarien (KB-A und KB-B) auf die Höhe der Auswaschung der Biozide auswirkt. Unterschiedliche Mengen an Emissionen können also sowohl von der Lichtstrahlung als auch zusätzlich von der Temperatur verursacht worden sein. Es gibt keine Erfahrungen dazu, ob eine Auswaschung von Nano-Silber ebenfalls temperaturabhängig ist.

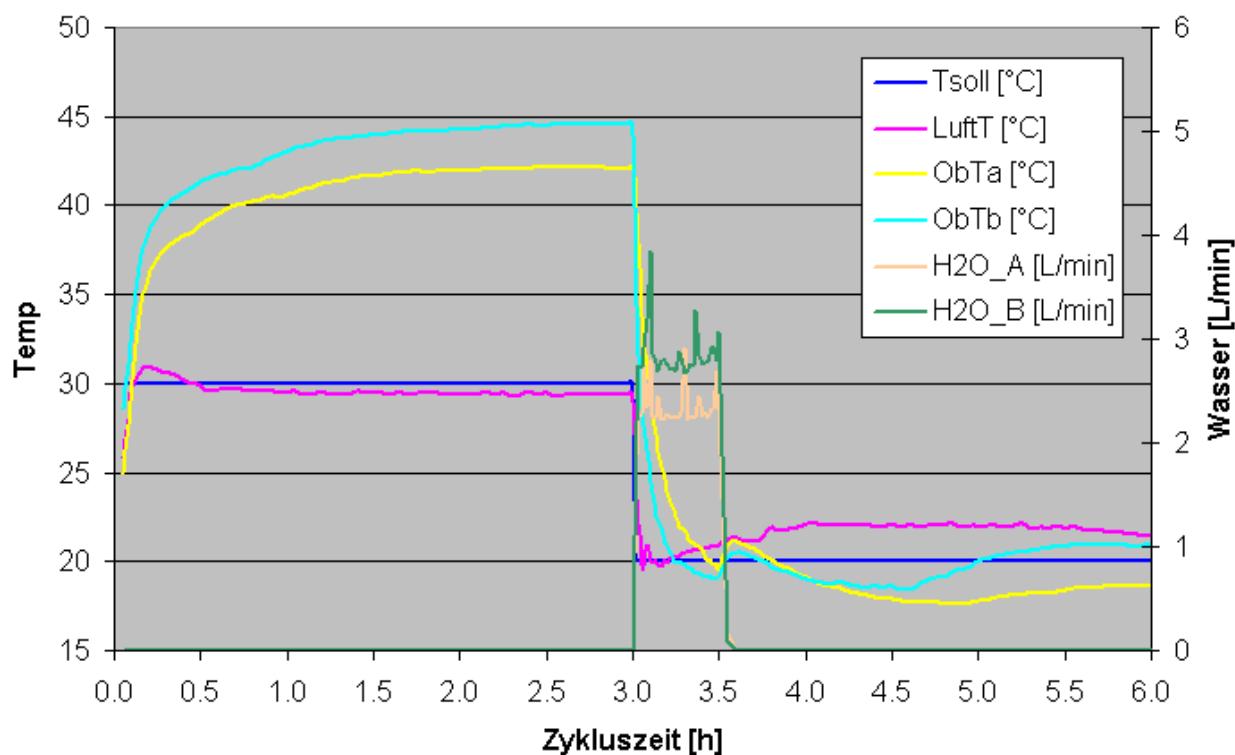


Abbildung 32 Zyklus in der künstlichen Bewitterung mit Tageslicht-Strahlung (KB-A)

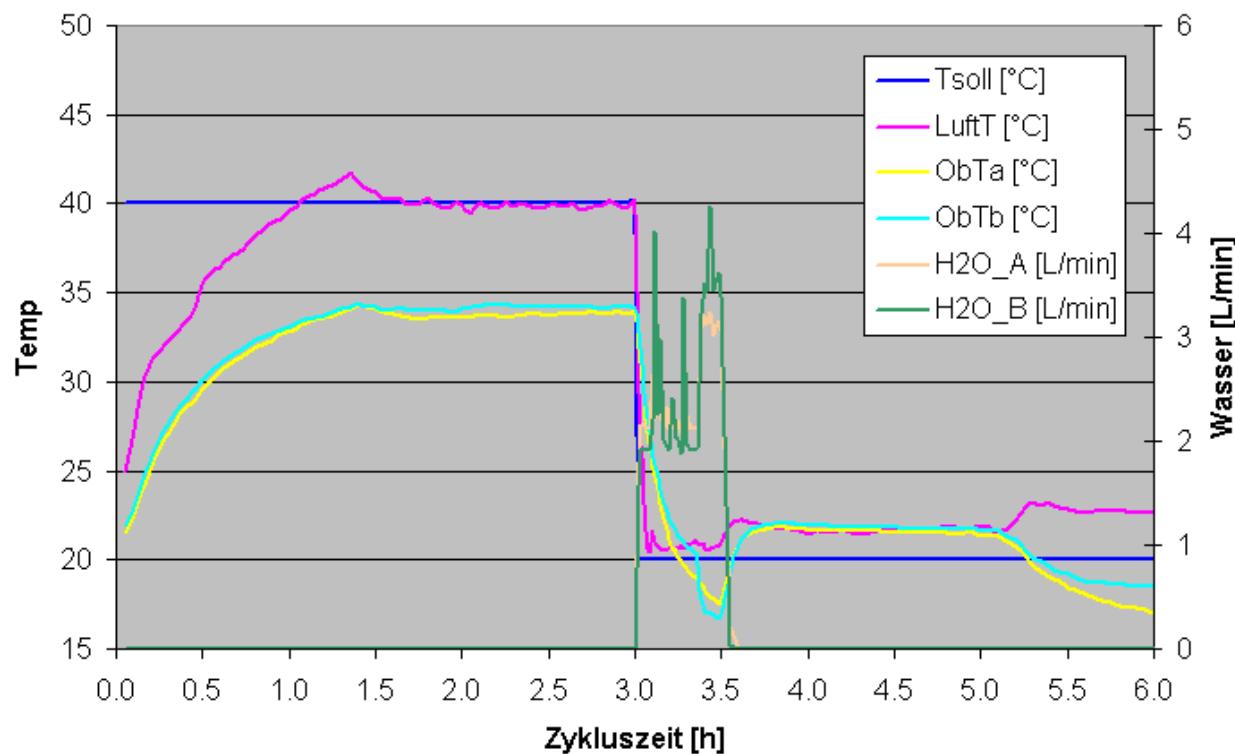


Abbildung 33 Zyklus in der künstlichen Bewitterung ohne Tageslicht-Strahlung (KB-B)

Erläuterung zu Abbildung 32 und Abbildung 33:

Tsoll	Soll-Temperatur der Kammer
LuftT	Lufttemperatur in der Kammer
ObTa	Oberflächentemperatur der Fassade in Kammerhälfte A
ObTb	Oberflächentemperatur der Fassade in Kammerhälfte B
H2O_A	gespritzte Wassermenge in Kammerhälfte A
H2O_B	gespritzte Wassermenge in Kammerhälfte B

Da die künstliche Bewitterung in der grossen Klimakammer mit Leitungswasser betrieben wird, kam es an sämtlichen Proben zu sichtbaren ‚Kalk‘-Flecken. Es ist denkbar, dass diese Ablagerungen die Farbmessungen leicht beeinflusst haben. Es kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Spurenelemente im Wasser einen Einfluss auf die Auswaschmengen an Silber bzw. Bioziden hatten.

6.3 Charakterisierung der Beschichtung

6.3.1 Chemische Analytik

Alle verwendeten Beschichtungen wurden im Originalzustand chemisch analysiert. Die für dieses Projekt analysierten Mengen an Elementen bzw. die Mengen der Bioziden sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12 Mengen im verarbeitungsbereiten (flüssigen) Beschichtungsmittel

	mg/kg bzw. ppm					Gew.%	
	Ag	Si	Ca	Co	Zr	IPBC	Propiconazol
(1) Hydrophobierung mit Silber	45.9	412.57	0	0	-	-	-
(2) Hydrophobierung ohne Silber	0	176.75	0	0	-	-	-
(3) Öliges Alkydharz mit Silber	2.0	4.77	565.40	158.32	226.60	-	-
(4) Alkyd/Acryl mit Biozid	-	-	-	-	-	-	2.28
Grundierung						0.18	0.01
Lasur							
(5) Alkydharz mit Biozid*	-	-	-	-	-	0.65	-

* lt. Datenblatt enthält diese Beschichtung auch 0.49% DOIT

Die Mengen an Bioziden in der Beschichtung (4), bestehend aus Grundierung und Lasur, liegen im Bereich der auf dem Sicherheitsdatenblatt gemachten Angaben (Grundierung: Propiconazol <2.5%; Lasur: IPBC <0.5%). In der Lasur wurden ebenfalls geringe Mengen an Propiconazol gefunden.

Für das Alkydharz (5) wird auf dem Sicherheitsdatenblatt ein Anteil an IPBC <1.25% und in einem anderen Produktdatenblatt IPBC 0.9% angegeben, das heisst, der Wert liegt mit 0.65% im ausgewiesenen Bereich. Der Anteil an OIT und DOIT wurde nicht analysiert. Im Datenblatt wird der Anteil DOIT mit 0.49% angegeben.

Die Mengen an Silber in Beschichtung (1) und (3) sind relativ gering. Es wird vermutet, dass es bereits in den Gebinden zu einer Agglomeration oder Ausfällung von Silber gekommen ist, so dass der Anteil an Silber der oft von der Industrie genannten Grössenordnung von 50 bis 100 ppm nicht entspricht. Bei Beschichtung (3) ist der Anteil an detektiertem Silber mit ca. 2 ppm besonders niedrig.

Auffällig ist der grosse mengenmässige Unterschied an Silizium in Beschichtung (1) und (2). Ein unterschiedliches Verhalten der beiden Beschichtungen kann also nicht zwingend auf die Verwendung von Nano-Silber zurückgeführt werden, sondern kann auch mit den unterschiedlichen Mengen von Silizium zusammenhängen. Es ist bekannt, dass Silizium in Beschichtungen den Abriebwiderstand erhöht. Ein wesentlich höherer Anteil an Silizium in der Beschichtung (1) könnte somit, im Vergleich zu Beschichtung (2), auch zu einer höheren Dauerhaftigkeit in der Bewitterung führen.

Beide Beschichtungsmittel mit Silber wurden auch optisch analysiert, um sicher zu stellen, dass es sich um nanopartikuläres Silber handelt.

In der ölichen Alkydharzbeschichtung konnten visuell keine Silber-Nanopartikel gefunden werden.

Anders bei der Hydrophobierung. Hier konnte klar das Vorhandensein von nanopartikulärem Silber nachgewiesen werden (Abbildung 34). Die Partikel waren zumeist rund, teilweise aber auch in dreieckiger Form.

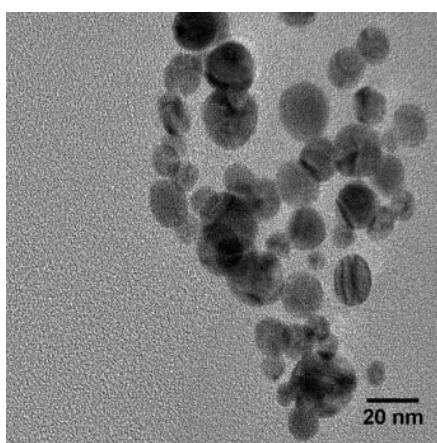


Abbildung 34 Silber in der Hydrophobierung; TEM Imaging mode

An drei verschiedenen TEM Aufnahmen wurden die Größenverteilung der Silberpartikel manuell bestimmt. Der Verteilung ist in Abbildung 35 dargestellt. Die meisten Partikel sind zwischen 10 bis 25 nm im Durchmesser.

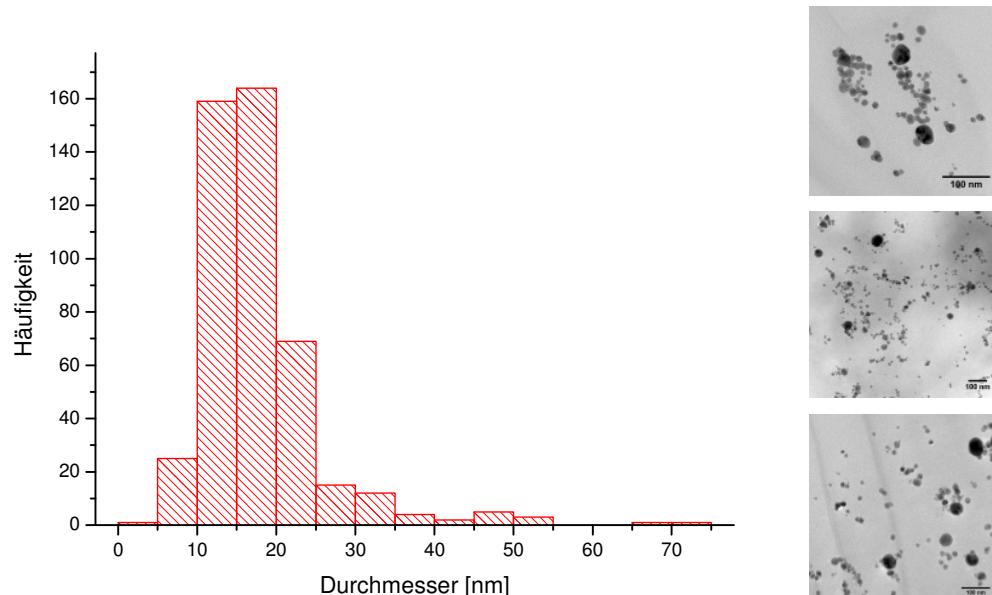


Abbildung 35 Größenverteilung der Silberpartikel; optisch bestimmt

Element mappings im STEM mode des TEMs zeigten für die gefundenen Partikel klar das Element Silber (Abbildung 36) und auch entsprechende Flächenspektren belegen die Anwesenheit von Silber (Abbildung 37).

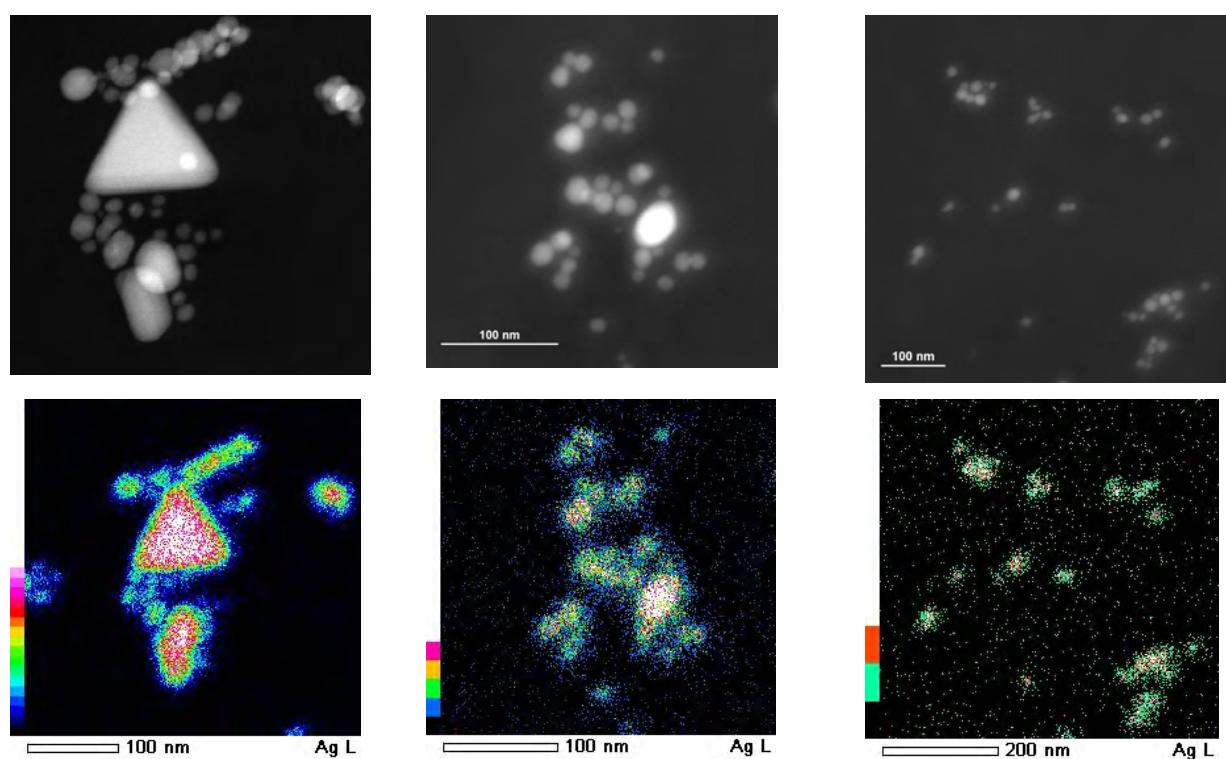


Abbildung 36 Silber in der Hydrophobierung; Element mapping im STEM mode

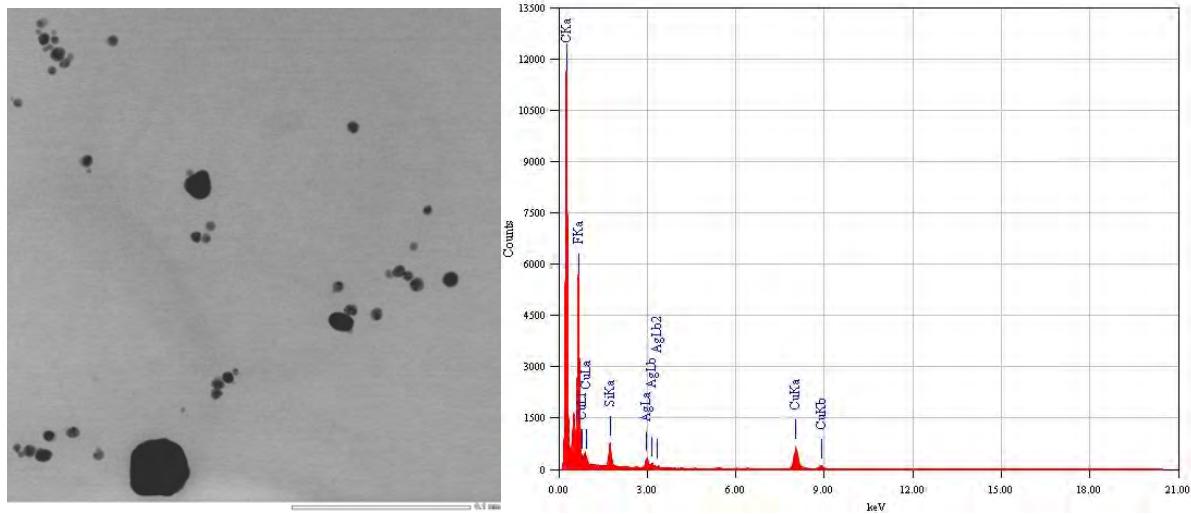


Abbildung 37 TEM Image und dazugehöriges Flächenspektrum; deutliche Peaks von Fluor, Silizium und Silber, Kupfer, Kohlenstoff

Die Signale von Silber, Fluor und Silizium können der Hydrophobierung zugeordnet werden. Kupfer und Kohlenstoff stammen vom Probenträger.

6.3.2 Schichtdicke

Die Schichtdicke wurde auf herkömmliche Weise nur an den filmbildenden Beschichtungen (3), (4) und (5) bestimmt. Da Beschichtung (1) und (2) nicht filmbildend sind, wurden hier Untersuchungen mit der Mikrosonde durchgeführt.

Die Proben (1 bis 4) wurden aus Platzgründen in zwei Chargen gestrichen. Zuerst wurden alle Proben für die Freibewitterung gestrichen, anschliessend die Proben für die künstliche Bewitterung. Dadurch und weil alle Proben von Hand beschichtet wurden, war damit zu rechnen, dass es grössere Schwankungen bei den Schichtdicken geben wird.

Für die ölige Alkydharz-Beschichtung (3) und für die Alkyd/Acrylharz-Beschichtung (4) wurden deshalb jeweils zwei Referenzwerte angegeben.

Beschichtung (5) wurde lediglich künstlich bewittert und konnte so in einer Charge gestrichen werden.

Das ölige Alkydharz (3) bildete tendenziell die geringsten, das Alkydharz mit Biozid (5) tendenziell die grössten Schichtdicken aus (Abbildung 38).



Abbildung 38 Trockenschichtdicken im Neuzustand (Proben für die Freibewitterung)

Alle filmbildenden Beschichtungen zeigten, wie erwartet, grössere Schwankungen bei den gebildeten Schichtdicken (Abbildung 39).

Es war aufgrund der grossen Schwankungen der Schichtdicken nicht möglich, Aussagen über das Abwitterungsverhalten, basierend auf den Schichtdicken vor und nach der Bewitterung, zu machen.

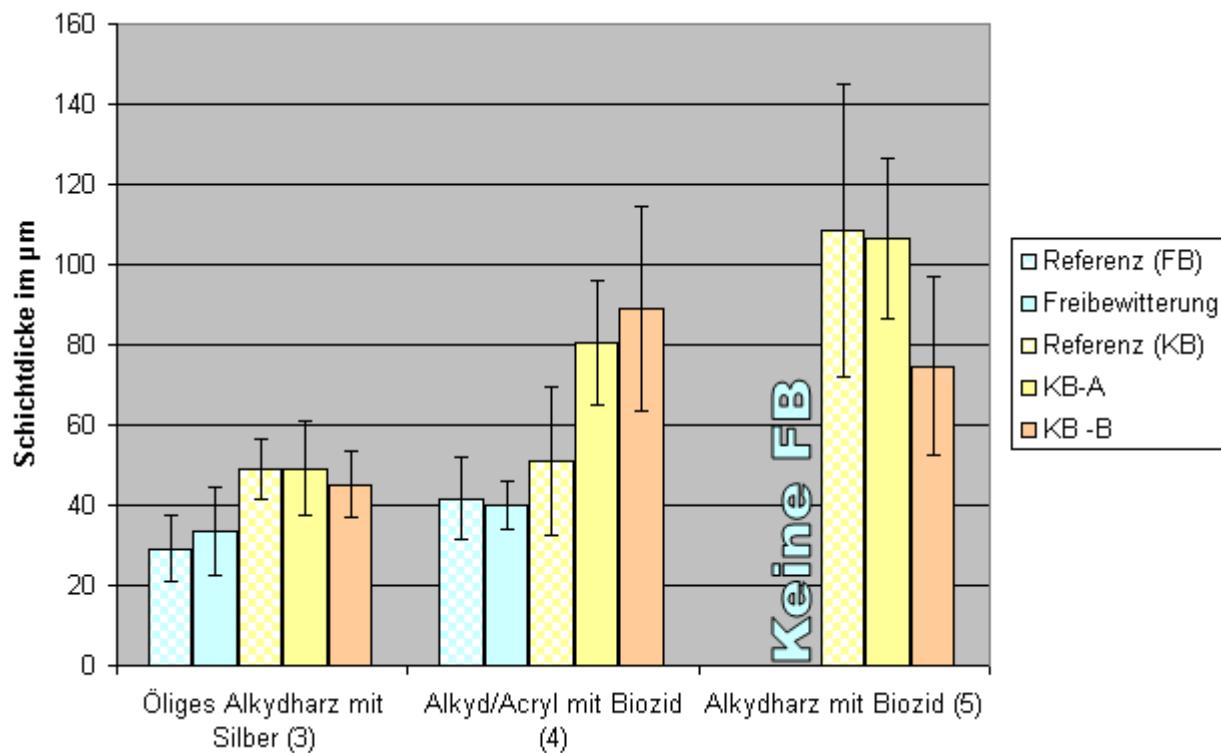


Abbildung 39 Trockenschichtdicken in µm inkl. Standardabweichung an neuen und bewitterten Proben

Die beiden Hydrophobierungen (1 und 2) wurden mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde Jeol JXA-8800RL untersucht. Das Sekundärelektronenbild (SE-Image) zeigt jeweils den untersuchten Probenabschnitt. Deutlich sind die Holzstruktur und die Beschichtung zu erkennen. Einzelne Elementmappings jeweils rechts vom SE-Image zeigen die Verteilung der Elemente Silizium (Si) und Silber (Ag) in der Beschichtung. Es wurden Untersuchungen an unbewitterten Proben (Referenz) sowie an Proben nach 6 Monaten Freibewitterung sowie Proben nach 1 Monat künstlicher Bewitterung mit Lichtstrahlung (KB-A) durchgeführt.

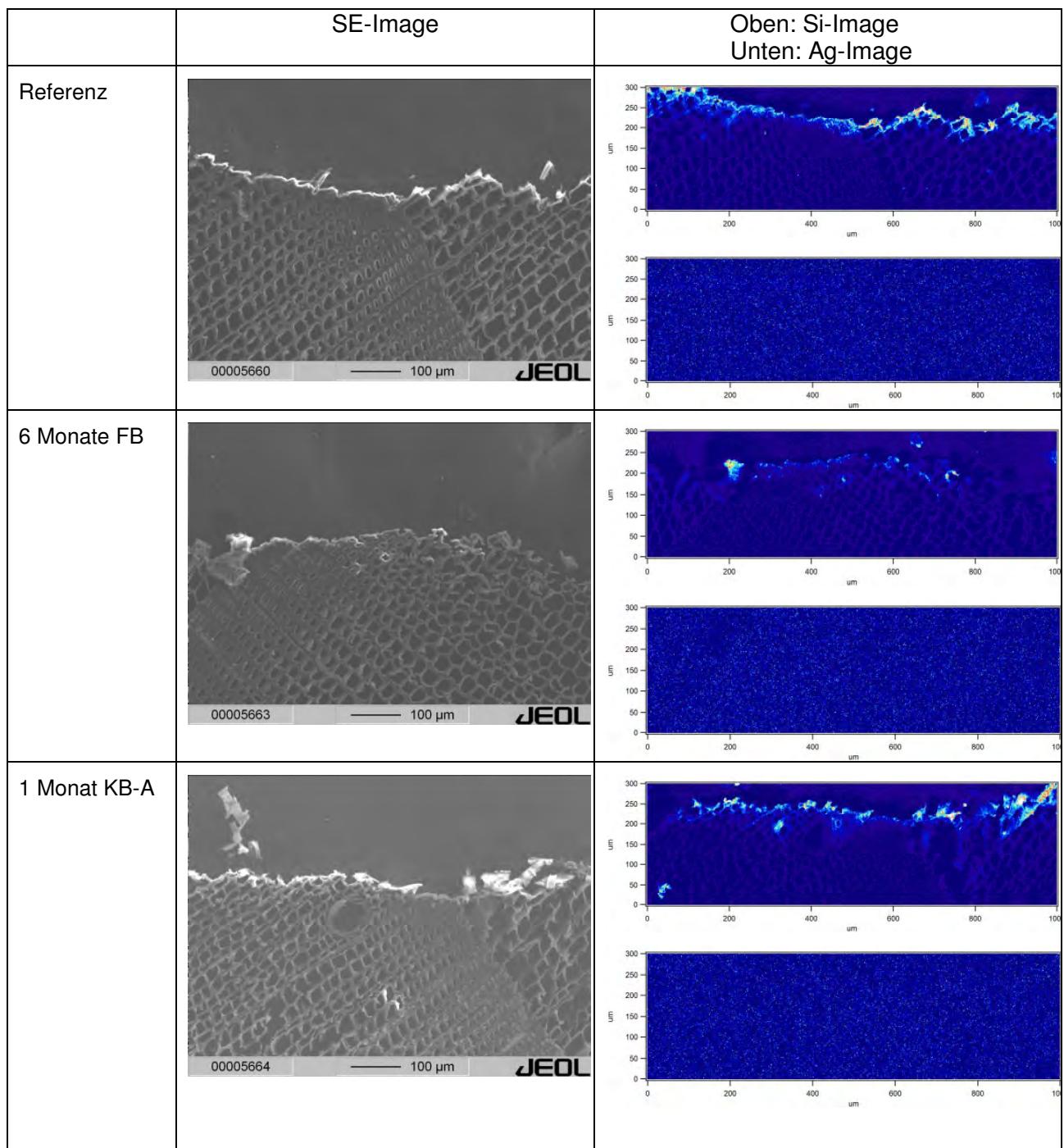


Abbildung 40 Elementmappings an Proben der Hydrophobierung mit Silber (1)

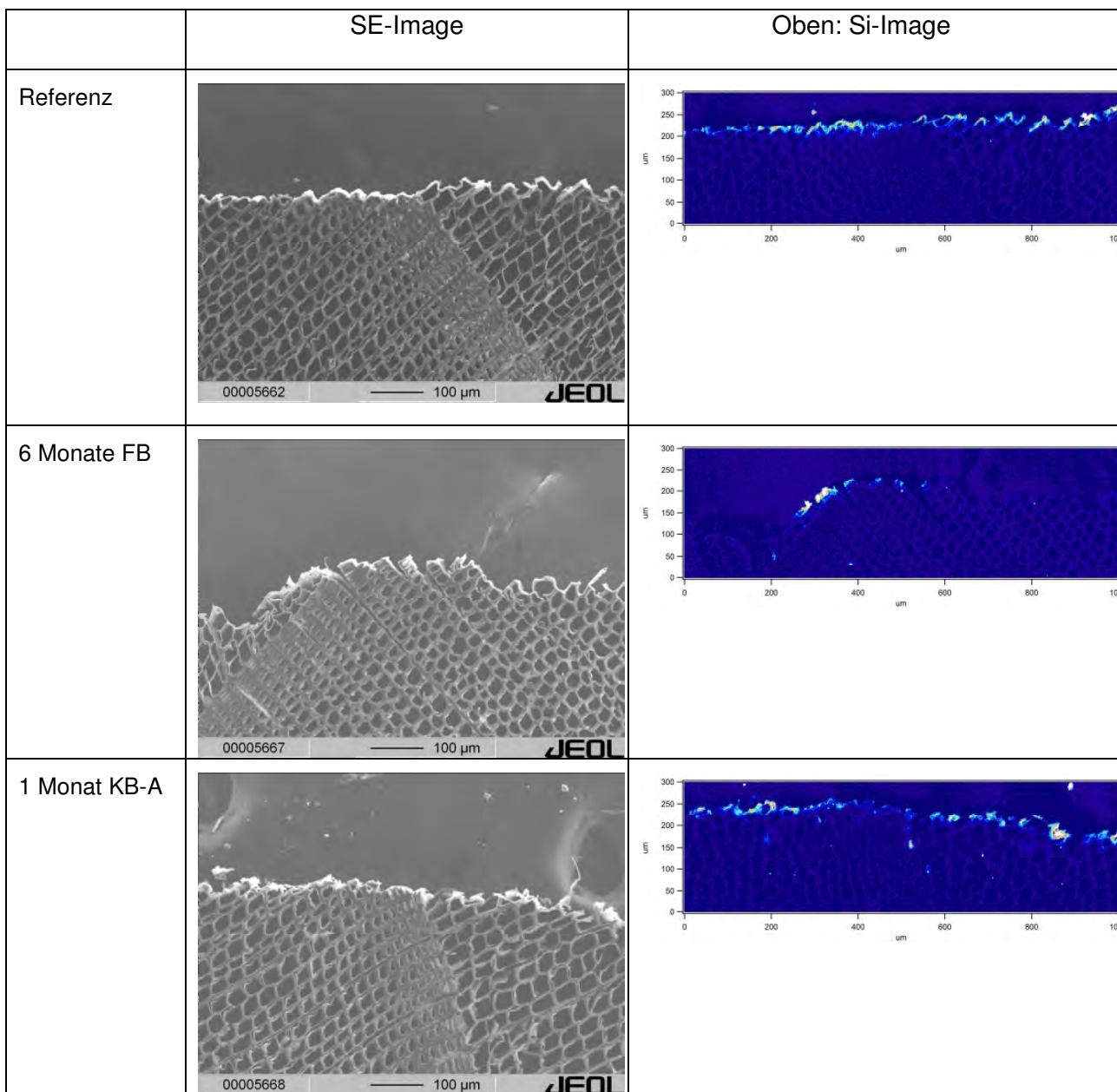
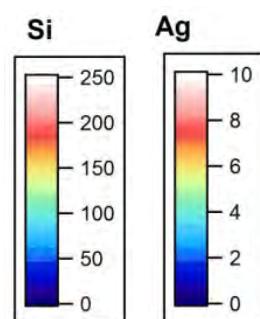


Abbildung 41 Elementmappings an Proben der Hydrophobierung ohne Silber (2)

Im Si- und Ag-Image entspricht die Farbintensität in erster Näherung der Gewichtskonzentration des analysierten Elementes in der Probe. Dunkelblaue Bereiche müssen als „Hintergrundrauschen“ gewertet werden.



Da die Hydrophobierungen (1) und (2) hauptsächlich aus Silanen bestehen, geben jeweils die Si-Images den besten Überblick über ‚Schichtdicke‘ und Verteilung der Beschichtungen. Beide Referenzproben (Abbildung 40 und Abbildung 41) zeigen eine erhöhte Siliziumkonzentration an der Holzoberfläche. Es ist ersichtlich, dass sich die Hydrophobierungsmittel auf der Holzoberfläche ablagern und praktisch nicht tiefer in die Holzstruktur eindringen.

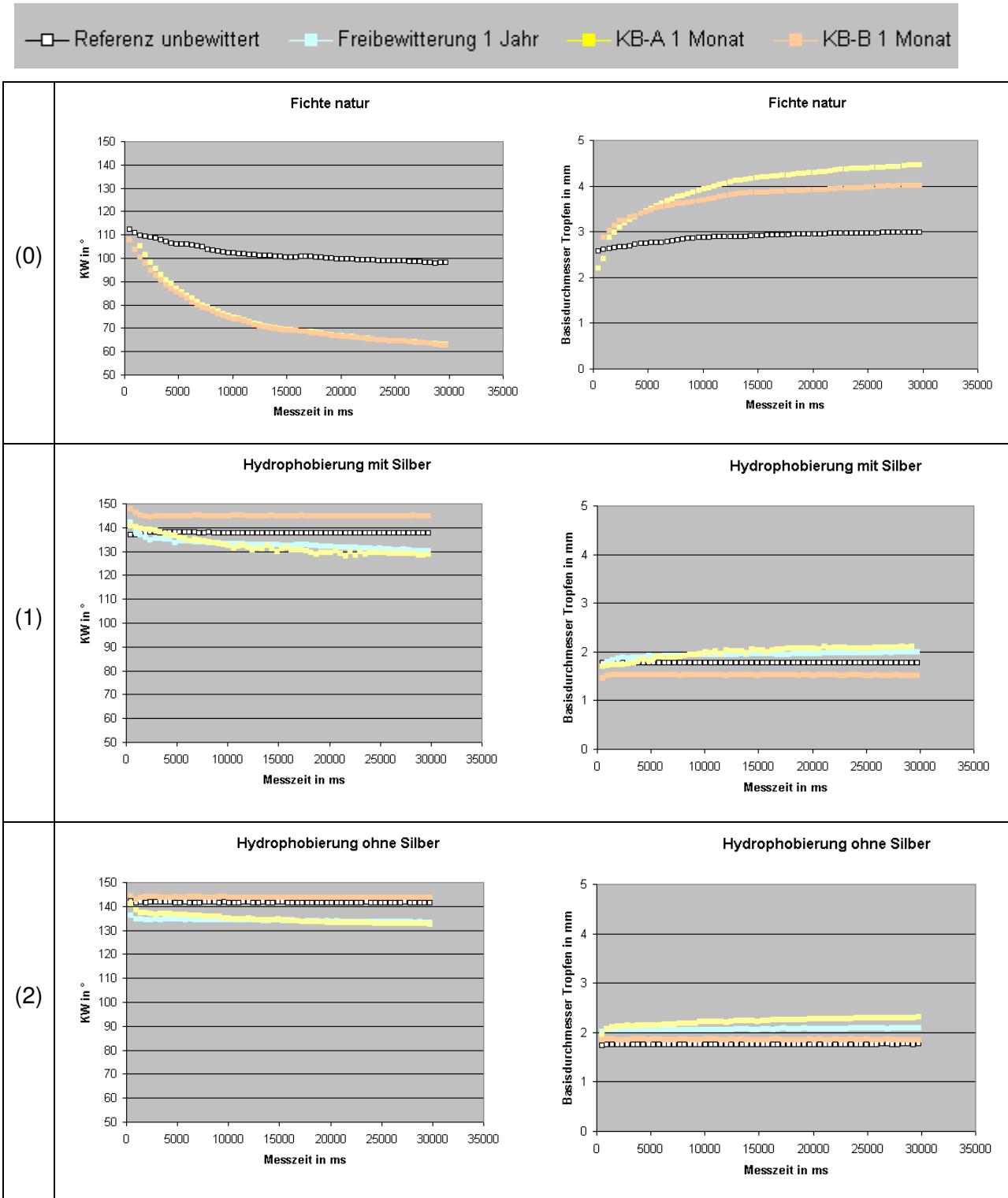
Bereits nach einem halben Jahr Freibewitterung ist diese dünne ‚Schicht‘ nur noch sehr vereinzelt sichtbar. Eine fast vollständige Abwitterung der Beschichtung hat stattgefunden.

Die künstliche Bewitterung (KB-A) dagegen führte nicht zu einer auffälligen Veränderung der Silizium-Konzentration an der Holzoberfläche. Die Beschichtung scheint nach 1 Monat KB-A noch weitgehend vorhanden.

Silber konnte an keiner der Proben detektiert werden (Abbildung 40). Die Sensitivität des Gerätes scheint zu gering, um einzelne Nano-Silberpartikel in der sehr porösen Matrix zu detektieren.

6.3.3 Benetzungsverhalten gegenüber Wasser

An allen fünf Beschichtungen wurden Kontaktwinkel und Basisdurchmesser der Wassertropfen auf der Oberfläche gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 42 dargestellt.



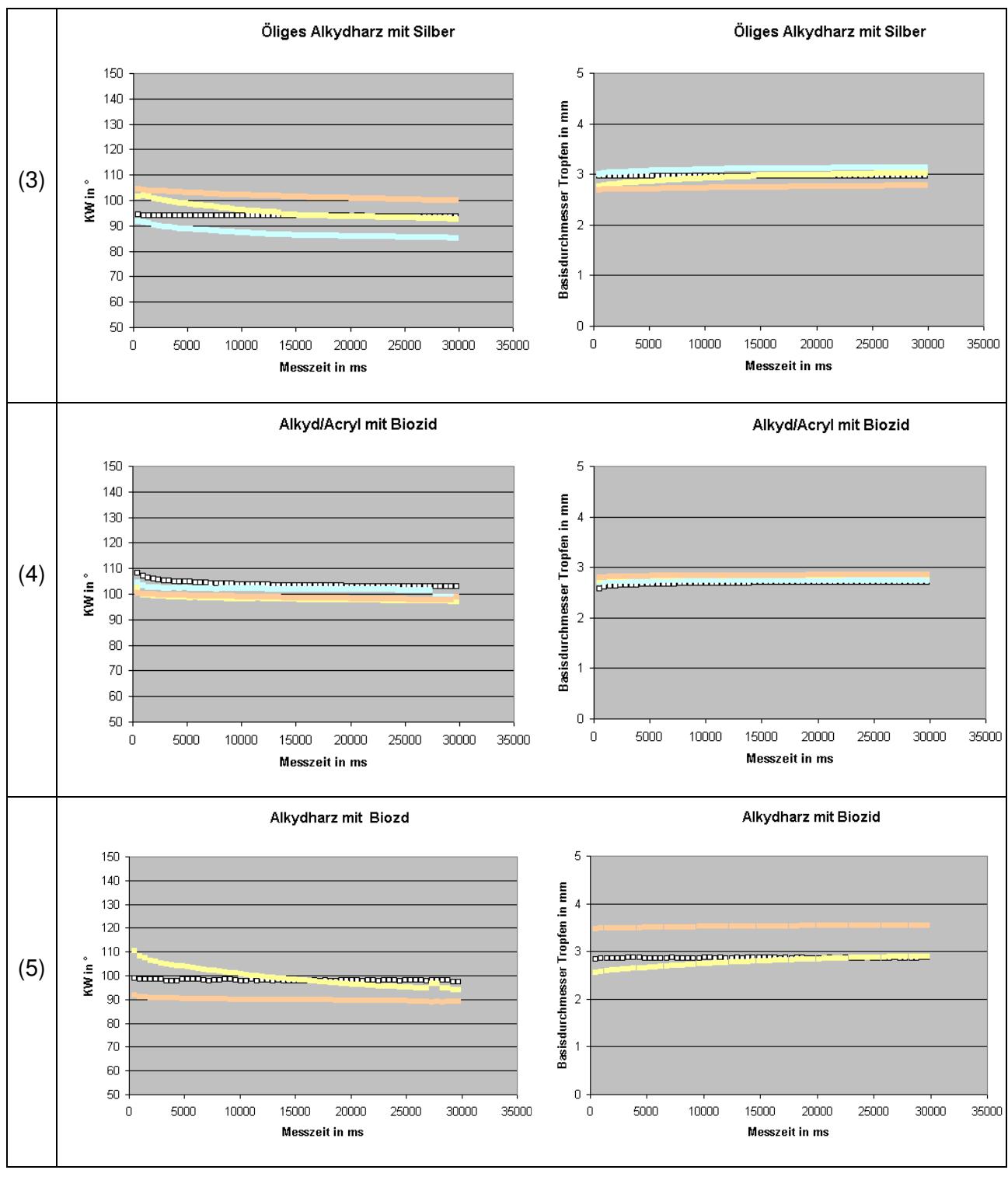


Abbildung 42 Benetzungsverhalten von Wasser auf neuen und bewitterten Oberflächen
 (Mittelwertkurven aus jeweils 3 Messpunkten)

Erwartungsgemäss zeigten Wassertropfen auf den Beschichtungen (1) und (2) im Neuzustand sehr hohe Kontaktwinkel und praktisch kein Spreiten während der Messzeit von 30 Sekunden.

Mit mittleren Kontaktwinkeln von 138° bzw. 141° können diese Beschichtungen zu Recht als sehr hydrophob bezeichnet werden. Durch die Freibewitterung als auch durch die künstliche Bewitterung mit Licht-Strahlung (KB-A) verringerte sich der Kontaktwinkel jeweils um ca. 8° und die Tropfen spreiteten leicht auf der Oberfläche. Durch die künstliche Bewitterung ohne Licht-Strahlung (KB-B) hingegen erhöhte sich der Kontaktwinkel leicht auf 145° bzw. 144° , ohne ein Spreiten der Tropfen während der Messzeit.

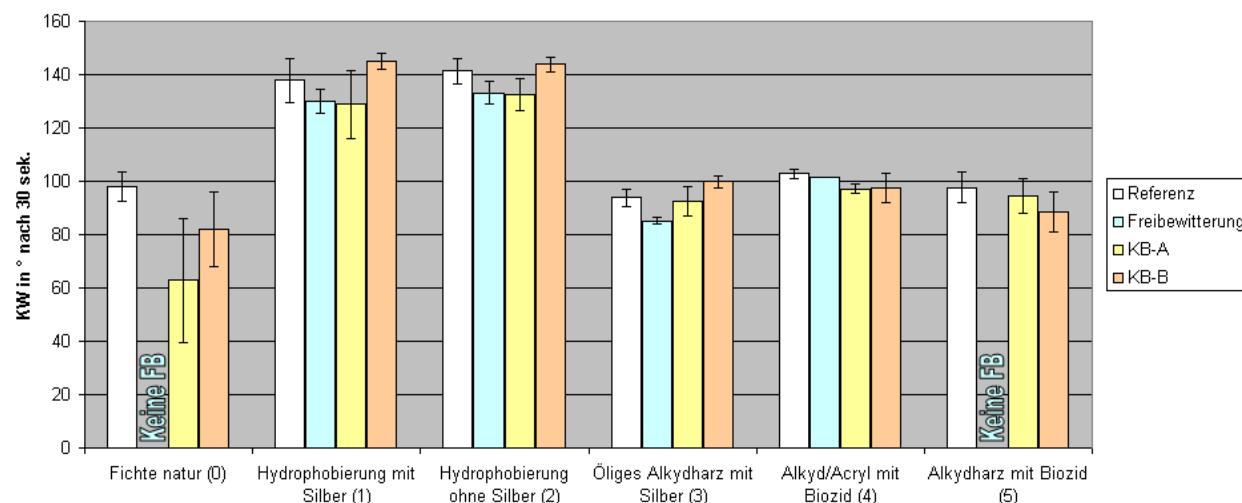


Abbildung 43 Mittlerer Kontaktwinkel in ° nach 30 Sekunden auf neuen und bewitterten Probe

Tabelle 13 Mittlerer Kontaktwinkel in ° nach 30 Sekunden auf neuen und bewitterten Proben
 (Standardabweichung in Klammern)

	Referenz (FB) unbewittert	Freibewitterung 1 Jahr	KB-A 1 Monat	KB-B 1 Monat
Fichte	98 (± 5)		63 (± 23)	82 (± 14)
(1) Hydrophobierung mit Silber	138 (± 8)	130 (± 7)	129 (± 13)	145 (± 3)
(2) Hydrophobierung ohne Silber	141 (± 5)	133 (± 5)	133 (± 6)	144 (± 3)
(3) Öliges Alkydharz mit Silber	94 (± 3)	85 (± 4)	93 (± 5)	100 (± 2)
(4) Alkyd/Acryl mit Biozid	103 (± 2)	102 (± 1)	97 (± 2)	98 (± 6)
(5) Alkydharz mit Biozid	98 (± 6)		94 (± 7)	89 (± 7)

An den Referenzproben, welche mit dem ölichen Alkydharz mit Silber beschichtet waren, wurden an den Wassertropfen mittlere Kontaktwinkel von 94° gemessen. Die Oberfläche kann somit auch als hydrophob bezeichnet werden. Auch hier konnte kein Spreiten der Wassertropfen beobachtet werden. Durch die Freibewitterung nahm der Kontaktwinkel auf den Oberflächen im Durchschnitt um 9° ab. Die künstliche Bewitterung mit Licht-Strahlung (KB-A) führte zu keiner

wesentlichen Veränderung des Kontaktwinkels, wogegen wie schon bei den Hydrophobierungsmitteln die künstliche Bewitterung ohne Licht-Strahlung zu einer leichten Erhöhung des Kontaktwinkels führte. An allen bewitterten Proben zeigten die Wassertropfen ein leichtes Spreiten.

Die Beschichtung auf Alkyd/Acrylharzbasis mit Biozid veränderte sich bezüglich des Abperlverhaltens kaum. Der relativ hohe Kontaktwinkel von 103° änderte sich nur geringfügig. Die Tropfen verharren praktisch bewegungslos auf den Oberflächen.

Die Beschichtung auf Alkyharzbasis mit Biozid zeigte im Neuzustand ebenfalls einen hohen Kontaktwinkel von 98° gegenüber Wasser und ist somit auch als hydrophob zu bezeichnen. Durch die künstliche Bewitterung mit Licht-Strahlung änderte sich dieser Kontaktwinkel nicht. Allerdings spreiteten die Wassertropfen auf diesen Oberflächen leicht, wogegen sie sich auf den Referenzproben nicht bewegten. Im Gegensatz zu allen anderen Beschichtungen wurde durch die künstliche Bewitterung ohne Licht-Strahlung der Kontaktwinkel der Wassertropfen auf der Oberfläche im Vergleich zu den Proben, welche mit Licht-Strahlung bewittert wurden, leicht reduziert.

Aufgrund der vorliegenden Messergebnisse kann man zusammenfassen, dass das Abperlverhalten weder durch die einjährige Freibewitterung noch durch die künstliche Bewitterung der verschiedenen beschichteten Oberflächen massiv verändert wurde. Alle beschichteten Oberflächen zeigten auch nach der Bewitterung ein hydrophobes Verhalten (siehe Abbildung 43).

6.3.4 Wasseraufnahme und Wasserdampfdiffusion

Um nicht nur das Abperlverhalten der Beschichtungen zu bewerten, sondern auch, wie gut die Lamellen vor Flüssigwasser- und Wasserdampfaufnahme geschützt sind, wurden die Wasseraufnahme und die Aufnahme von Wasserdampf an neuwertigen und bewitterten Proben getestet.

Tabelle 14 Wasseraufnahme der beschichteten Proben im neuen und im bewitterten Zustand in g/m² nach 72 Stunden Wasserlagerung

	Referenz (FB) unbewittert	Freibewitterung 1 Jahr	KB-A 1 Monat	KB-B 1 Monat
Fichte	763.2	-	891.0	-
(1) Hydrophobierung mit Silber	648.9	863.5	845.2	669.6
(2) Hydrophobierung ohne Silber	642.1	994.4	821.3	625.6
(3) Öliges Alkydharz mit Silber	166.3	433.6	115.0	135.8
(4) Alkyd/Acryl mit Biozid	242.8	209.1	191.4	189.0
(5) Alkydharz mit Biozid	145.5	-	132.7	168.2

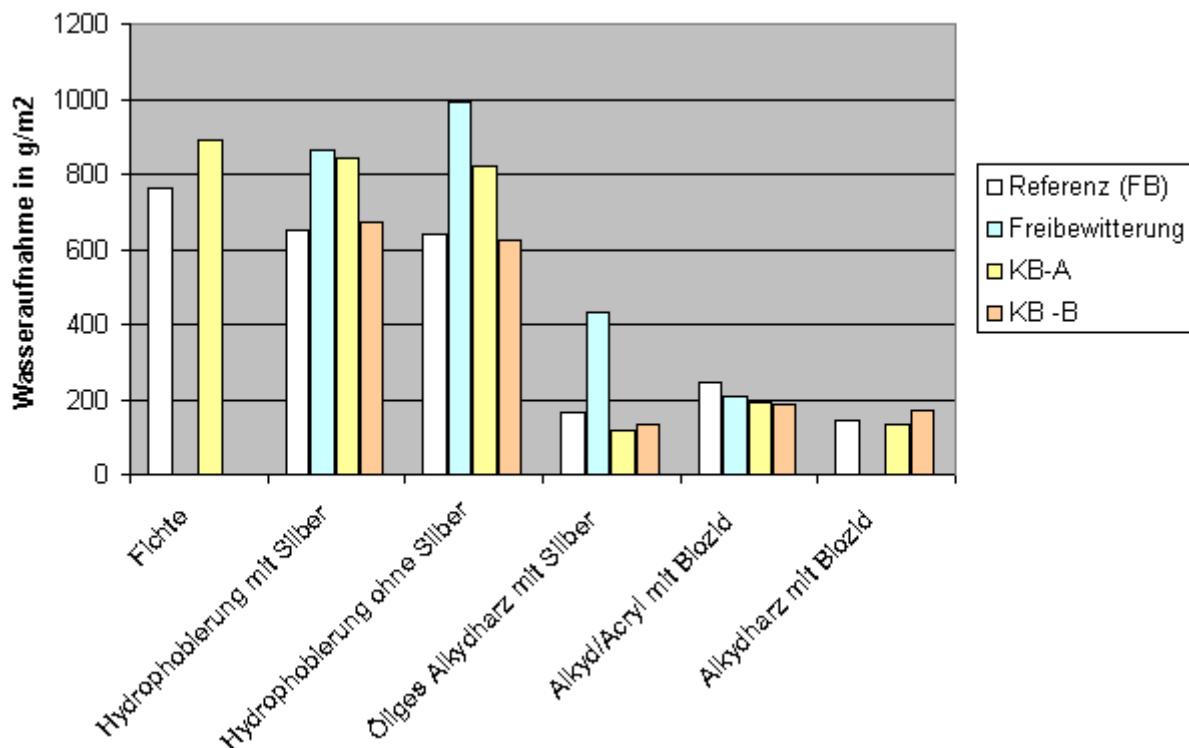


Abbildung 44 Wasseraufnahme der neuen und bewitterten Proben innerhalb 72 Stunden Wasserlagerung

Die beiden Hydrophobierungsmittel zeigen erwartungsgemäss im Vergleich zu den drei filmbildenden Beschichtungen nur einen geringen Schutz gegen längeren Kontakt mit Flüssigwasser. Trotz der sehr hohen Kontaktwinkel (siehe Kapitel 6.3.3) konnten die Hydrophobierungsmittel das Holz nicht langfristig vor einer Flüssigwasseraufnahme schützen. Es wird deutlich, dass durch die einjährige Freibewitterung bzw. die künstliche Bewitterung mit Licht-Strahlung (KB-A) die Wasseraufnahme im Bereich von unbehandeltem Fichtenholz liegt. Nach einer künstlichen Bewitterung ohne Licht- Strahlung (KB-B) ist die Wasseraufnahme mit der der Referenzproben vergleichbar und ist somit etwas geringer als bei unbehandelter Fichte. Unterschiede zwischen der Hydrophobierung mit Silber und ohne Silber waren nicht feststellbar.

Die drei filmbildenden Beschichtungen erfüllten im Neuzustand den Grenzwert der Flüssigwasseraufnahme für beschränkt masshaltige Bauteile (EN 927-2) von 250 g/m². Die einmonatige künstliche als auch die einjährige Freibewitterung führten nicht zu einer Erhöhung der Flüssigwasseraufnahme.

Lediglich die Schutzwirkung des öigen Alkydharzes mit Biozid verschlechterte sich durch die einjährige Freibewitterung massiv, und die Proben nahmen mehr als das doppelte an Flüssigwasser über die Beschichtung auf. Hier wird klar, dass diese Beschichtung den Ansprüchen einer Freibewitterung nicht gerecht wird. Gründe hierfür stellen mit Sicherheit die im Vergleich zu den anderen Beschichtungen sehr geringen Schichtdicken von ca. 30-40 µm und ein starkes

Abwittern der Beschichtung dar. So konnte Wasser fast ungehindert durch Risse und bereits abgewitterte Stellen in das Holz eindringen.

Tabelle 15 Wasserdampfdiffusion der beschichteten Proben im neuen und im bewitterten Zustand in $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

	Referenz (FB) unbewittert	Freibewitterung 1 Jahr	KB-A 1 Monat	KB-B 1 Monat
Fichte	43.4	-	42.6	-
(1) Hydrophobierung mit Silber	46.6	40.7	42.8	45.7
(2) Hydrophobierung ohne Silber	39.5	39.9	45.4	43.6
(3) Öliges Alkydharz mit Silber	25.8	30.9	19.7	21.8
(4) Alkyd/Acryl mit Biozid	30.0	29.3	27.6	29.6
(5) Alkydharz mit Biozid	26.9	-	24.6	29.0

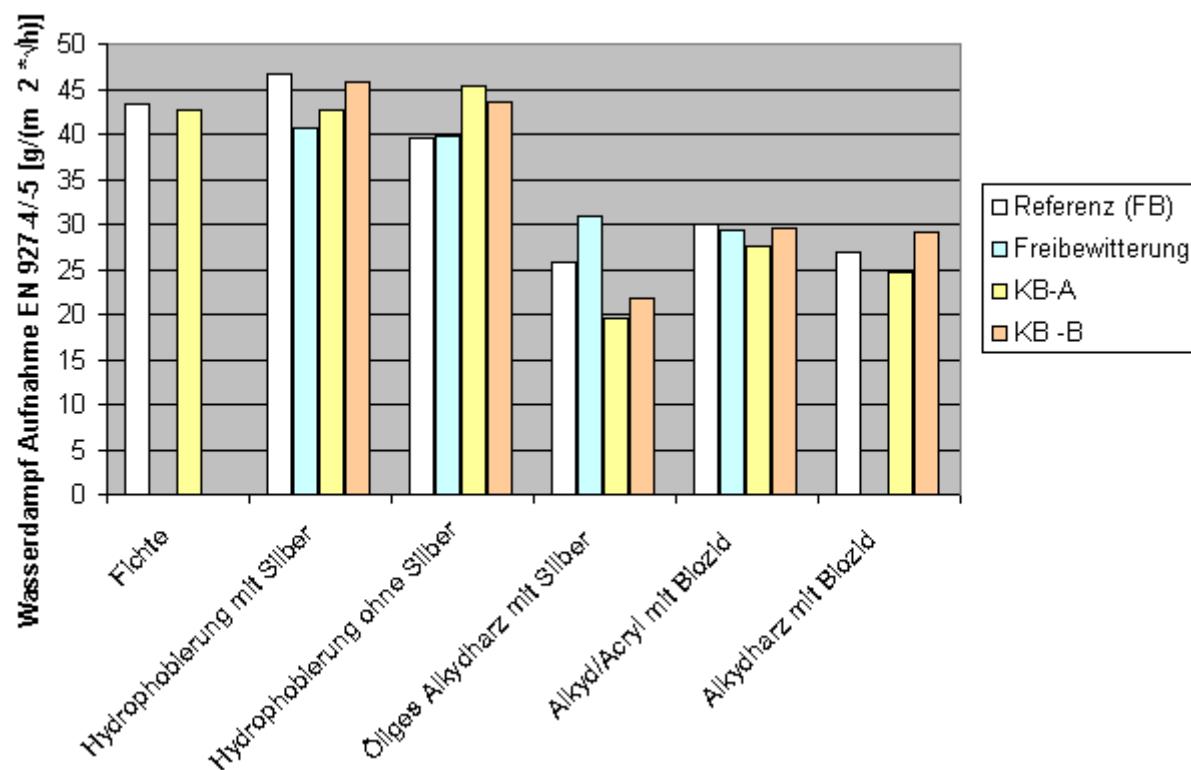


Abbildung 45 Wasserdampfaufnahme der neuen und bewitterten Proben innerhalb 14 Tagen Lagerung entsprechend EN 927-4

Wie erwartet konnten die Hydrophobierungsmittel die Aufnahme von Wasserdampf aus der Umgebung nicht verhindern. Die Menge an aufgenommener Feuchte nach 14 Tagen entspricht der von unbehandelter Fichte.

Die drei filmbildenden Beschichtungen zeigten im Gegensatz zu den Hydrophobierungsmitteln einen gewissen Schutz gegen Wasserdampfdiffusion. Durch die Bewitterung konnten keine nennenswerten Unterschiede bei den aufgenommenen Mengen beobachtet werden.

Lediglich der ölige Alkydharz Anstrich zeigte nach der einjährigen Freibewitterung eine Erhöhung der Wasserdampfaufnahme um 20%, was wie schon bei der Flüssigwasseraufnahme durch die massive Abwitterung der Beschichtung und die geringen Schichtdicken zu erklären ist. Die geringeren Werte nach der künstlichen Bewitterung im Vergleich zur Referenz sind durch höhere Schichtdicken zu erklären (Gründe hierfür siehe Kapitel 6.3.2).

6.3.5 Farbe

Es wurde an den Originalproben als auch an den bewitterten Proben die Farbe bestimmt.

Wie Abbildung 46 zeigt, erscheinen die Hydrophobierungen vor Beginn der Bewitterung etwas dunkler, als die beiden Lasuren.



Abbildung 46 Proben vor dem Start der Freibewitterung
(von links: Hydrophobierung mit Silber, Ölige Alkydharz mit Silber, Hydrophobierung ohne Silber, Alkyd/Acrylharz mit Biozid)

Während dem Streichen der Oberfläche mit der silberhaltigen Hydrophobierung zeigten sich vereinzelt kleine rotbraune Flecken. Dies deutet darauf hin, dass bereits ein Teil des Silbers im Anstrich mit Sauerstoff zu Silber(I)-oxid oxidiert wurde und später nach dem Aufstreichen der Hydrophobierung auf das Holz entsprechend als rotbraune Flecken sichtbar wurde.

Die mit Hydrophobierungsmittel behandelten Oberflächen erscheinen nach neun Monaten sehr natürlich und hell, wogegen die Lasuren durch die Bewitterung eher nachdunkeln. Nach einem Jahr erscheinen die Farben der vier Oberflächen ähnlich wie in der Darstellung nach 9 Monaten.

(Abbildung 47). Allerdings führt nach einem Jahr Freibewitterung der Bewuchs mit Mikroorganismen an einigen Oberflächen zu einer etwas veränderten Optik (siehe Kap. 6.4).



Abbildung 47 Oberflächen nach ca. 9 Monaten Freibewitterung
 (von links: Hydrophobierung mit Silber, Ölige Alkydharz mit Silber, Hydrophobierung ohne Silber, Alkyd/Acrylharz mit Biozid)

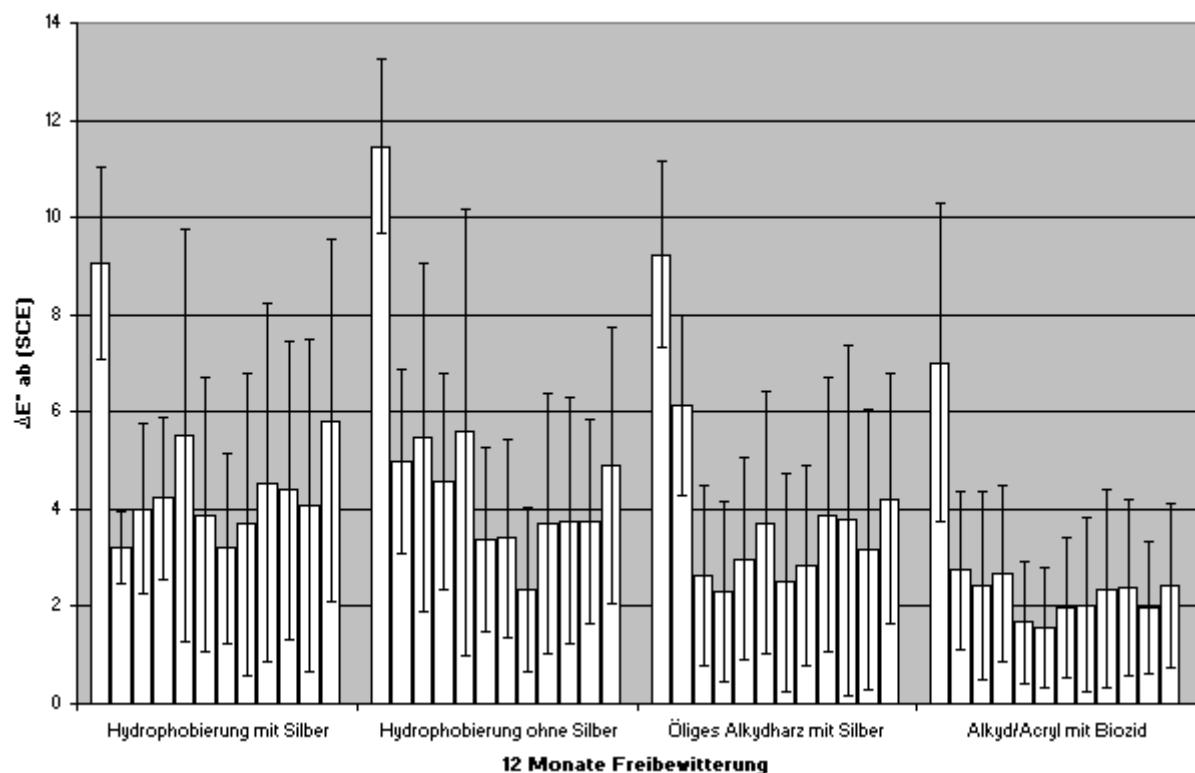


Abbildung 48 Farbdifferenz ΔE bezogen auf den jeweiligen Vormonat

Während einem Jahr Freibewitterung wurde an den Proben monatlich die Farbe gemessen. Die Farbdifferenz ΔE berechnet sich dabei aus der Änderung der Helligkeit L und der Änderung der Farbwerte a und b. Abhängig von diversen Faktoren können schon sehr kleine ΔE -Werte (<1) wahrgenommen werden.

Alle Anstriche zeigen bereits nach dem ersten Monat eine signifikante Farbänderung mit Werten für ΔE zwischen 7 und 12 (siehe Abbildung 48). Auch in den Folgemonaten änderten sich die Farben aller Oberflächen beständig, jedoch in geringerem Ausmass als zu Beginn der Bewitterung.

Die folgenden Diagramme zeigen die Änderung der Helligkeit L als auch der Farbwerte a (rot-grün) und b (gelb-blau) während der Freibewitterung und der künstlichen Bewitterung KB-A (mit Licht-Strahlung) und KB-B (ohne Licht-Strahlung).

Die beiden Hydrophobierungen zeigten einen vergleichbaren Farbänderungsverlauf (Abbildung 49 und Abbildung 50). Sie dunkelten zuerst nach, wurden dann aber ab etwa dem fünften Monat in der Freibewitterung kontinuierlich wieder heller. Der Gelbwert stieg kurzfristig im ersten Monat der Freibewitterung an und fiel danach stark ab.

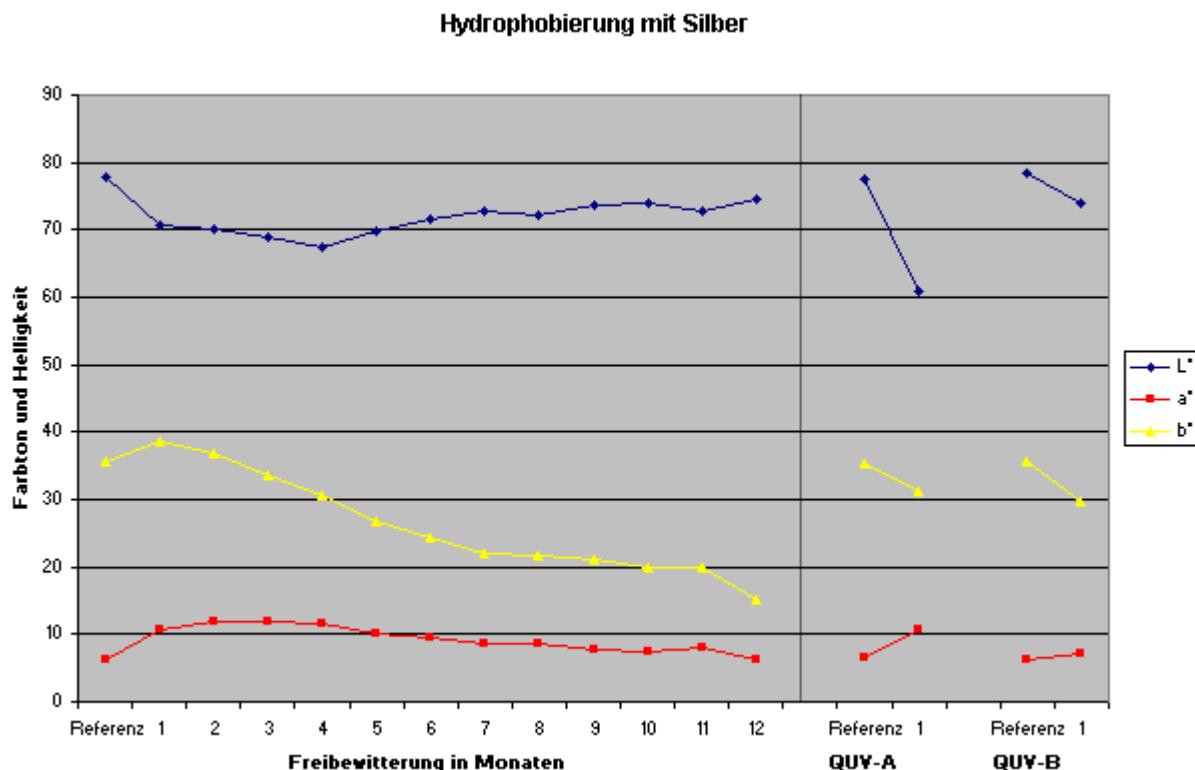


Abbildung 49 Änderung von Helligkeit und Farbtonwerten während der Bewitterung;
Anstrich Hydrophobierung mit Silber (1)

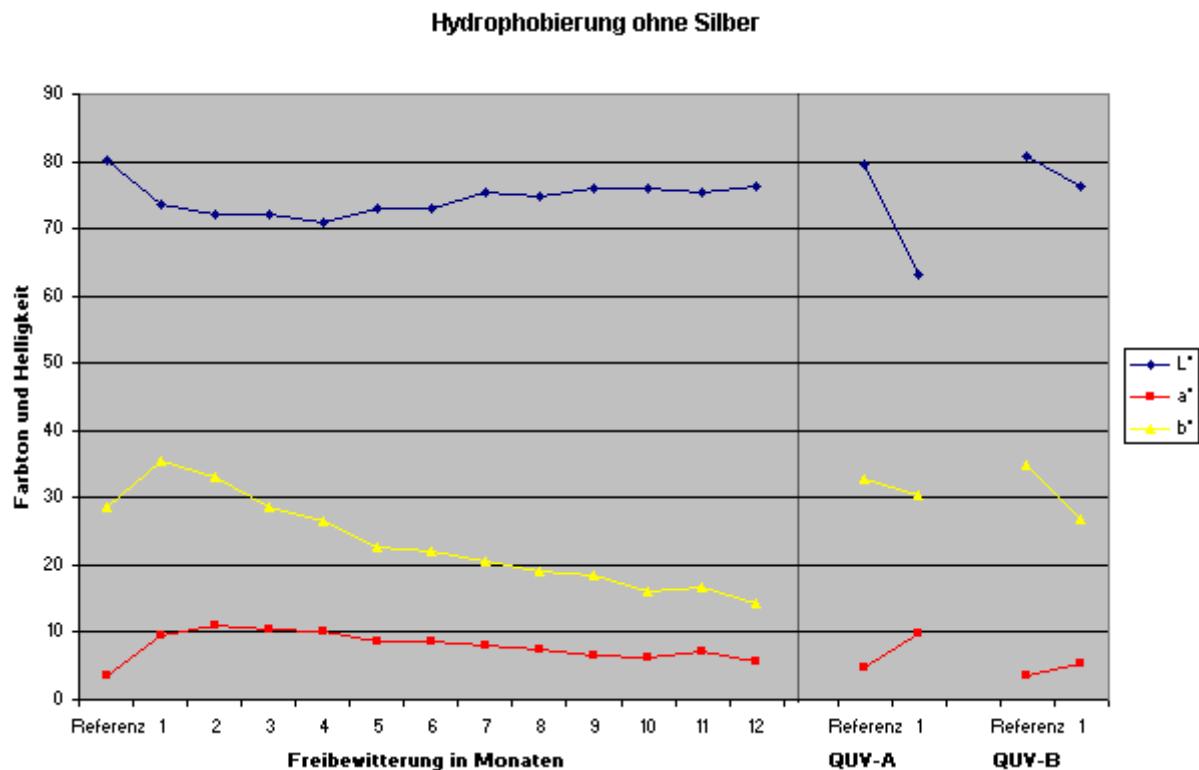
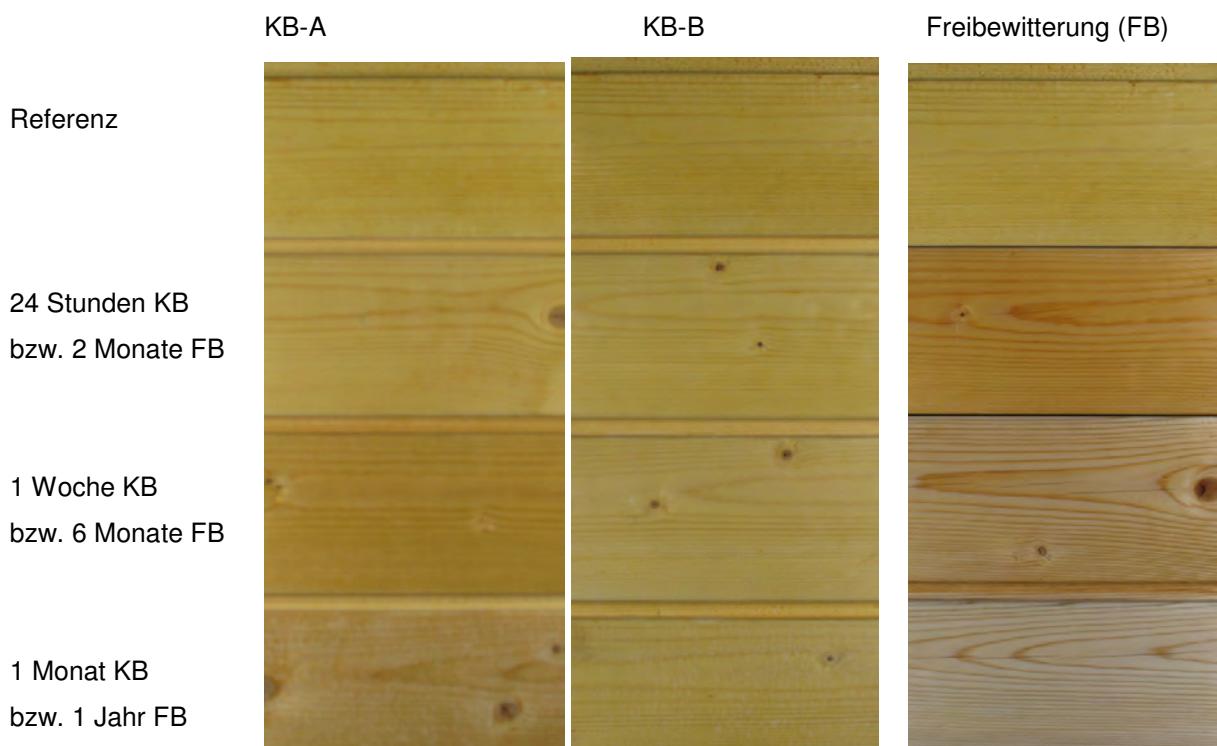
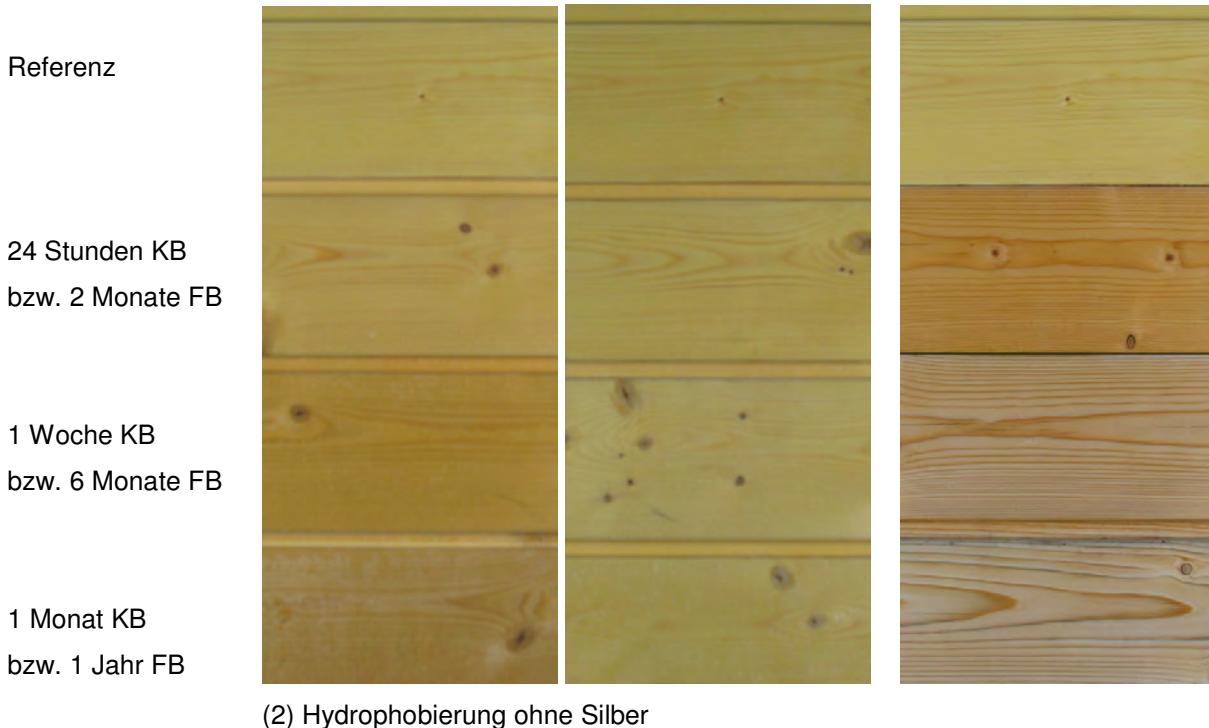


Abbildung 50 Änderung von Helligkeit und Farbtonwerten während der Bewitterung;
Anstrich Hydrophobierung ohne Silber (2)

Wie Abbildung 51 zeigt, ergeben sich bei den beiden Hydrophobierungen deutlich unterschiedliche Farbverläufe in der künstlichen Bewitterung verglichen zur Freibewitterung.



(1) Hydrophobierung mit Silber



(2) Hydrophobierung ohne Silber

Abbildung 51 Farbänderung der Hydrophobierungen durch Bewitterung

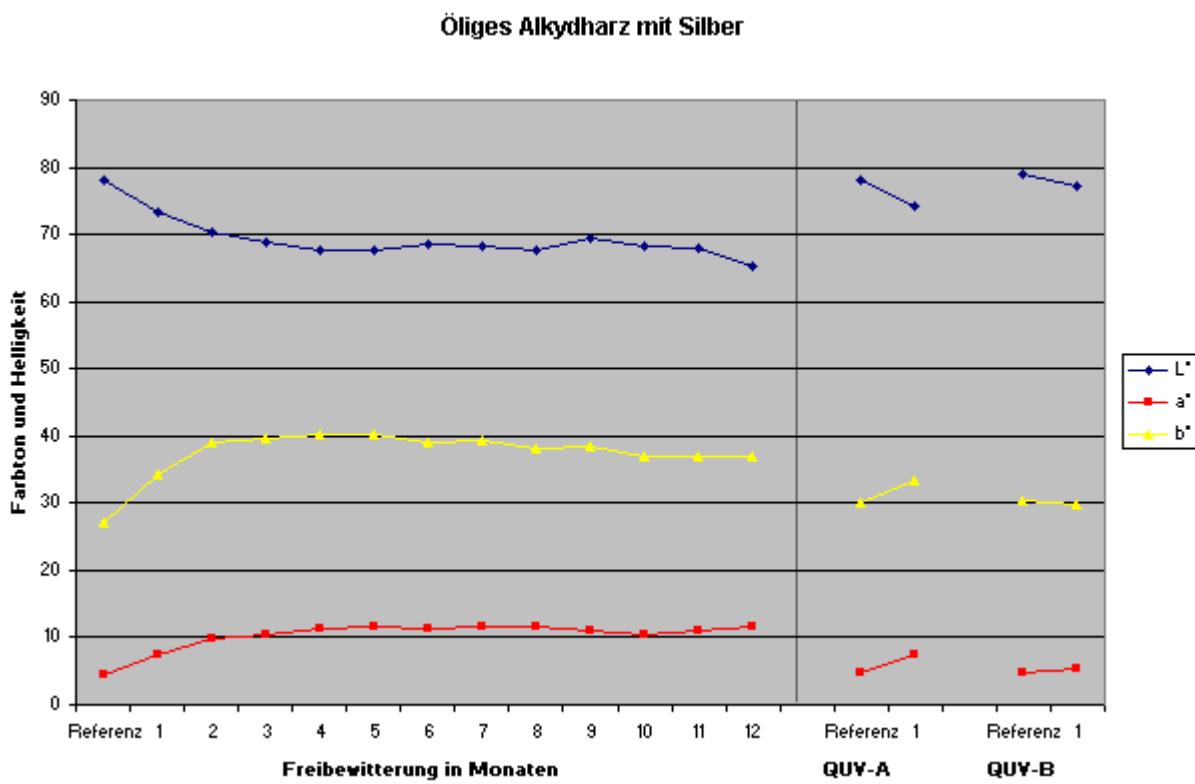


Abbildung 52 Änderung von Helligkeit und Farbtonwerten während der Bewitterung;
Anstrich Öliges Alkydharz mit Silber (3)

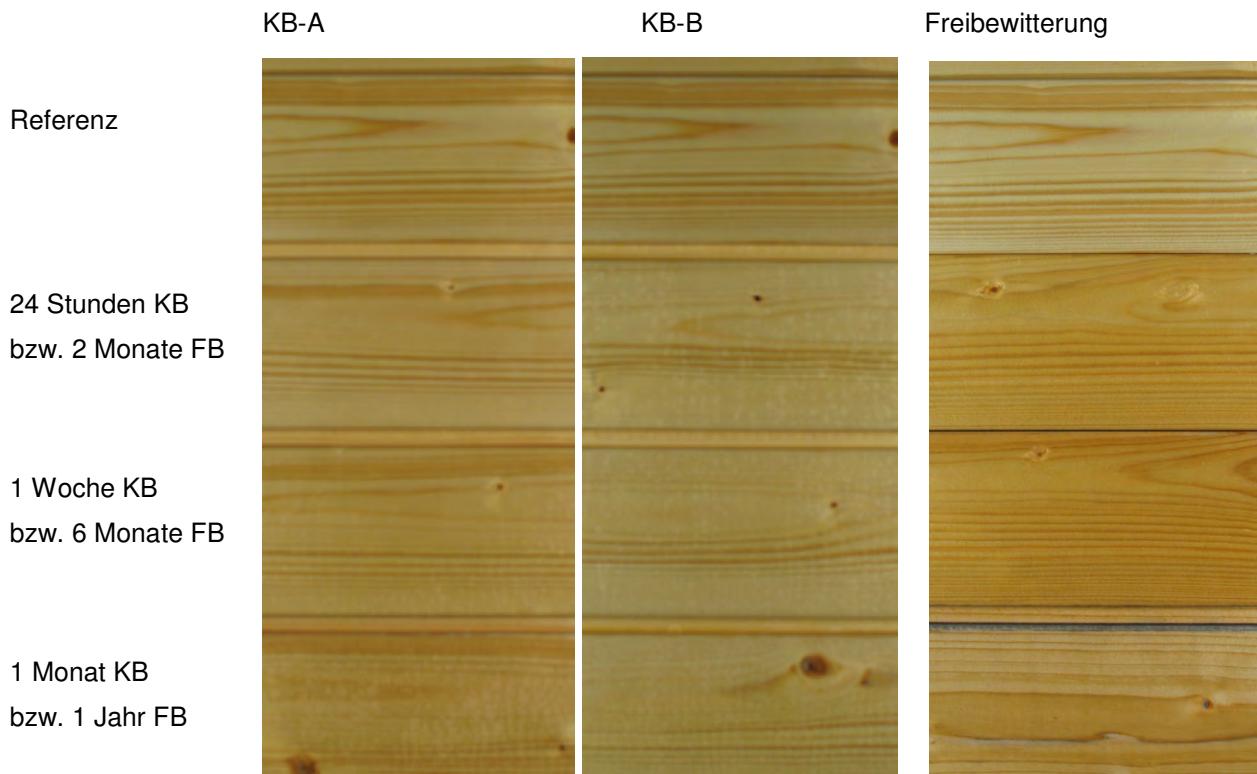


Abbildung 53 Farbänderung des ölichen Alkydharzes mit Silber (3) durch Bewitterung

Das ölige Alkydharz vergilbt in den ersten vier Monaten der Freibewitterung, der rot-Anteil steigt und die Oberfläche wird dunkler (Abbildung 52 und Abbildung 53). Anschliessend sind die Farbänderungen eher gering. Freibewitterung und künstliche Bewitterung mit Licht-Strahlung zeigen ähnliche Trends. Ohne Licht-Strahlung (KB-B) kommt es nur zu einer sehr geringen Farbänderung.

Die Alkyd/Acrylharz Beschichtung mit Biozid wird durch die Freibewitterung rötlicher und dunkler (Abbildung 54). In der künstlichen Bewitterung dagegen zeigten sich kaum Farbänderungen (Abbildung 55).

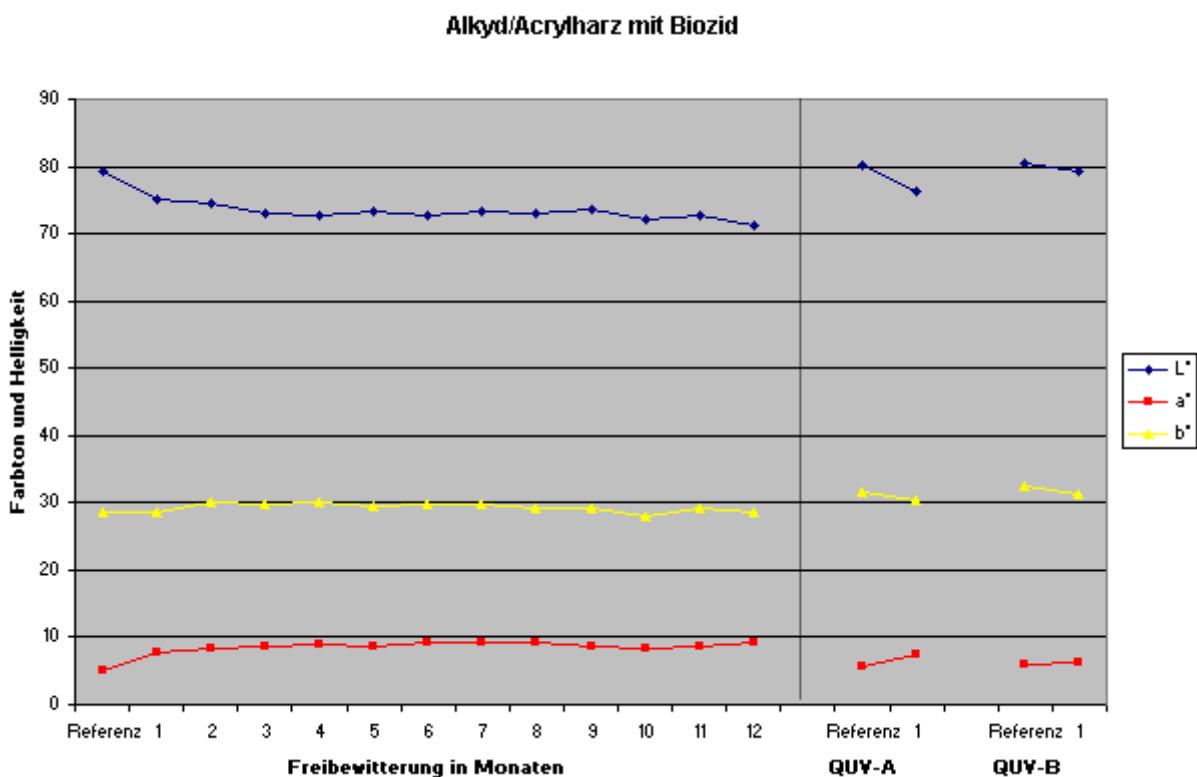


Abbildung 54 Änderung von Helligkeit und Farbtonwerten während der Bewitterung;
Anstrich Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)

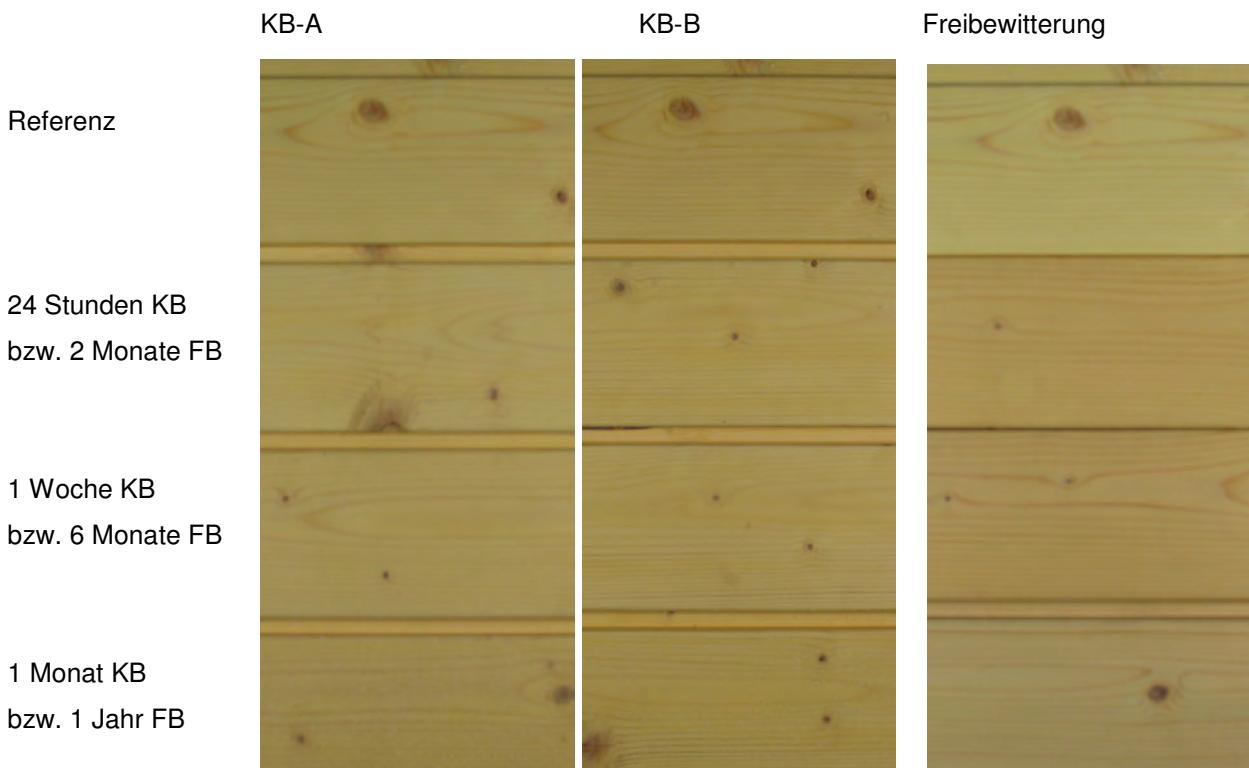


Abbildung 55 Farbänderung des Alkyd/Acrylharzes mit Biozid (4) durch Bewitterung

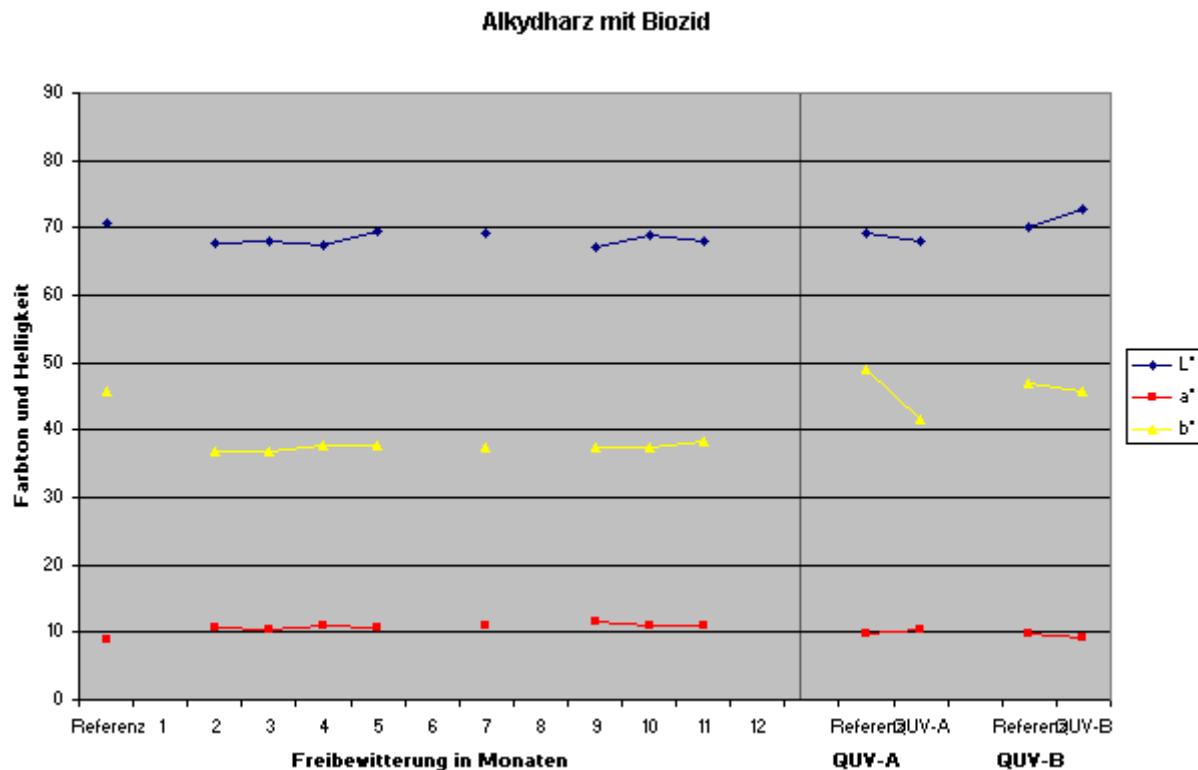


Abbildung 56 Änderung von Helligkeit und Farbtonwerten während der Bewitterung;
Anstrich Alkydharz mit Biozid (5)

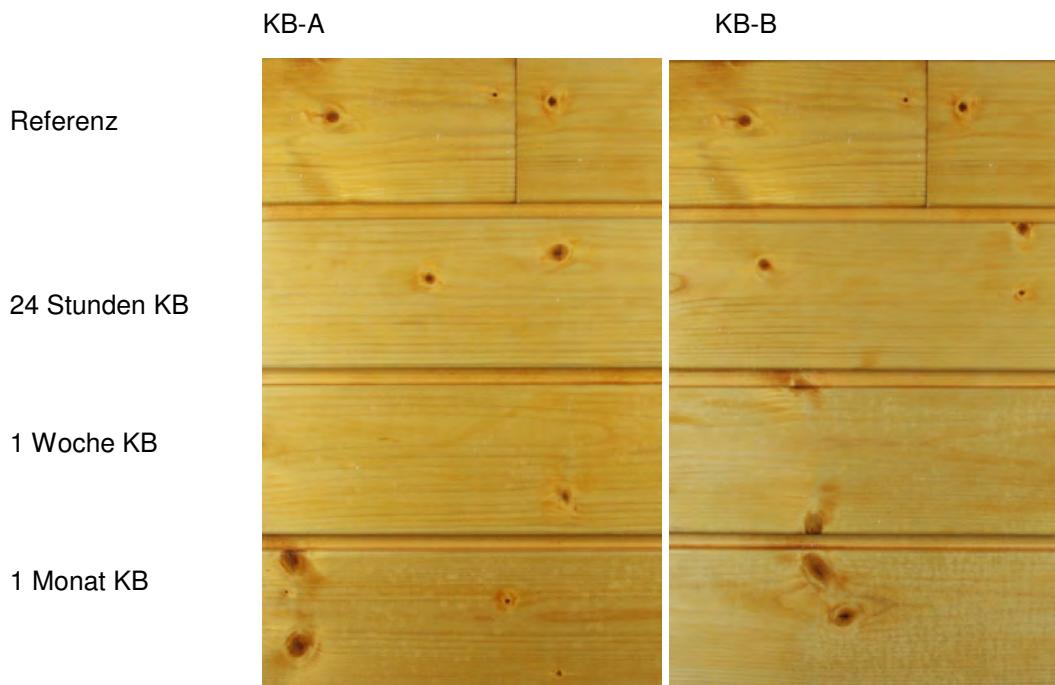


Abbildung 57 Farbänderung des Alkydharzes mit Biozid (5) durch Bewitterung

Das Alkydharz mit Biozid zeigte durch die Bewitterung vor allem eine leichte Reduktion des gelb-Wertes zu Beginn der Bewitterung (Abbildung 56). Nach einem Monat künstlicher Bewitterung sind kaum Farbänderungen erkennbar (Abbildung 57). Freibewitterung und künstliche Bewitterung mit Licht-Strahlung zeigen ähnliche Trends.

Abschliessend sind in Abbildung 58 nochmals die Farbdifferenzen aller Beschichtungen jeweils nach 1 Jahr Freibewitterung bzw. nach 1 Monat künstlicher Bewitterung dargestellt. Farbänderungen nach der Freibewitterung sind teilweise wesentlich stärker, teilweise schwächer als nach der künstlichen Bewitterung mit Licht-Strahlung (KB-A).

Bei einer Bewitterung ohne Licht-Strahlung (KB-B) kommt es erwartungsgemäss zu den geringsten, aber dennoch wahrnehmbaren Farbänderungen.

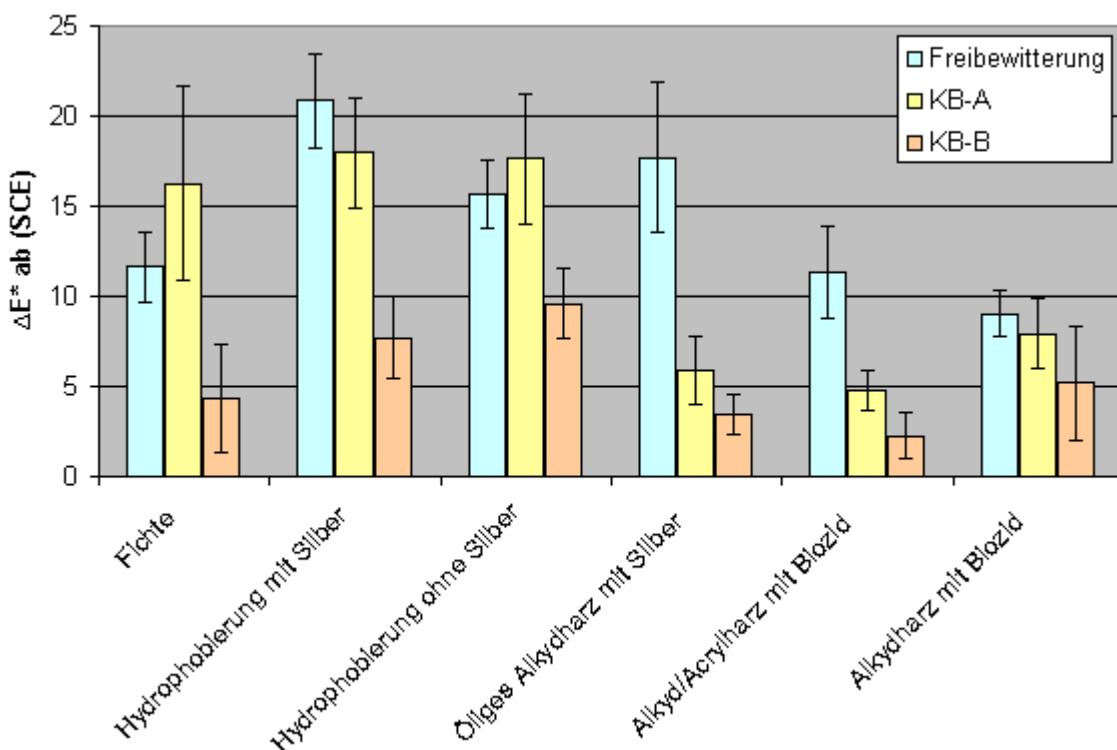


Abbildung 58 Farbdifferenz ΔE nach abgeschlossener Bewitterung (1 Jahr Freibewitterung bzw. 1 Monat künstliche Bewitterung) bezogen auf die Referenzproben

6.3.6 Haftfestigkeit

Die Gitterschnittpfung wurde lediglich an den drei filmbildenden Beschichtungen durchgeführt (Abbildung 59Abbildung 61). Alle drei Beschichtungen zeigten im Neuzustand als auch nach der einmonatigen künstlichen Bewitterung eine einwandfrei Haftung (Kennwert 0 lt. ISO 2409).

Durch die Freibewitterung kam es zu einer Verschlechterung der Haftung. Für die ölige Alkydharz-Beschichtung wurde ein Kennwert von 2 und für die Alkyd/Acrylharz-Beschichtung ein Kennwert von 2,5 ermittelt. Das heisst, die Beschichtung ist vor allem längs der Schnitträder

und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Dabei waren die geplatzten Flächen nicht wesentlich größer als 5% der Gitterschnittflächen.

Wenn man bedenkt, dass in der Norm EN 927-2:2006 für Beschichtungen nach der einjährigen Freibewitterung bei der Haftung lediglich ein Kennwert von 1 akzeptiert wird, kann man sagen, dass sich für beide Beschichtungen langfristig ein Haftungsproblem abzeichnet.

Während der Haftungsverlust bei der ölichen Alkydharz-Beschichtung offensichtlich mit einer generell schlechten Witterungsbeständigkeit einherging, zeigte der Alkyd/Acrylharz-Anstrich bisher (nach 22 Monaten) jedoch eine gute Witterungsbeständigkeit.



Abbildung 59 Gitterschnittprüfung; Öliches Alkydharz mit Biozid (3)

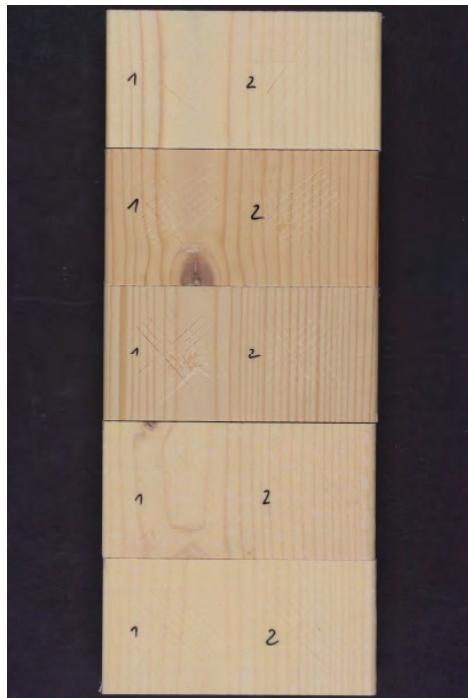


Abbildung 60 Gitterschnittprüfung; Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)

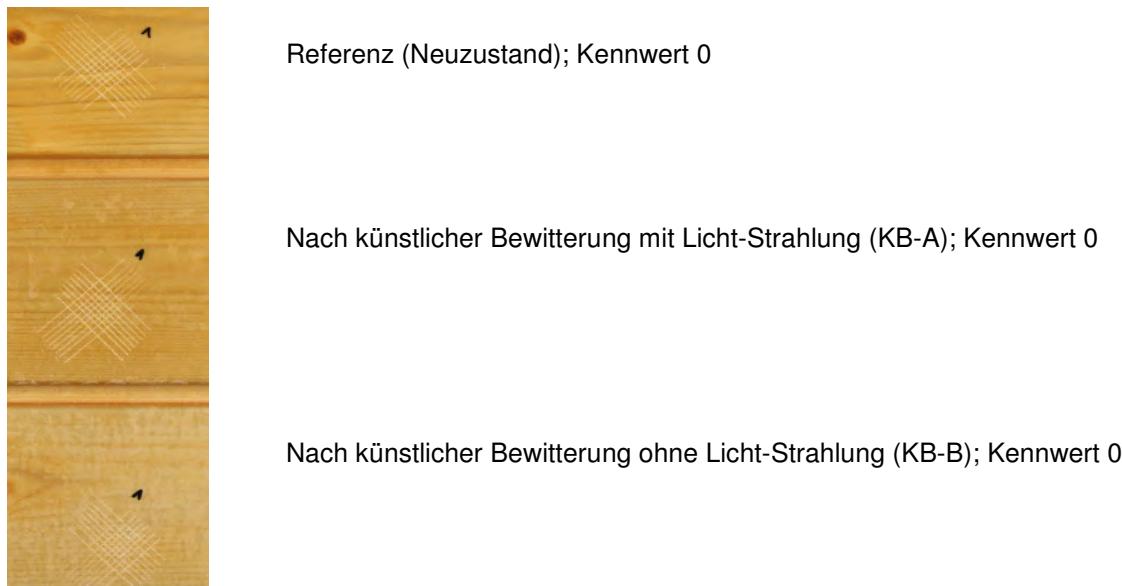


Abbildung 61 Gitterschnittprüfung; Alkydharz mit Biozid (5)

6.4 Wirksamkeitstests gegen Algen, Bläue und Schimmelpilze

6.4.1 Prüfung der fungiziden Wirkung gegen Bläue erregende Schimmelpilze

Ausgewählte Proben wurden auf ihre Resistenz gegen bläueerregende Schimmelpilze getestet. Die Proben wurden im Labor im Originalzustand und nach einer entsprechenden Bewitterungszeit getestet. Eine Übersicht der Ergebnisse gibt Tabelle 16.

Tabelle 16 Oberflächenverblauung auf unbewitterten und bewitterten Proben

Art der Behandlung	Bewertung der Oberflächenverblauung ¹⁾									
	Referenz (unbewittert)		Nach 2-monatiger Freibewitterung		Nach 6-monatiger Freibewitterung		Nach 4 Zyklen KB-A		Nach 4 Zyklen KB-B	
	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert
(1) Hydrophobierung mit Silber	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5	3.0, 3.0 3.0, 3.0 3.0, 3.0	3.0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5
(2) Hydrophobierung ohne Silber	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5	3.0, 3.0 3.0, 3.0 3.0, 3.0	3.0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5
(3) Öliges Alkydharz mit Silber	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5	3.0, 3.0 3.0, 3.0 3.0, 3.0	3.0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5	2.5, 2.5 2.5, 2.5 2.5, 2.5	2.5
(4) Alkyd/Acrylharz mit IPBC und Propiconazol	0.0, 0.0 0.0, 0.0 0.0, 0.0	0.0	0.0, 0.0 0.0, 0.0 0.0, 0.0	0.0	1.0, 0.0 0.0, 1.0 0.0, 1.0	0.5	0.0, 0.0 0.0, 0.0 0.0, 0.0	0.0	0.0, 0.0 0.0, 0.0 0.0, 0.0	0.0
(5) Alkydharz mit IPBC	0.0, 0.0 0.0, 0.0 0.0, 0.0	0.0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0.0, 0.0 0.0, 0.0 0.0, 0.0	0.0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾
unbehandelte Kontrollen ³⁾ (1. Versuchsserie)	3.0, 3.0 3.0, 3.0	3.0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾						
unbehandelte Kontrollen ³⁾ (2. Versuchsserie)	3.0, 3.0 3.0, 3.0 3.0	3.0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾						

¹⁾ Bewertungsabstufung hinsichtlich Oberflächenverblauung siehe Kap. 5.4.2

²⁾ n.d. = nicht durchgeführt

³⁾ je 1 unbehandelte Kontrollproben entnommen aus einer beliebigen Lamelle (je Beschichtung-Serie) vgl.

Kap. 5.4.1 (Probenahme); Anzahl Stichproben bei 1. Versuchsserie n = 4 bzw. 2. Versuchsserie n = 5

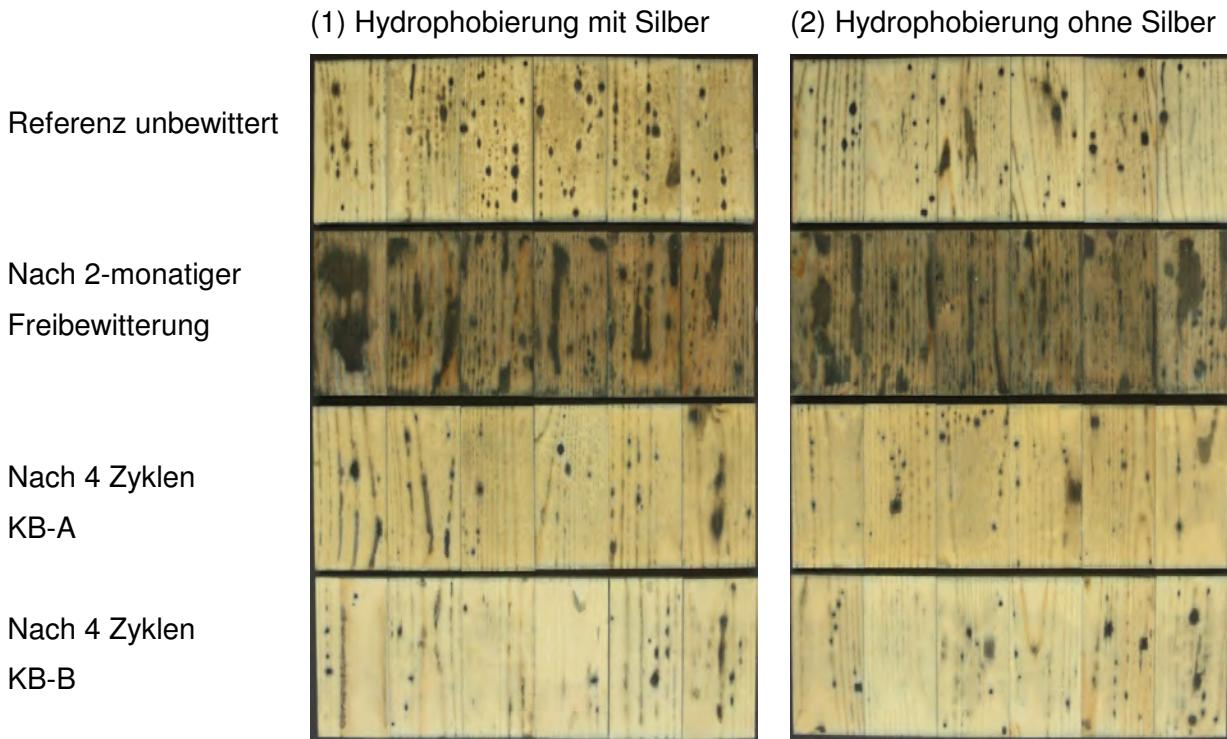


Abbildung 62 Oberflächenverblauung der beiden Hydrophobierungen nach dem Labortest in Anlehnung an die Norm EN 152, Teil 1

Beide Hydrophobierungen (mit und ohne Silber) konnten bereits im Originalzustand eine Verblauung der Oberfläche nicht verhindern (Abbildung 62). Dementsprechend waren auch die bewitterten Oberflächen nicht in der Lage, einer Oberflächenverblauung stand zu halten. Es gab keine Unterschiede zwischen der Hydrophobierung mit Silber (1) und dem entsprechenden Produkt ohne Silber (2).

(3) Öliges Alkydharz mit Silber

Referenz unbewittert



Nach 2-monatiger
Freibewitterung



Nach 4 Zyklen
KB-A



Nach 4 Zyklen
KB-B



Abbildung 63 Oberflächenverblauung der Öligen Alkydharzbeschichtung mit Silber nach dem Labortest in Anlehnung an die Norm EN 152, Teil 1

Das ölige Alkydharz mit Silber zeigte weder im Neuzustand noch nach der Bewitterung eine Wirkung gegen die verblauenden Schimmelpilze (Abbildung 63).

Mikroskopische Untersuchungen zeigten, dass der Befall bei den drei genannten Beschichtungsvarianten nicht nur oberflächlich, sondern auch in tieferen Zellschichten sichtbar war (Abbildung 64).

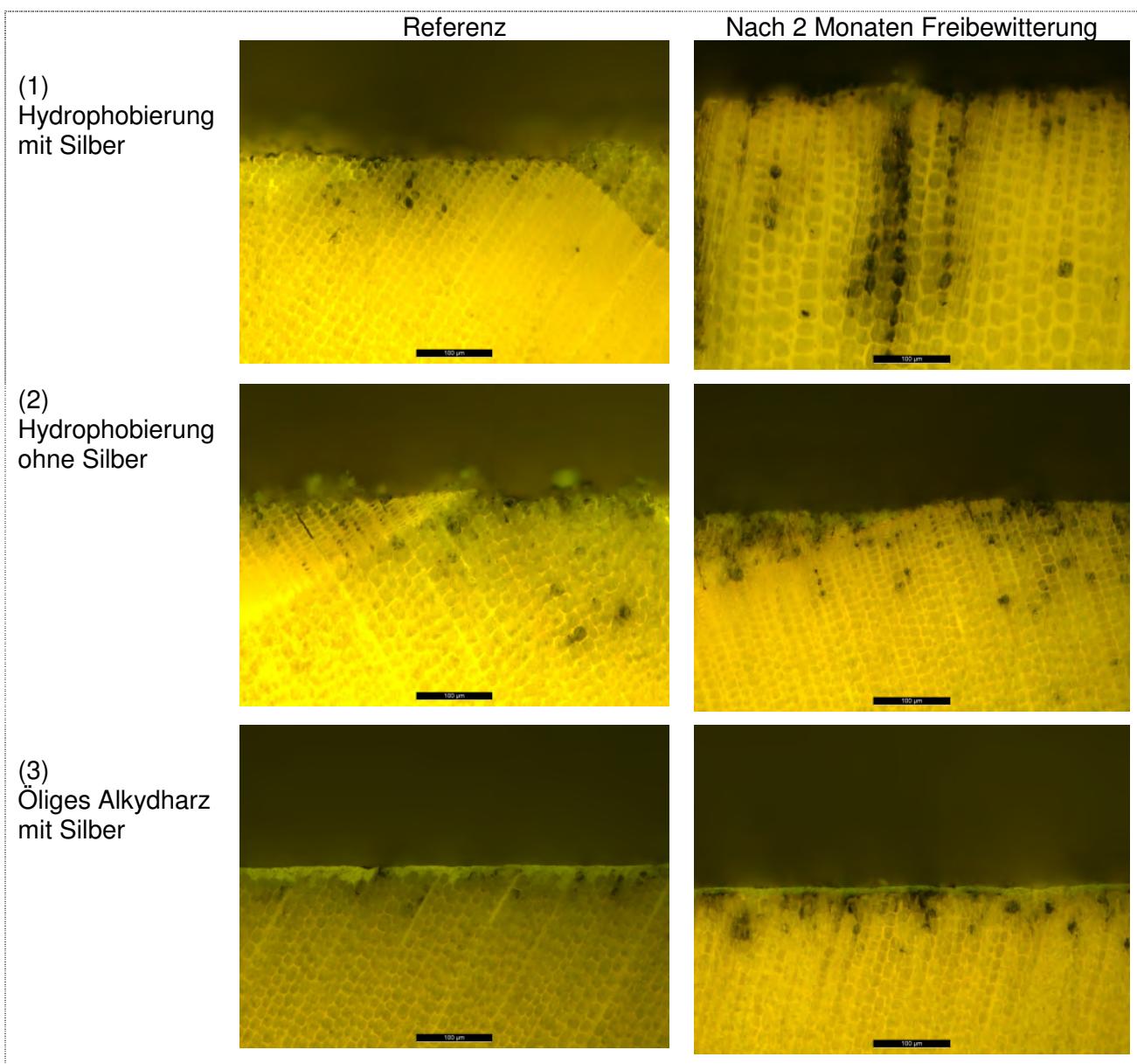


Abbildung 64 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächenverblauung; Balken 100 µm

Eine gute Wirkung zeigten beide Beschichtungen mit herkömmlichen organischen Bioziden (Abbildung 65). In der Freibewitterung waren beide nach einem Jahr ebenfalls noch ohne Befall der getesteten Mikroorganismen.

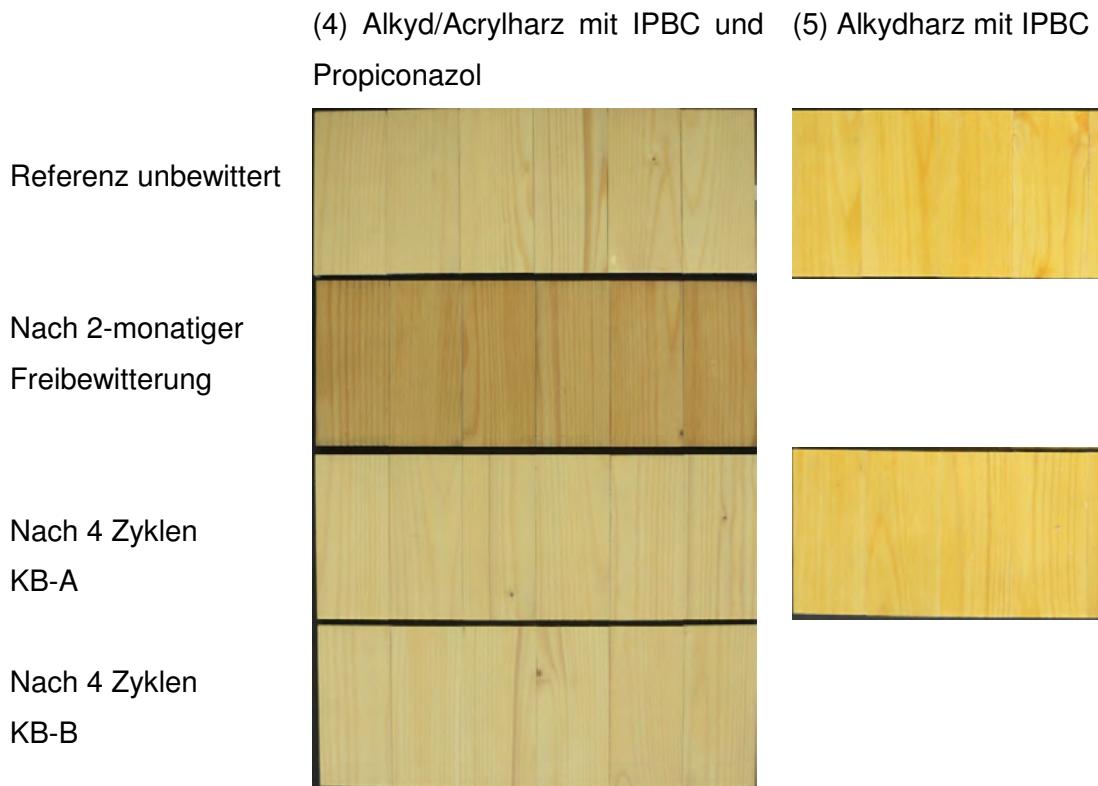


Abbildung 65 Oberflächenverblauung der biozidhaltigen Beschichtungen nach dem Labortest in Anlehnung an die Norm EN 152, Teil 1

6.4.2 Prüfung der fungiziden Wirkung gegenüber Schimmelpilz-Organismengemisch

Ausgewählte Proben wurden auf ihre fungizide Wirkung gegenüber einem Schimmelpilz-Organismengemisch getestet. Die Proben wurden im Labor im Originalzustand und nach einer entsprechenden Bewitterungszeit getestet. Die Bewertung des Schimmelpilzbewuchses erfolgte vor einer oberflächlichen Reinigung der Oberfläche. Eine Übersicht der Ergebnisse gibt Tabelle 17.

Tabelle 17 Schimmelpilzbewuchs auf unbewitterten und bewitterten Proben

Art der Behandlung	Bewertung des Schimmelpilz-Oberflächenbewuchs ¹⁾					
	Zeitpunkt der Bewertung nach:	Referenz Unbewittert	Nach 2 Monaten Freibewitterung	Nach 6 Monaten Freibewitterung	Nach 4 Zyklen KB-A	Nach 4 Zyklen KB-B
		Mittelwert (n=6)	Mittelwert (n=6)	Mittelwert (n=6)	Mittelwert (n=6)	Mittelwert (n=6)
(1) Hydrophobierung mit Silber	1 Woche:	2	2.5	n.d. ²⁾	2	2
	2 Wochen:	3	4	n.d. ²⁾	2	2
	4 Wochen:	3	4.5	n.d. ²⁾	2	2
	6 Wochen:	3.5	4.75	n.d. ²⁾	2.5	2.5
(2) Hydrophobierung ohne Silber	1 Woche:	2	2.5	n.d. ²⁾	2.5	2
	2 Wochen:	3.5	4	n.d. ²⁾	2.5	2.5
	4 Wochen:	4	4.5	n.d. ²⁾	3	3
	6 Wochen:	4.5	5	n.d. ²⁾	4	3.5
(3) Öliges Alkydharz mit Silber	1 Woche:	2	2	n.d. ²⁾	2	2.5
	2 Wochen:	3.5	3.5	n.d. ²⁾	3	3
	4 Wochen:	4	4	n.d. ²⁾	4	4
	6 Wochen:	4.5	4.5	n.d. ²⁾	4.5	4.5
(4) Alkyd/Acrylharz mit IPBC und Propiconazol	1 Woche:	0	0	3.5	0	0.5
	2 Wochen:	0	0	3.5	0	0.5
	4 Wochen:	0	0	4	0.5	0.5
	6 Wochen:	0	0.5	4.5	0.5	0.5
(5) Alkydharz mit IPBC	1 Woche:	0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0	n.d. ²⁾
	2 Wochen:	0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0	n.d. ²⁾
	4 Wochen:	0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0	n.d. ²⁾
	6 Wochen:	0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0	n.d. ²⁾
unbehandelte Kontrollen ³⁾ (n=6 bzw. n=2)	1 Woche:	2 bzw. 1.5	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾
	2 Wochen:	2.5 bzw. 2	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾
	4 Wochen:	3 bzw. 2	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾
	6 Wochen:	4 bzw. 2.5	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾

¹⁾ Bewertungsabstufung hinsichtlich Oberflächenbewuchs siehe Kap. 5.4.3

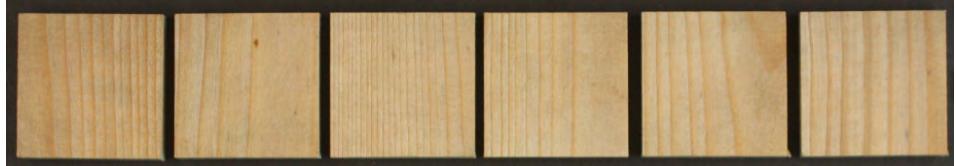
²⁾ n.d. = nicht durchgeführt

³⁾ je 1 unbehandelte Kontrollprobe entnommen aus einer beliebigen Lamelle (je Beschichtung-Serie) vgl. Kap. 5.4.1 (Probenahme); Anzahl Stichproben bei Versuchsgefäß 1 (n = 6) bzw. Versuchsgefäß 2 (n = 2)

Referenz unbewittert



Nach 2-monatiger
Freibewitterung



Nach 4 Zyklen
KB-A



Nach 4 Zyklen
KB-B



Abbildung 66 Schimmelpilzbewuchs nach 6 Wochen auf der Hydrophobierung mit Silber (1);
Proben oberflächlich gereinigt

Referenz unbewittert



Nach 2-monatiger
Freibewitterung



Nach 4 Zyklen
KB-A



Nach 4 Zyklen
KB-B



Abbildung 67 Schimmelpilzbewuchs nach 6 Wochen auf der Hydrophobierung ohne Silber (2);
Proben oberflächlich gereinigt

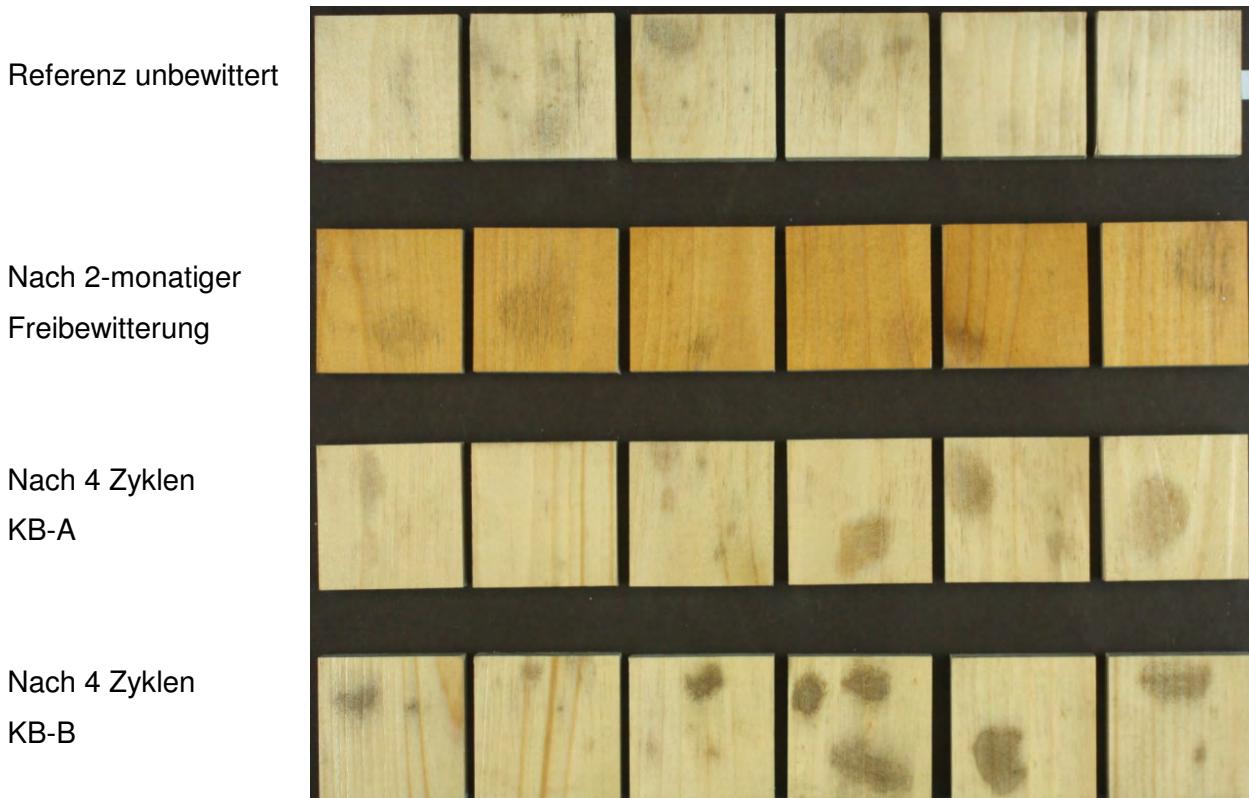


Abbildung 68 Schimmelpilzbewuchs nach 6 Wochen auf der ölichen Alkydharzbeschichtung mit Silber (3); Proben oberflächlich gereinigt

Wie schon bei den Tests mit den bläueerregenden Schimmelpilzen konnten die drei Beschichtungen ohne herkömmliche Biozide (beide Hydrophobierungen als auch das ölige Alkydharz; Abbildung 66 bis Abbildung 68) schon im Neuzustand einem Befall durch das gewählte Schimmelpilzgemisch nicht standhalten. Alle drei Beschichtungen zeigten einen von blossem Auge sichtbaren Befall, auf jeweils mehr als der Hälfte der Testoberfläche. Dies ist vergleichbar mit den Testergebnissen auf unbehandelten Fichtenproben (Abbildung 71).

Die beiden biozidhaltigen Beschichtungen zeigten eine gute Wirkung gegen das Schimmelpilzgemisch (Abbildung 69 und Abbildung 70).

Nach einer 2-monatigen Freibewitterung bzw. der künstlichen Bewitterung zeigte die Alkyd/Acrylharzbeschichtung mit Biozid im anschliessenden Labortest immer noch einen relativ guten Schutz gegen die Schimmelpilze. Nach der 6-monatigen Freibewitterung allerdings war unter den gewählten Laborbedingungen kein Oberflächenschutz gegen die Schimmelpilze mehr erkennbar.

Zum Vergleich: Unter natürlichen Bedingungen in der Freibewitterung war diese Beschichtung nach einem Jahr noch befallsfrei (vgl. Abbildung 81).

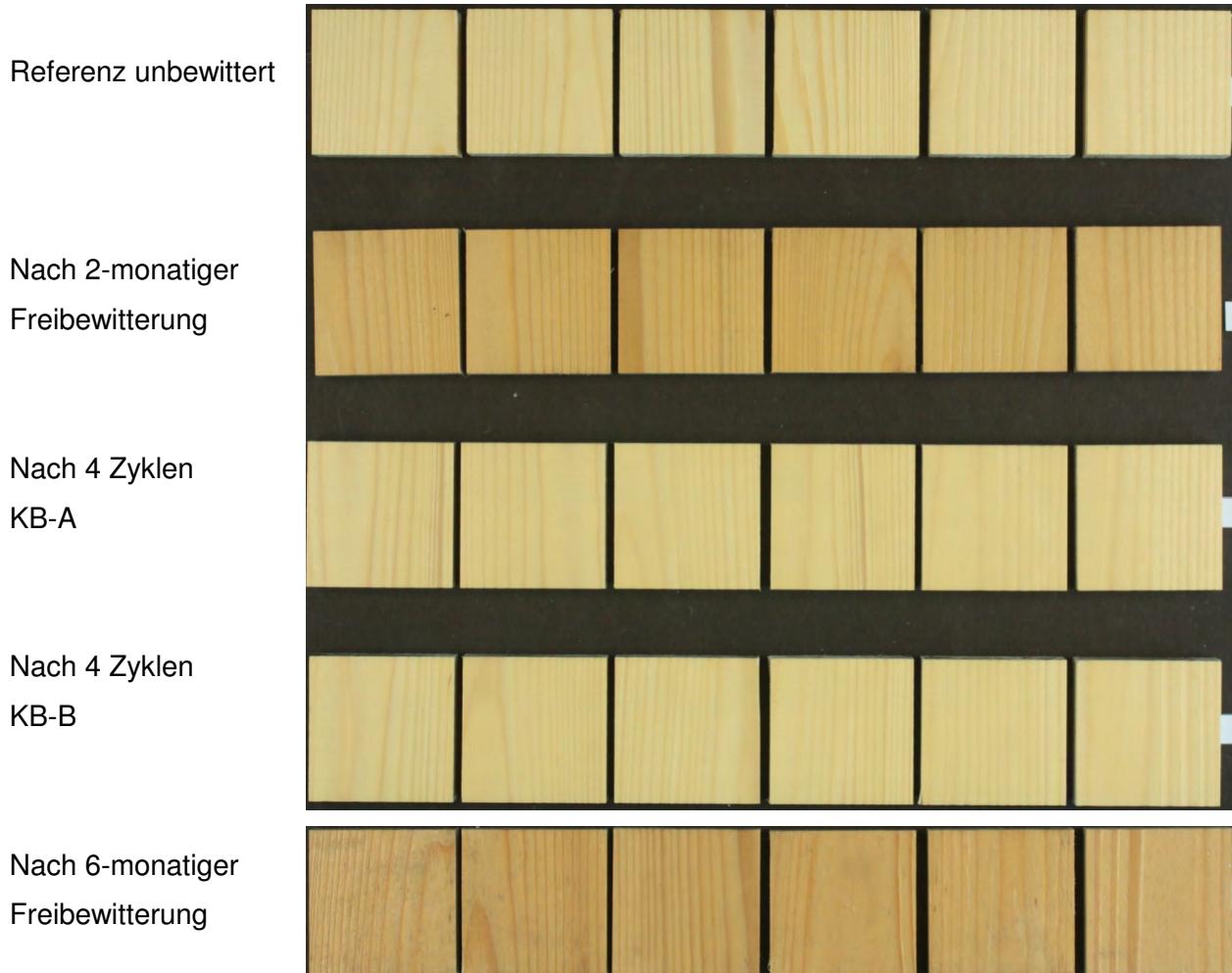


Abbildung 69 Schimmelpilzbewuchs nach 6 Wochen auf der Alkyd/Acrylharzbeschichtung mit Biozid (4); Proben oberflächlich gereinigt



Abbildung 70 Schimmelpilzbewuchs nach 6 Wochen auf der Alkydharzbeschichtung mit Biozid (5); Proben oberflächlich gereinigt

Referenz unbewittert



Nach 4 Zyklen

KB-A



Abbildung 71 Schimmelpilzbewuchs nach 6 Wochen auf Fichte; Proben oberflächlich gereinigt

6.4.3 Prüfung der Wirksamkeit gegenüber Algenbewuchs

Ausgewählte Proben wurden auf ihre Wirkung gegenüber einem Algengemisch getestet. Die Proben wurden im Labor im Originalzustand und nach einer entsprechenden Bewitterungszeit getestet. Die Bewertung des Algenbewuchses erfolgte vor einer oberflächlichen Reinigung der Oberfläche. Eine Übersicht der Ergebnisse gibt Tabelle 18.

Tabelle 18 Algenbewuchs auf unbewitterten und bewitterten Proben

Art der Behandlung	Bewertung des Algen-Oberflächenbewuchs ¹⁾					
	Zeitpunkt der Bewertung nach:	Referenz Unbewittert	Nach 2 Monaten Freibewitterung	Nach 6 Monaten Freibewitterung	Nach 4 Zyklen KB-A	Nach 4 Zyklen KB-B
		Mittelwert (n=6)	Mittelwert (n=6)	Mittelwert (n=6)	Mittelwert (n=6)	Mittelwert (n=6)
(1) Hydrophobierung mit Silber	2 Wochen:	0	0	n.d. ²⁾	1.5	1
	4 Wochen:	0	0.5	n.d. ²⁾	2.5	2.5
	8 Wochen:	2.5	2	n.d. ²⁾	3.5	3.5
	12 Wochen:	2.75	2.5	n.d. ²⁾	3.5	3.5
(2) Hydrophobierung ohne Silber	2 Wochen:	0	0	n.d. ²⁾	0	0
	4 Wochen:	0	0	n.d. ²⁾	0	0
	8 Wochen:	2.5	1.5	n.d. ²⁾	2.5	0
	12 Wochen:	2.5	2.5	n.d. ²⁾	2.75	0
(3) Öliges Alkydharz mit Silber	2 Wochen:	0	0	n.d. ²⁾	1.5	1.5
	4 Wochen:	0.5	0	n.d. ²⁾	1.5	1.5
	8 Wochen:	2.5	2	n.d. ²⁾	1.5	1.5
	12 Wochen:	2.75	2.5	n.d. ²⁾	2	1.75
(4) Alkyd/Acrylharz mit IPBC und Propiconazol	2 Wochen:	0	0	0	0	0
	4 Wochen:	0	0	0	0	0
	8 Wochen:	0	0.5	1.5	0	0
	12 Wochen:	0	1.50	2	0	0
(5) Alkydharz mit IPBC	2 Wochen:	0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0	n.d. ²⁾
	4 Wochen:	0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0	n.d. ²⁾
	8 Wochen:	0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0	n.d. ²⁾
	12 Wochen:	0	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	0	n.d. ²⁾
unbehandelte Kontrollen ³⁾ (n=6 bzw. n=2)	2 Wochen:	2 bzw. 2.5	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾
	4 Wochen:	2.5 bzw. 4.5	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾
	8 Wochen:	2.5 bzw. 5	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾
	12 Wochen:	3 bzw. 5	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾	n.d. ²⁾

¹⁾ Bewertungsabstufung hinsichtlich Oberflächenbewuchs siehe Kap. 5.4.4

²⁾ n.d. = nicht durchgeführt

³⁾ je 1 unbehandelte Kontrollprobe entnommen aus einer beliebigen Lamelle (je Beschichtung-Serie) vgl.

Kap. 5.4.1 (Probenahme);

Anzahl Stichproben bei Versuchsgefäß 1 (n = 6) bzw. Versuchsgefäß 2 (n = 2)

Alle drei Beschichtungen ohne herkömmliche Biozide zeigten einen Algenbewuchs bereits im Neuzustand. Der stark hydrophobe Charakter der Oberflächen wirkte sich sehr negativ aus. Der Algenbewuchs war nicht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, sondern konzentrierte sich an den Stellen, an denen während des Versuches Wassertropfen über längere Zeit stehen blieben (Abbildung 72 und Abbildung 73).

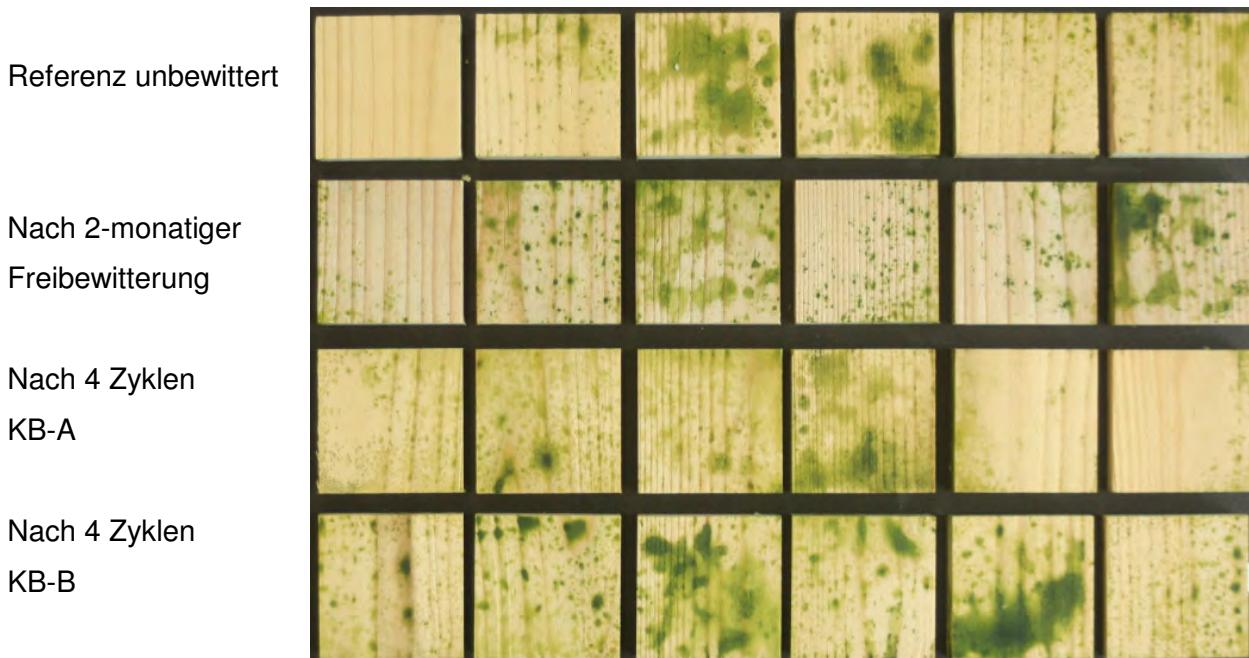


Abbildung 72 Algenbewuchs nach 12 Wochen auf der Hydrophobierung mit Silber (1)



Abbildung 73 Algenbewuchs nach 12 Wochen auf der Hydrophobierung ohne Silber (2)

Beim ölichen Alkydharz dagegen war der Bewuchs eher flächig und weniger stark ausgeprägt (Abbildung 74).



Abbildung 74 Algenbewuchs nach 12 Wochen auf der ölichen Alkydharzbeschichtung mit Silber (3)

Alle Proben wurden nach der Bewertung, wie sie in Tabelle 18 aufgeführt ist, mit einem Lappen abgewischt. Der Algenbewuchs liess sich auf keiner der getesteten Oberflächen entfernen.

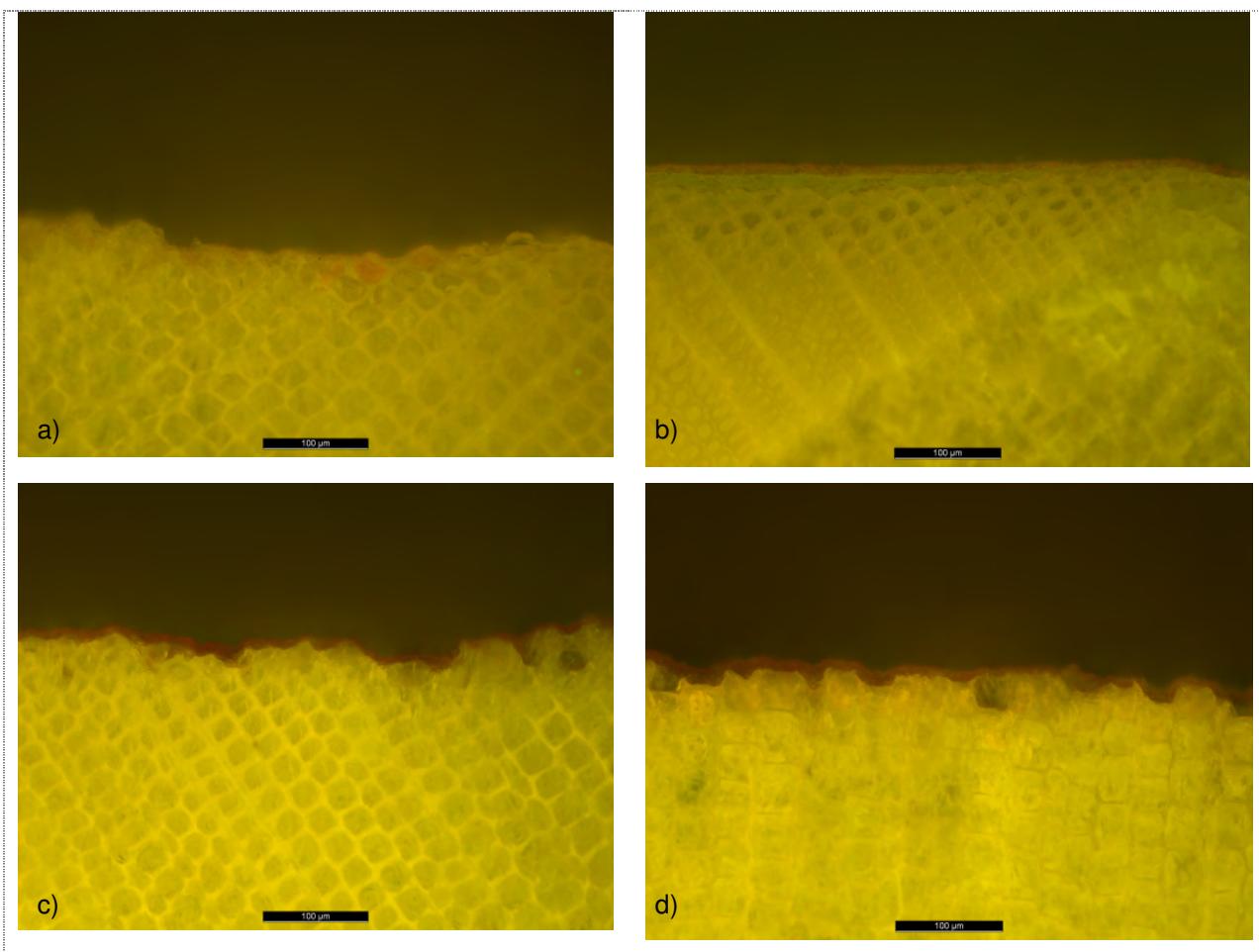


Abbildung 75 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen mit Algenbewuchs; Balken 100 µm
Referenzproben a) Fichte b) Öliges Alkydharz mit Silber c) Hydrophobierung mit Silber
d) Hydrophobierung ohne Silber

Unter dem Lichtmikroskop wurde deutlich, dass sich auf den Oberflächen der beiden Hydrophobierungen als auch auf der des ölichen Alkydharzes mit Silber eine ca. 10 µm dicke Algenschicht bildete (Abbildung 75 b, c, d). Die Tatsache, dass sich der Algenbewuchs nicht wegwi schen liess, zeigt, dass er fest auf der Oberflächenstruktur verankert war, obwohl die Algen nicht in die Holzstruktur eingedrungen waren.

Der Algenbewuchs auf der unbehandelten Fichte war teilweise grossflächig, jedoch optisch we sentlich weniger auffällig (Abbildung 78). Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt den Grund dafür (Abbildung 75 a). Auf der Holzoberfläche bildete sich nur eine sehr dünne Algenschicht aus.

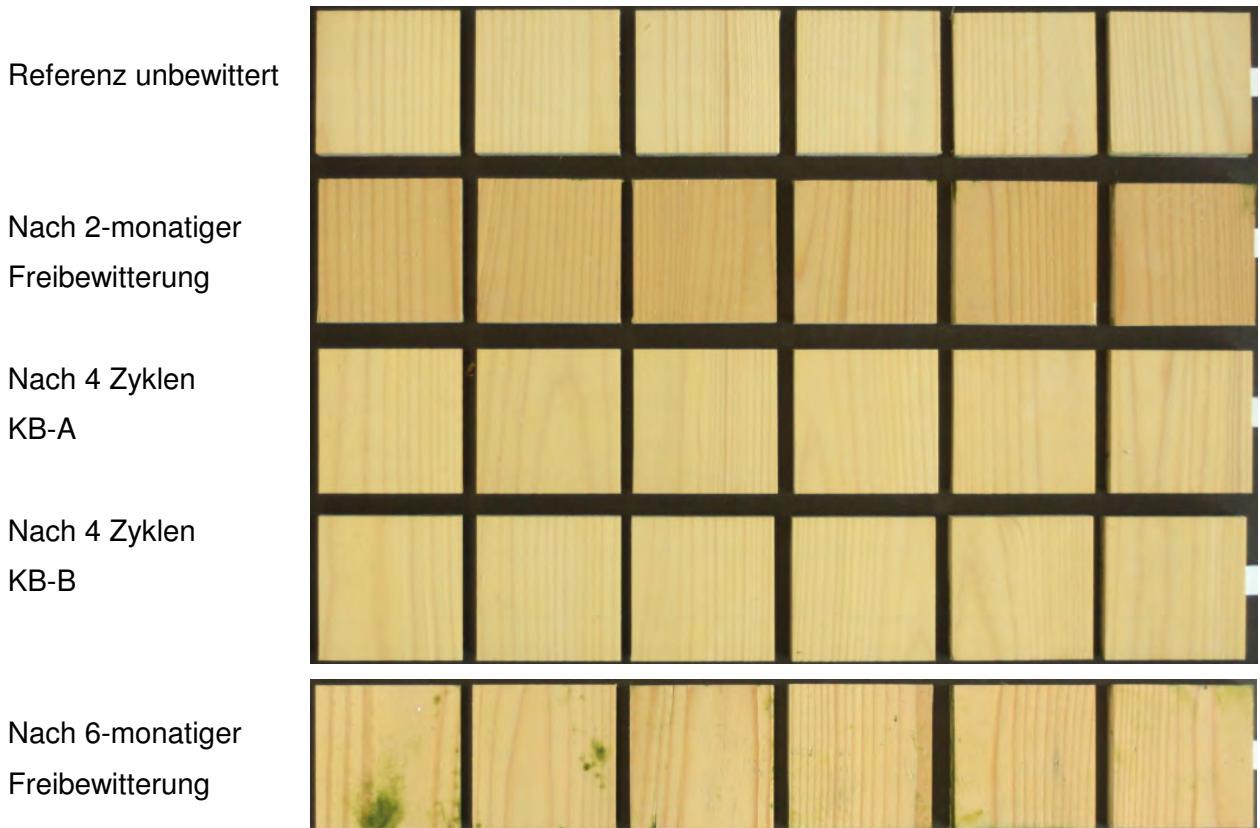


Abbildung 76 Algenbewuchs nach 12 Wochen auf der Alkyd/Acrylharzbeschichtung mit Biozid (4)

Die Alkyd/Acrylharzbeschichtung als auch die Alkydharzbeschichtung jeweils mit Biozid waren im Neuzustand und auch nach der künstlichen Bewitterung in der Lage, einem Algenbewuchs zu widerstehen (Abbildung 76 und Abbildung 77). Nach der 2-monatigen Freibewitterung war bei der Alkyd/Acrylharzbeschichtung im anschliessenden Labortest ein leichter Algenbewuchs feststellbar, der jedoch optisch noch nicht sehr auffällig war. Nach der 6-monatigen Freibewitterung dagegen waren einzelne Stellen bereits stark besiedelt (Abbildung 76 unten).

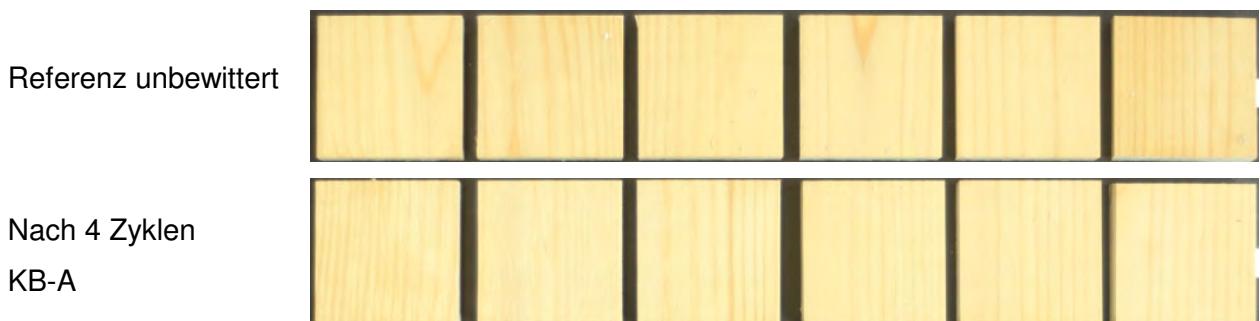


Abbildung 77 Algenbewuchs nach 12 Wochen auf der Alkydharzbeschichtung mit Biozid (5)

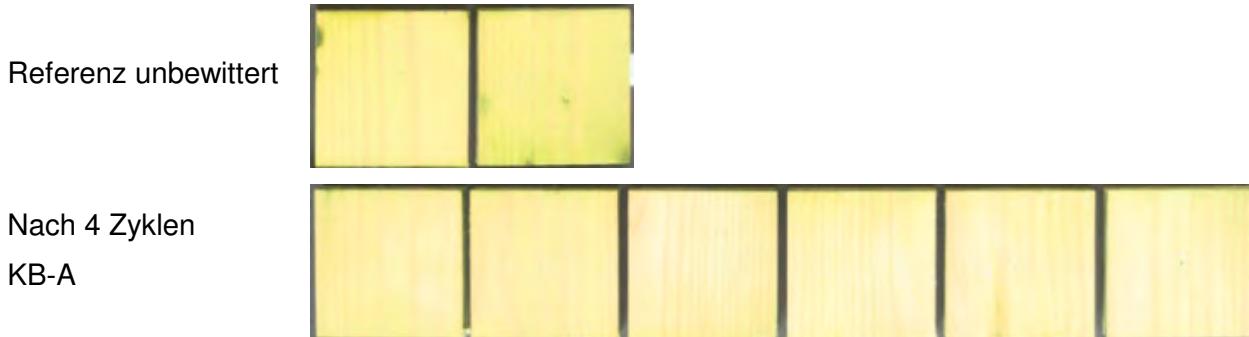


Abbildung 78 Algenbewuchs nach 12 Wochen auf Fichte

6.4.4 Verhalten der Proben in der Freibewitterung

Während der Freibewitterung wurden die Fassadenelemente regelmässig optisch begutachtet. Folgende Beobachtungen bezüglich eines Befalls mit Mikroorganismen wurden gemacht:

Nach 2 Monaten (August 2009) Freibewitterung waren noch alle Fassadenelemente befallsfrei.

Nach 6 Monaten (Dez. 2009) Freibewitterung konnte an der Öligen Alkydharzbeschichtung bereits ein auffälliger Befall festgestellt werden, der zu diesem Zeitpunkt fast ausschliesslich an den oberen Kanten der Lamellen auftrat. Die beiden Hydrophobierungen zeigten erste Verwitterungsspuren an den Kanten (Vergrauung), waren aber ansonsten, wie auch die Alkyd/Acrylbeschichtung mit herkömmlichem Biozid, optisch noch intakt.



Abbildung 79 Freibewitterungsproben nach 6 Monaten

Nach 9 Monaten (März 2010) Freibewitterung zeigte sich auch an der Hydrophobierung ohne Silber ein erster Befall durch Mikroorganismen. Dies in sehr geringem Ausmass und vornehmlich an den oberen Kanten der Lamellen. Im Überblick zeigten jedoch beide Hydrophobierungen optisch noch ein sehr homogenes Bild. Der Befall an der öligen Alkydharzbeschichtung war

fortgeschritten und war nun auch auf den Flächen, vor allem an den Ästen sichtbar. Nach wie vor einwandfrei der Alkyd/Acrylanstrich mit herkömmlichem Biozid.



Abbildung 80 Freibewitterungsproben nach 9 Monaten

Nach 1 Jahr (Juli 2010) Freibewitterung gab es einen sichtbaren Unterschied zwischen der Hydrophobierung mit Silber und ohne Silber. Während die Hydrophobierung mit Silber optisch noch intakt wirkte, waren an der Hydrophobierung ohne Silber klare Befallsspuren erkennbar. Nach einem Jahr nicht mehr akzeptabel zeigte sich die ölige Alkydharzbeschichtung, die massiven Befall aufwies, der sich durch Laufspuren von den Kanten aus über die gesamten Flächen ausbreitete. Nach wie vor einwandfrei der Alkyd/Acrylanstrich mit herkömmlichem Biozid.



Abbildung 81 Freibewitterungsproben nach 1 Jahr

Auch der Alkydharzanstrich mit IPBC war nach einem Jahr noch völlig intakt (Abbildung 82). Unbehandeltes Fichtenholz besass nach einem Jahr bereits eine gleichmässige Graufärbung durch Verwitterung und Befall.

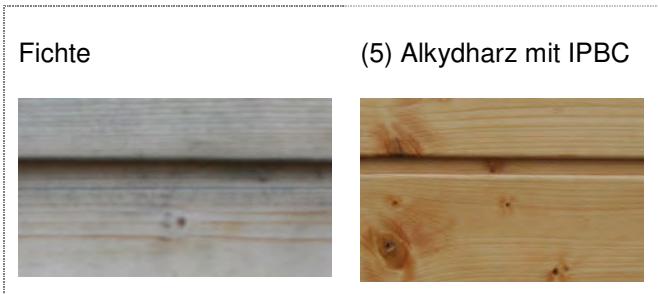


Abbildung 82 Freibewitterungsproben nach 1 Jahr (2. Charge Start Juli 2010)

Nach 2 Jahren (Juni 2011) Freibewitterung konnte kein Unterschied mehr zwischen den beiden Hydrophobierungen mit und ohne Silber festgestellt werden. Beide Beschichtungen waren in ähnlichem Masse befallen, und wirkten durch den teilweise fleckigen Befall sehr unschön. Auch die Ölige Alkydharzbeschichtung war unakzeptabel. Immer noch nahezu befallsfrei war zu diesem Zeitpunkt der Alkyd/Acrylanstrich mit herkömmlichem Biozid. Hier zeigten sich jedoch erste Verwitterungsspuren an den oberen Kanten der Lamellen.



Abbildung 83 Freibewitterungsproben nach 2 Jahren

Die beiden Hydrophobierungen sind optisch nach 2 Jahren etwa vergleichbar mit einer unbehandelten Fichtenfassade nach 1 Jahr Freibewitterung (Abbildung 84).

Während der nächsten drei Sommermonate nahm der Befall durch Mikroorganismen auf den Beschichtungen (1) bis (3) massiv zu (siehe Abbildung 85).



Abbildung 84 Freibewitterungsproben nach 2 Jahren (links und Mitte) bzw. 1 Jahr (rechts)

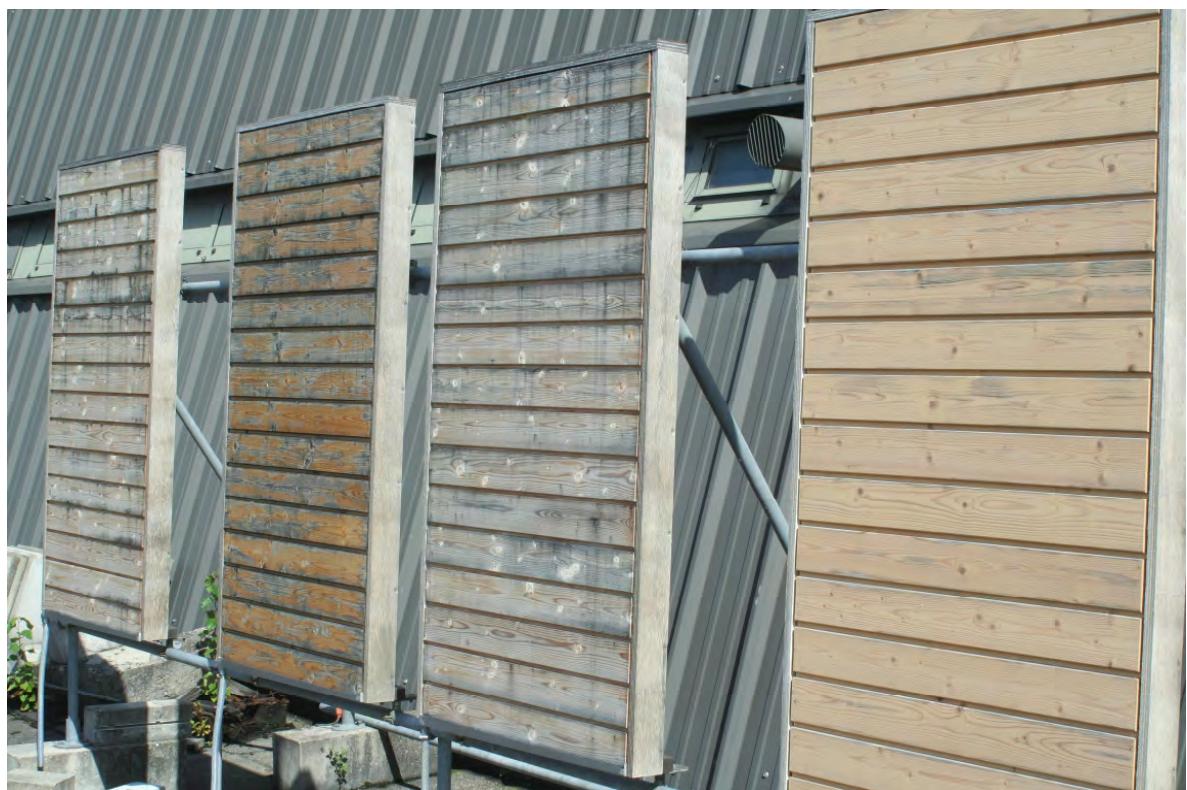


Abbildung 85 Fassadenelemente nach 27 Monaten Freibewitterung
(von links: Beschichtung (1), (3), (2) und (4))

6.5 Chemische Analytik der Ablaufwasser

Die Ablaufwasser wurden auf ihre Konzentrationen an Bioziden bzw. elementaren Bestandteilen wie Silber analysiert. Diese Werte sind in mg/l bzw. µg/l angegeben. In einem weiteren Schritt wurden diese Konzentrationen mit Hilfe der entsprechend aufgefangenen Mengen und der bewitterten Fassadenfläche auf entsprechende Gesamtmengen pro Flächeneinheit umgerechnet und dann in mg/m² bzw. µg/m² ausgewiesen.

6.5.1 Ablaufwasser aus der Freibewitterung

Die Ablaufwasser aus der Freibewitterung zeigten grosse Schwankungen bei den analysierten Mengen der Elementen bzw. Biozide. Es wurde deutlich, dass hier viele Faktoren wie die Regendauer und Regenmenge als auch die Zeitintervalle zwischen den Regenereignissen mit unterschiedlicher Licht-Strahlung, Temperatur usw. eine Rolle spielten. Auch Verschmutzungen konnten nicht ausgeschlossen werden. Trotzdem zeigten sich gewisse Trends, die in den folgenden zwei Kapiteln besprochen werden.

6.5.1.1 Anorganische Bestandteile; Nano-Silber

Die Ablaufwasser der beiden Hydrophobierungen sowie der ölichen Alkydharzbeschichtung aus der Freibewitterung als auch aus der künstlichen Bewitterung wurden auf anorganische Bestandteile analysiert.

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Freibewitterung im Überblick dargestellt.

Tabelle 19 Mengen im Ablaufwasser der Freibewitterung in µg/l

Probenahme	(1) Hydrophobierung mit Silber		(2) Hydrophobierung ohne Silber		(3) Öliges Alkydharz mit Silber				
	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ca	Co	Zr
11.06.2009	21.08	806	0.15	905	0.05	43	1510	25.98	1.45
16.06.2009	3.47	993	0.04	1257	0.07	158	3037	70.48	0.70
20.06.2009	8.71	670	0.02	928	0.03	62	1468	46.13	1.11
24.06.2009	0.46	327	0.02	391	0.05	41	1885	17.66	1.58
28.06.2009	0.98	595	<LOD	577	0.06	200	2144	28.89	0.45
08.07.2009	3.96	1105	<LOD	1482	0.21	748	10200	44.60	0.64
17.07.2009	2.39	1137	0.02	1268	0.06	460	2479	16.30	0.21
20.07.2009	2.27	917	<LOD	948	<LOD	36	1265	45.13	0.24
28.07.2009	0.96	431	<LOD	440	<LOD	81	1823	28.44	0.26
03.08.2009	0.50	551	<LOD	510	<LOD	170	2377	46.34	0.28
04.08.2009	0.47	309	<LOD	302	0.34	194	1078	18.87	0.22
10.08.2009	7.17	523	0.04	459	<LOD	223	1382	22.06	0.21
23.08.2009	2.77	2426	0.11	1161	0.08	2693	2917	11.27	0.27
04.09.2009	1.75	956	0.08	777	<LOD	243	5521	105.50	0.85
08.09.2009	1.14	456	<LOD	292	0.03	293	1166	20.53	0.27
12.10.2009	1.12	567	0.08	491	0.86	211	3634	0.43	0.62
26.10.2009	0.44	367	0.07	283	0.22	147	1422	14.26	0.25
03.11.2009	1.24	1214	0.09	1049	0.07	86	1684	39.23	0.51
05.11.2009	0.56	330	0.11	354	0.13	71	1158	32.41	0.45
17.11.2009	0.35	264	0.07	347	0.11	138	2624	52.70	0.42
25.11.2009	0.48	496	0.08	449	NA	66	1182	NA	NA
02.12.2009	0.33	290	0.19	488	0.09	95	1520	23.40	0.41
09.12.2009	0.70	442	0.15	345	0.37	129	1290	19.06	0.26
04.01.2010	0.55	269	NA	212	0.19	106	1558	9.18	0.37
04.02.2010	NA	469	0.18	732	0.10	60	1322	13.80	0.27
09.02.2010	0.48	527	0.12	407	0.08	123	1622	9.04	0.25
19.03.2010	NA	NA	<LOD	384	<LOD	191	2662	11.00	0.10
22.03.2010	0.8	679	<LOD	625	<LOD	435	3533	36.00	0.50
29.03.2010	1.0	710	<LOD	783	<LOD	228	1246	11.00	<LOD
16.04.2010	0.4	323	<LOD	319	<LOD	222	1773	14.00	0.00
04.05.2010	0.7	469	<LOD	446	<LOD	256	5879	70.00	0.60
19.05.2010	1.0	811	<LOD	603	<LOD	141	1415	17.00	0.00

Bemerkung: Aufgefangene Wassermengen siehe Tabelle 11

*LOD (limit of detection) Ag: 0.05

Aus in Tabelle 19 aufgeführten elementaren Mengen im Ablaufwasser und den jeweils aufgefangenen Wassermengen ergeben sich die gesamthaft gefundenen Emissionen im Ablaufwasser. Diese sind kumulativ in Abbildung 86 bis Abbildung 88 dargestellt.

Es wurden vor allem grössere Mengen an Silizium gefunden, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich dabei teilweise auch um Verschmutzungen handelt.

Die Mengen an Silber bzw. Zirkonium (als Referenz beim ölichen Alkydharz) im Ablaufwasser waren relativ gering.

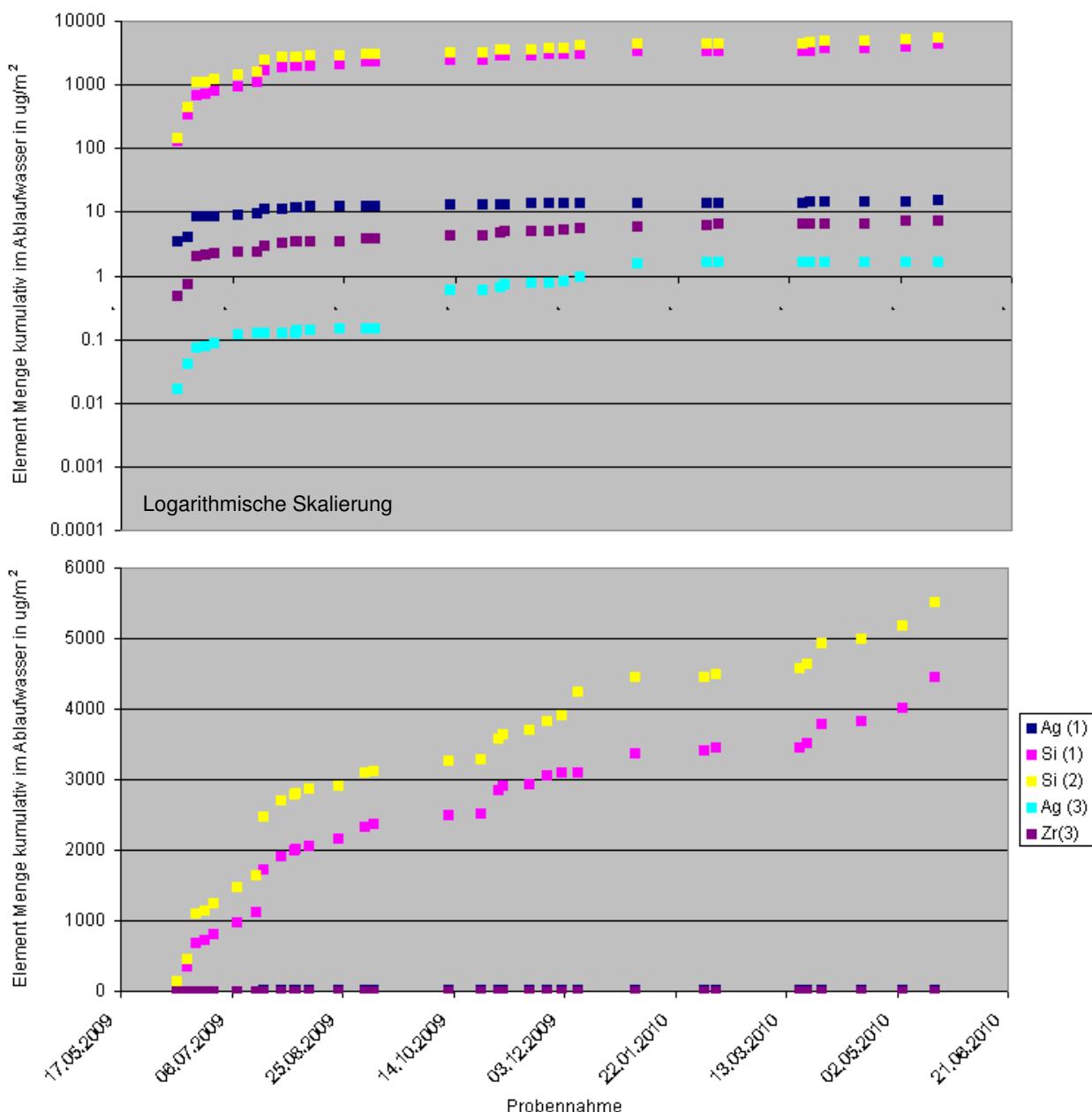


Abbildung 86 Gesamtmengen elementar im Ablaufwasser der Freibewitterung in μg pro m^2 Fassadenfläche (obere Darstellung mit logarithmischer y-Achse)
 (1) Hydrophobierung mit Silber, (2) Hydrophobierung ohne Silber, (3) Öliges Alkydharz mit Silber

Die beiden Hydrophobierungen zeigten ein ähnliches Verhalten. Vor allem am Anfang der Bewitterung (ca. in den ersten zwei Monaten) fanden sich höhere Konzentrationen an Silber und Silizium im Ablaufwasser (vgl. dazu Abbildung 86 und Abbildung 87). Danach waren die Konzentrationen im Abwasser relativ konstant.

Beim ölichen Alkydharz mit Silber (3) waren in den ersten drei Monaten wenige Emissionen im Ablaufwasser. Erst danach war ein Anstieg der Konzentrationen zu verzeichnen, was in

Abbildung 88 deutlich sichtbar ist. Dieser Zeitraum deckt sich relativ gut mit der starken optischen Veränderung des Anstriches durch Verwitterung.

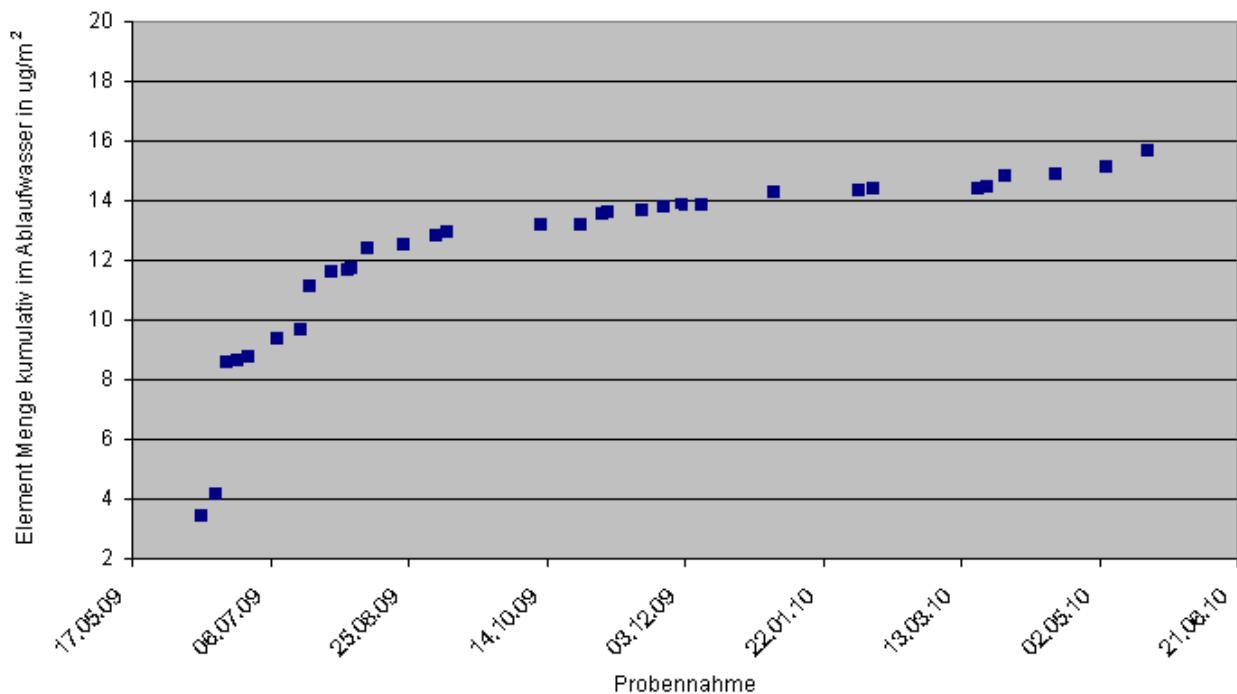


Abbildung 87 Gesamtmengen Silber im Ablaufwasser der Freibewitterung in μg pro m^2 Fassadenfläche; Hydrophobierung mit Silber (1)

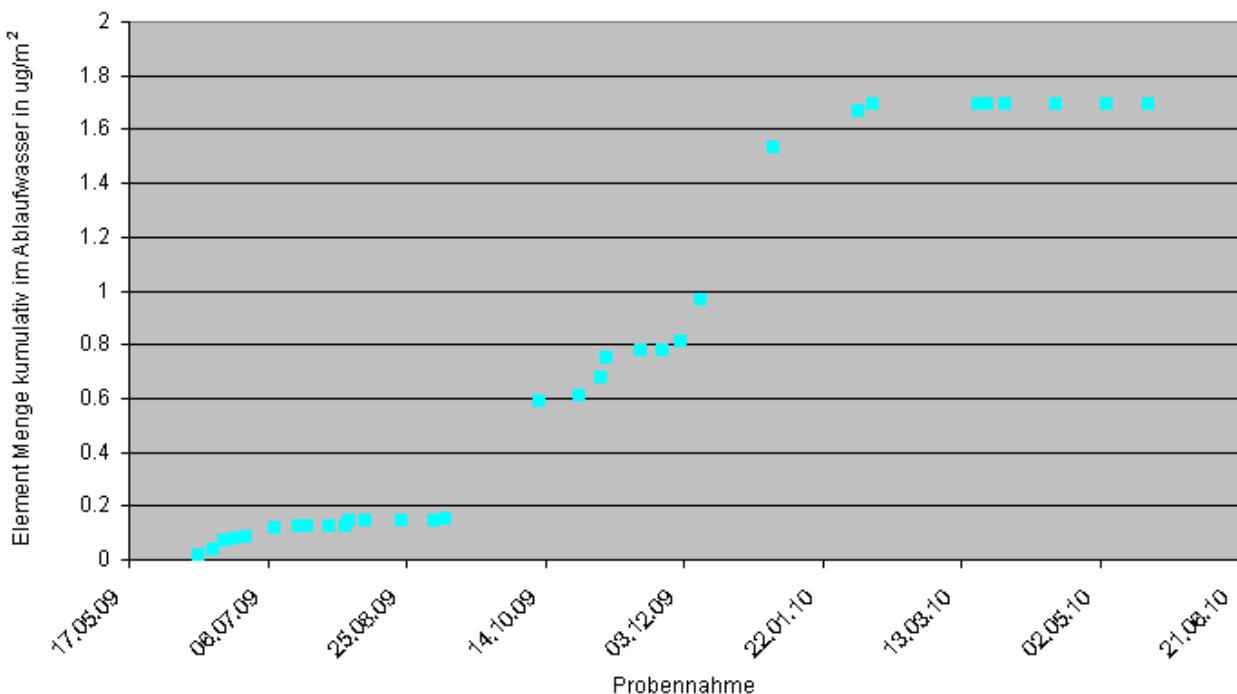


Abbildung 88 Gesamtmengen Silber im Ablaufwasser der Freibewitterung in μg pro m^2 Fassadenfläche; Öliges Alkydharz mit Silber (3)

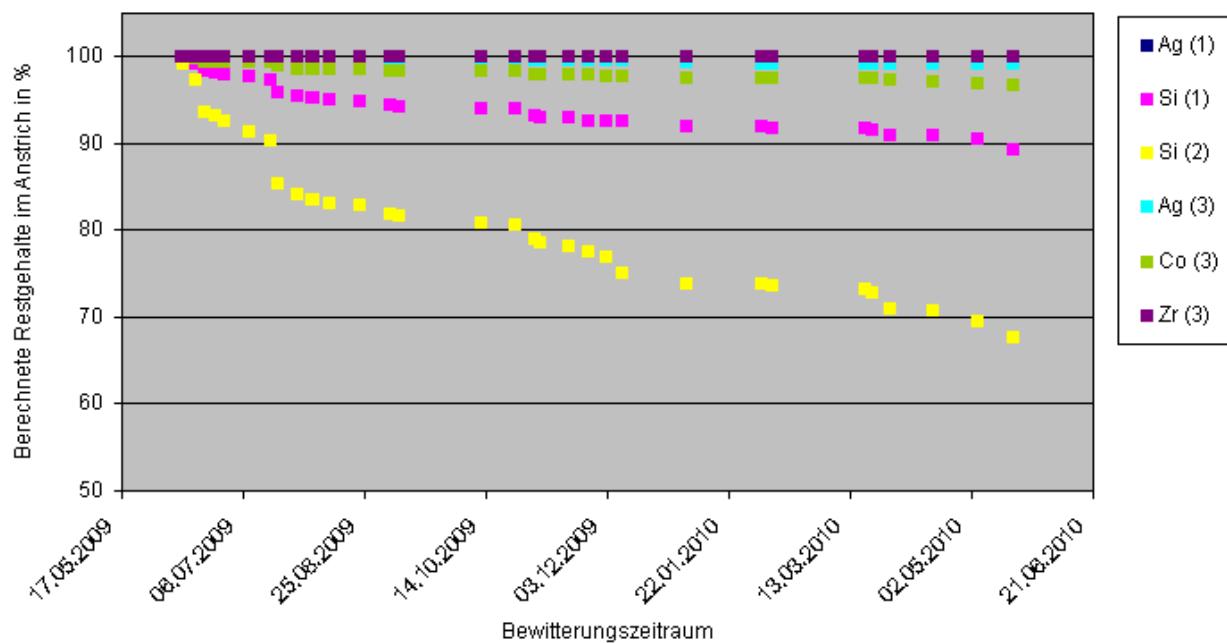


Abbildung 89 Theoretische Restgehalte im Anstrich; berechnet anhand der Mengen im Ablaufwasser

Bezieht man die Gesamtemission elementar auf die Ausgangsmengen im Anstrich, ergeben sich die in Tabelle 20 dargestellten prozentualen Verluste.

Tabelle 20 Aufgebrachte Mengen und Mengen im Ablaufwasser kumulativ nach einem Jahr

	(1) Hydrophobierung mit Silber		(3) Öliges Alkydharz mit Silber			
	Ag in µg/m²	Si in mg/m²	Si in mg/m²	Ag in µg/m²	Co in mg/m²	Zr in mg/m²
Beschichtung*	4700.48	42.26	17.07	242.00	19.16	27.42
Kumulativ im Ablaufwasser	15.73	4.47	5.52	1.70	0.61	0.007
Verluste	0.33 %	10.6 %	32.3 %	0.7 %	3.2 %	0.03 %

* Berechnung aus Auftragsmengen (Kap. 4.2) und elementaren Mengen im Anstrich (Tabelle 12)

Beim ölichen Alkydharz (3) sind Verluste bis 3 Prozent im Ablaufwasser nachweisbar. Dies deutet auf eine generelle Abwitterung des Anstrichs in dieser Größenordnung hin (vgl. Abbildung 89 und Tabelle 20). Diese Größenordnung scheint realistisch, da auch bei den Schichtdickenmessungen kein wesentlicher Abtrag der Beschichtung durch die Bewitterung festgestellt wer-

den konnte. Auch die analysierten Restgehalte an Silber in der Beschichtung (Abbildung 91) stützen diese Annahme.

Bei den beiden Hydrophobierungen wurden relativ grosse Mengen an Silizium im Ablaufwasser gefunden, welche Verlusten von etwa 10 bzw. 32 Prozent entsprechen. Hier gibt es eine signifikante Differenz zum errechneten Verlust von Silber mit weniger als 1 Prozent. Mikroskopische Untersuchungen und Restgehaltbestimmungen im Holz sollten klären, wie viel Silber tatsächlich nach der Bewitterung noch in der Beschichtung zu finden ist.

Die mikroskopischen Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde JOEL zeigen (Abbildung 90), dass die Hydrophobierung bereits nach 2 Monaten Freibewitterung grösstenteils nicht mehr vorhanden ist. Dies bestätigt eher die Größenordnung der Verluste, welche aufgrund der Si-Emissionen berechnet wurde.

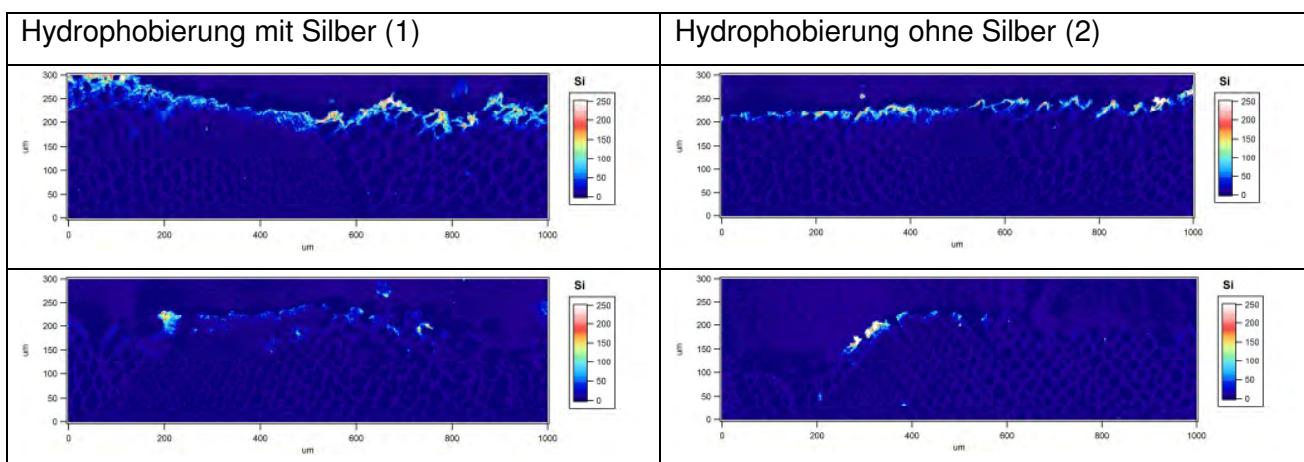


Abbildung 90 Elementmapping (Silizium) an unbewitterten (oben) und 2 Monate bewitterten (unten) Proben

Die Ergebnisse der Restgehaltbestimmungen an den oberen Holzschichten von Referenzproben als auch bewitterten Proben der Hydrophobierung (1) und des ölichen Alkydharzes (3) sind in Abbildung 91 dargestellt.

Die theoretisch errechnete Auftragsmenge an Silber ($4700 \mu\text{g}/\text{m}^2$) der Hydrophobierung (1) deckt sich relativ gut mit dem analysierten Silber Gehalt der Referenzprobe ($4123 \mu\text{g}/\text{m}^2$).

Nach einem Jahr Freibewitterung wurden in den mit der Hydrophobierung (1) behandelten Proben noch ca. $\frac{2}{3}$ der Ausgangsmengen an Silber (Referenz) analysiert. Diese Größenordnung deckt sich relativ gut mit den Emissionsdaten von Silizium und scheint somit die Annahme zu bestätigen, dass Silber komplett mit der Beschichtung abgewittert wird. Allerdings konnte nicht abschliessend geklärt werden, warum nur so wenig Silber im Ablaufwasser gefunden wurde. Dieses Thema wird nochmals in Kapitel 6.6.1 diskutiert.

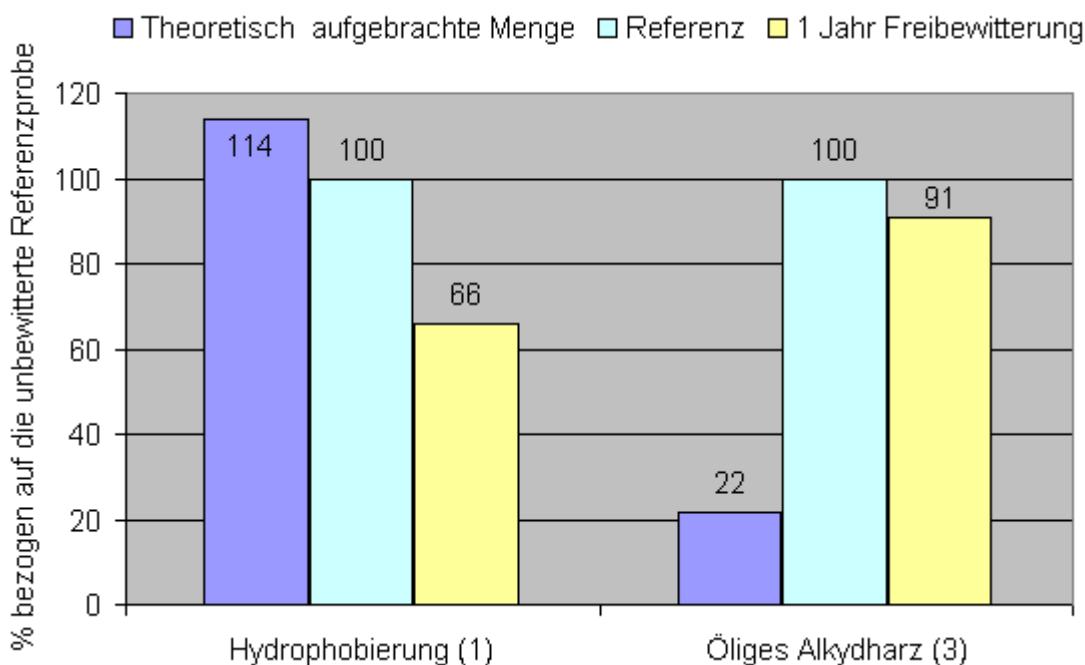


Abbildung 91 Gehalte an Silber in Referenzproben, sowie in Proben nach 1 Jahr Freibewitterung

Ein Vergleich der Silbergehalte in der Referenzprobe des ölichen Alkydharzes (3) mit denen, die aufgrund der Analysen der flüssigen Anstriche als theoretische Ausgangsmengen berechnet wurden (siehe Tabelle 20), zeigt eine starke Diskrepanz auf. Theoretisch sollten etwa $242 \mu\text{g}/\text{m}^2$ Silber mit der Beschichtung aufgetragen worden sein. In der Referenzprobe wurde jedoch etwa das 4.6-fache der theoretisch erwarteten Menge an Silber analysiert. Ein entsprechender Größenunterschied könnte durch eine nicht homogene Verteilung des Silbers im Anstrich zustande gekommen sein.

Der Vergleich der Silber Restgehalte in der Referenzprobe und der Probe aus der Freibewitterung zeigt jedoch, dass es während der einjährigen Freibewitterung kaum zu einem Verlust an Silber gekommen ist. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit geringen Emissionsdaten im Ablaufwasser.

6.5.1.2 Organische Biozide

Während einem Jahr wurde die Alkyd/Acrylharzbeschichtung mit Biozid (4) natürlich bewittert und die Mengen an IPBC und Propiconazol im aufgefangenen Ablaufwasser quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21 Mengen an Biozid im Ablaufwasser der Alkyd/Acrylharzbeschichtung (4) während der Freibewitterung in mg/l

Probenahme	Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4) Biozid in mg/l		Ablaufwassermenge in ml*
	IPBC	Propiconazol	
11.06.2009	3.267	4.731	281.8
16.06.2009	3.161	6.354	267.1
20.06.2009	2.565	4.601	993.8
24.06.2009	0.156	0.931	90.3
28.06.2009	0.045	1.951	127.9
08.07.2009	0.000	0.616	127.7
17.07.2009	0.031	1.067	115.0
20.07.2009	0.001	2.420	619.8
28.07.2009	0.283	2.552	1000.7
03.08.2009	0.069	2.013	113.4
04.08.2009	0.010	0.693	40.3
10.08.2009	0.006	1.179	79.2
23.08.2009	0.005	0.606	39.4
04.09.2009	0.058	3.215	272.9
08.09.2009	0.000	1.140	62.0
12.10.2009	Nicht analysiert	Nicht analysiert	254.2
26.10.2009	Nicht analysiert	Nicht analysiert	62.9
03.11.2009	0.295	3.004	631.2
05.11.2009	0.061	1.702	206.5
17.11.2009	0.000	0.698	124.1
25.11.2009	0.370	4.675	567.0
02.12.2009	0.060	2.074	270.5
09.12.2009	0.069	1.973	1022.1
04.01.2010	0.001	2.596	880.5
04.02.2010	0.027	0.656	292.9
09.02.2010	0.000	1.736	227.5
19.03.2010	0.001	0.517	180.0
22.03.2010	0.001	2.838	174.4
29.03.2010	0.001	1.869	1700.0
16.04.2010	0.000	0.615	147.0
04.05.2010	Nicht analysiert	Nicht analysiert	402.4
19.05.2010	0.000	1.803	714.2
31.05.2010	0.008	1.617	995.0

Bemerkung: * bezogen auf ein Fassadenelement mit einer Fläche von 1.08 m²

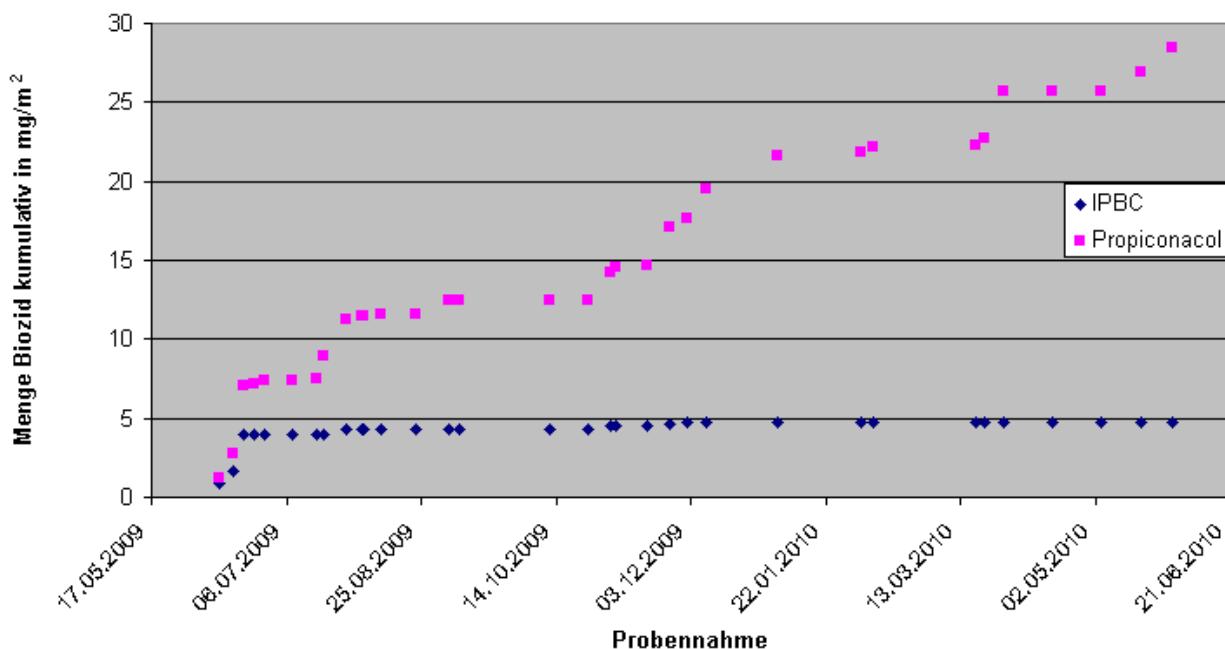


Abbildung 92 Gesamtmengen an Biozid im Ablaufwasser der Freibewitterung in mg pro m² Fassadenfläche, Alkyd/Acrylharz (4)

Aus den in Tabelle 21 angegebenen Konzentrationen und Ablaufwassermengen lassen die gesamthaft analysierten Biozidmengen im Ablaufwasser ermitteln. Die dargestellten Mengen in Abbildung 92 beziehen sich auf einen m² Fassadenfläche. Es wird deutlich, dass IPBC, welches sich in der Lasur befindet, vor allem während den ersten drei Regenereignissen im Ablaufwasser zu finden ist. Später ist kaum noch IPBC detektierbar. Anders beim Propiconazol aus der Grundierung, welches mehr oder weniger konstant über das gesamte Jahr im Ablaufwasser gefunden wurde.

Die im Ablaufwasser gefundenen Mengen an Biozid entsprechen lediglich jeweils ca. 1% der auf die Fassade aufgebrachten Mengen an Bioziden (Tabelle 22).

Tabelle 22 Aufgebrachte Mengen an Biozid und Mengen an Biozid im Ablaufwasser kumulativ nach einem Jahr, Alkyd/Acrylharz (4)

	IPBC in mg/m ²	Propiconazol in mg/m ²
Grundierung	0.00	2922.96
Lasur	416.52	30.08
Kumulativ im Ablaufwasser	4.78	28.43
Verluste	1.15 %	0.96 %

Die geringen Mengen an Biozid im Ablaufwasser bewogen uns auch hier zu weiteren Untersuchungen. An Referenzproben als auch an bewitterten Fassadenabschnitten wurden die Restgehalte an IPBC und Propiconazol an der Oberfläche und den oberen Holzschichten bestimmt.

Dazu wurden mit einem Mikrotom die oberen Schichten der Proben abgetragen, und zweimal im Ultraschallbad mit Methanol extrahiert. Anschliessend wurde der Gehalt an Bioziden analysiert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 93 dargestellt. Als Ausgangswerte dienen jeweils die analysierten Biozidmengen in den unbewitterten Referenzproben.

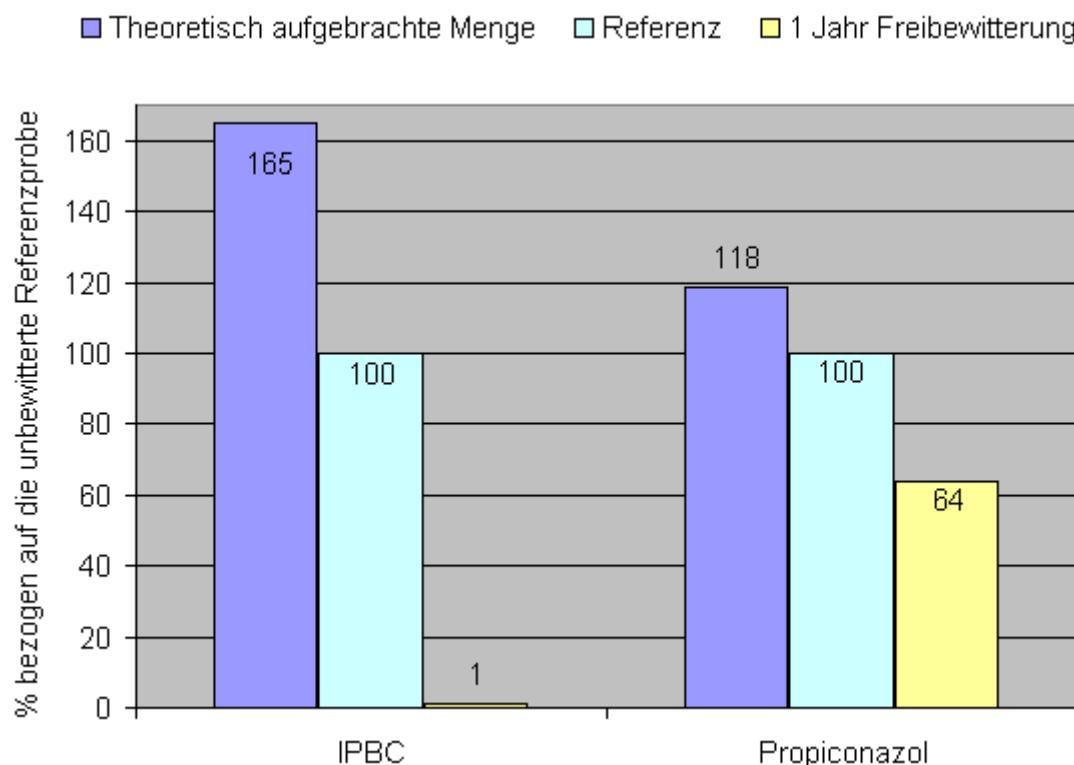


Abbildung 93 Gehalte an IPBC und Propiconazol an unbewitterten und bewitterten (1 Jahr) Proben, Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)

An den Referenzproben konnten für IPBC nur ca. 61% der theoretisch aufgetragenen Biozidmenge wiedergefunden werden. Für Propiconazol lag dieser Wert mit 85% höher.

An den Proben, welche bereits 1 Jahr natürlich bewittert wurden, konnte praktisch kein IPBC mehr nachgewiesen werden. Das heisst, dass während der einjährigen Freibewitterung annähernd der gesamte Anteil an IPBC abgebaut oder aus der Beschichtung an die Umgebung abgegeben wurde. Dass grössere Mengen an IPBC aus der Lasur durch die Grundierung ins Holz diffundierten, ist unwahrscheinlich.

IPBC baut sich im Wasser unter natürlichen Bedingungen mit UV-Bestrahlung relativ schnell zu PBC ab. Dieser Prozess kann eventuell bereits in der Beschichtung, direkt auf der Fassadenoberfläche, als auch später im Ablaufwasser stattfinden. Man kann aufgrund der Messergebnisse davon ausgehen, dass selbst bei höheren Auswaschraten nur geringe Mengen an IPBC in

den natürlichen Wasserkreislauf gelangen, und diese dort ebenfalls rasch zu wesentlich weniger toxischen Verbindungen wie PBC abgebaut werden. Diese Annahmen decken sich sehr gut mit anderen Forschungsarbeiten wie zum Beispiel (Anonymous 1994) und (Szenasy 1999).

Propiconazol, welches beim untersuchten Beschichtungsaufbau vor allem in der Grundierung eingesetzt wurde, ist noch zu einem grossen Teil in der Beschichtung bzw. in den oberen Holzschichten vorhanden. Bei den bewitterten Proben wurden im Vergleich zu den Referenzproben im Durchschnitt noch ca. 64% Propiconazol gefunden. Da Propiconazol im Gegensatz zu IPBC wesentlich stabiler ist, bleibt jedoch die Frage offen, wieso nur etwa 1% im Ablaufwasser wiedergefunden wurde. Dass ein grösserer Teil des Propiconazols in tiefere Holzschichten ($> 400 \mu\text{m}$) diffundiert ist und somit bei der Restgehaltanalytik nicht erfasst worden wäre, kann aufgrund weiterer Untersuchungen weitgehend ausgeschlossen werden. Ein Elementmapping (Chlor) mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde JOEL zeigt deutlich die durchschnittliche Eindringtiefe des Wirkstoffes Propiconazol von weniger als 200 μm in das Holz, sowohl vor als auch nach der Freibewitterung (Abbildung 94).

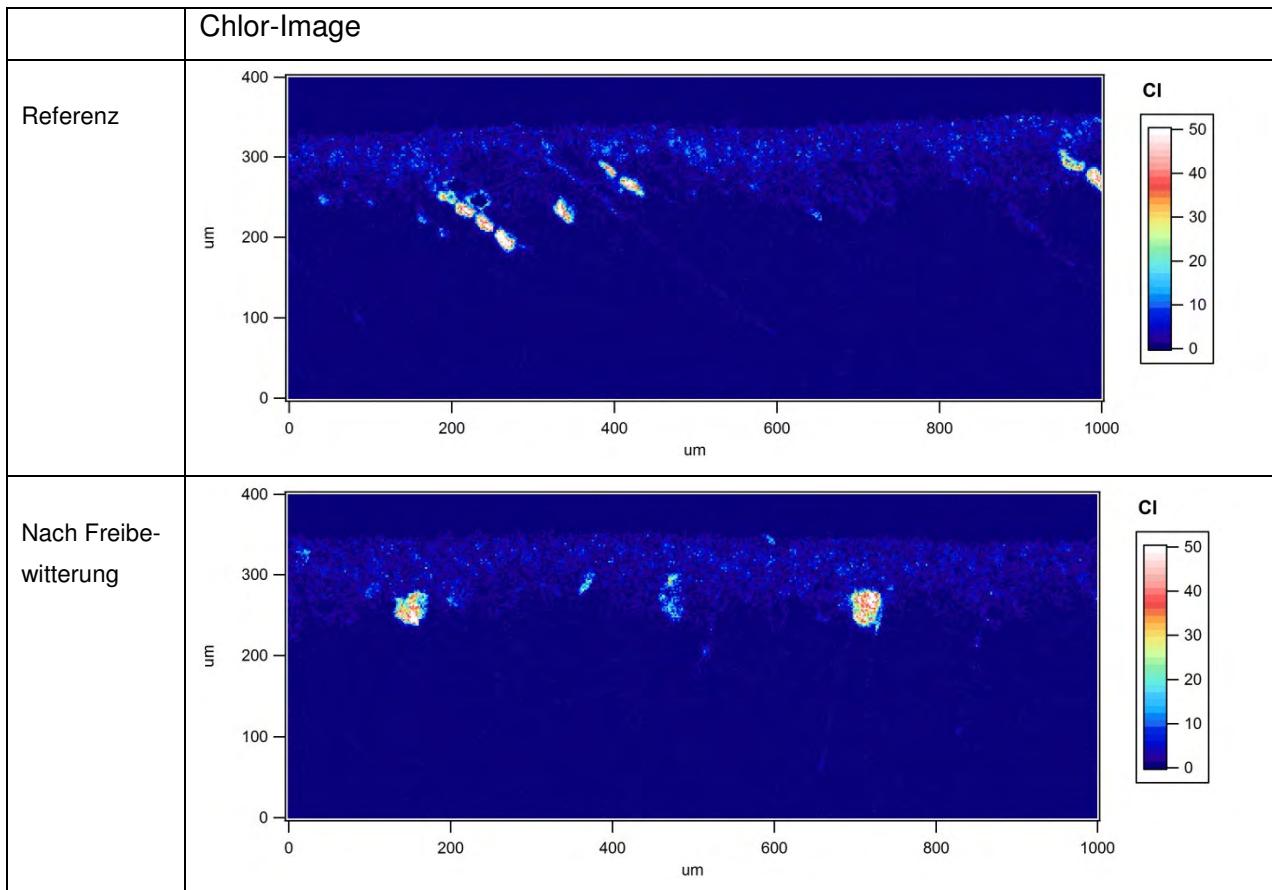


Abbildung 94 Elementmapping (Chlor) an unbewitterten und bewitterten (1 Jahr) Proben, Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)

Die Messungen in diesem Projekt haben gezeigt, dass die untersuchten Biozide (IPBC und Proiconazol) im Ablaufwasser kaum nachweisbar sind, und die Ergebnisse nicht den tatsächlichen Verlust der Biozide aus der Beschichtung widerspiegeln.

6.5.2 Ablaufwasser aus der künstlichen Bewitterung

6.5.2.1 Anorganische Bestandteile; Nano-Silber

Während einem Monat (113 Zyklen) wurden Fassadenelemente mit den Hydrophobierungen (1) und (2) sowie der ölichen Alkydharzbeschichtung (3) künstlich bewittert und die Mengen an Silber im aufgefangenen Ablaufwasser quantifiziert. Die entsprechenden Wassermengen sind separat in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23 Ablaufwassermengen* während der künstlichen Bewitterung in Liter

	KB-A			KB-B		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Z1_1	2.30	2.38	2.26	2.25	2.20	2.25
Z1_2	0.29	0.28	0.29	0.29	0.29	0.29
Z1_3	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
Z1_4	0.29	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29
Z1_5	0.29	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29
Z1_S	30.30	37.53	39.70	19.40	48.90	36.10
Z5_1	2.26	2.64	2.53	2.11	2.18	2.24
Z5_S	17.26	35.03	35.36	14.70	37.20	37.40
Z29_1	2.48	2.58	2.40	2.47	2.24	2.22
Z29_S	40.00**	43.63	40.00**	20.10	22.80	43.20
Z113_1	2.20	2.79	2.19	2.33	2.17	2.28
Z113_S	48.93	41.73	45.71	48.10	50.30	42.30

Bemerkung: * bezogen auf ein Fassadenelement mit einer Fläche von 1.33 m²

** konnte nicht gemessen werden und wird daher mit 40 l angenommen

Die analysierten Mengen an Silber und einigen anderen Elementen im Ablaufwasser der künstlichen Bewitterung sind für die Variante mit Lichtstrahlung in Tabelle 24 und für die Variante ohne Lichtstrahlung in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 24 Mengen im Ablaufwasser der künstlichen Bewitterung mit Licht-Strahlung (KB-A) in µg/l

KB-A	Hydrophobierung mit Silber (1) elementar in µg/l		Hydrophobierung ohne Silber (2) elementar in µg/l		Öliges Alkydharz mit Silber (3) elementar in µg/l					
	Probenahme	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ca	Co	Zr
Z1_1		3.91	3066	<LOD	3245	0.11	5695	88470	1.71	0.23
Z1_2		2.91	3008	<LOD	3186	0.08	3230	85980	0.93	0.23
Z1_3		1.26	2912	<LOD	3040	0.07	3456	85650	0.33	0.19
Z1_4		0.98	2882	<LOD	2965	0.05	2979	85730	0.31	0.23
Z1_5		0.75	2745	<LOD	2941	0.05	3159	85450	0.22	0.19
Z1_S		1.23	2813	<LOD	2959	0.06	2848	85720	0.40	0.20
Z5_1		0.41	3026	<LOD	3022	0.06	3123	90020	2.05	0.20
Z5_S		0.21	2940	<LOD	2942	0.06	2944	87460	0.38	0.15
Z29_1		0.21	2906	<LOD	3072	0.06	2951	89470	0.33	0.19
Z29_S		0.31	2824	<LOD	2959	0.05	2941	87600	7.76	0.24
Z113_1		0.20	2930	<LOD	2803	<LOD	2943	109049	0.62	0.17
Z113_S		0.13	2899	<LOD	2670	<LOD	2899	105154	0.41	0.17

Bemerkung: Aufgefangene Wassermengen siehe Tabelle 23

*LOD Ag: 0.05

Tabelle 25 Mengen im Ablaufwasser der künstlichen Bewitterung ohne Licht-Strahlung (KB-B) in µg/l

KB-B	Hydrophobierung mit Silber (1) elementar in µg/l		Hydrophobierung ohne Silber (2) elementar in µg/l		Öliges Alkydharz mit Silber (3) elementar in µg/l					
	Probenahme	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ca	Co	Zr
Z1_1		0.85	2799	<LOD	3130	<LOD	2912	75150	5.31	<LOD
Z1_2		0.76	3009	<LOD	3140	<LOD	2900	71300	1.29	<LOD
Z1_3		0.46	2970	<LOD	3300	<LOD	2873	67960	0.58	<LOD
Z1_4		0.48	2902	<LOD	3360	<LOD	2895	69390	0.43	<LOD
Z1_5		0.37	2972	<LOD	3260	<LOD	2933	68350	0.33	<LOD
Z1_S		0.38	2969	<LOD	3430	0.12	2969	68660	0.03	<LOD
Z5_1		n.a.	n.a.	<LOD	3370	<LOD	2991	69160	1.11	<LOD
Z5_S		0.09	3560	<LOD	3300	<LOD	2897	66320	0.22	<LOD
Z29_1		0.06	3020	<LOD	3330	<LOD	3023	68350	0.50	<LOD
Z29_S		<LOD	2977	<LOD	3180	<LOD	2708	64340	0.32	<LOD
Z113_1		<LOD	3140	<LOD	3320	<LOD	3120	79320	<LOD	<LOD
Z113_S		<LOD	3090	<LOD	3160	<LOD	3210	81060	<LOD	<LOD

Bemerkung: Aufgefangene Wassermengen siehe Tabelle 23

*LOD Ag: 0.05; LOD Zr: 5.0

n.a. nicht analysiert

Die gemessenen Siliziumgehalte im Ablaufwasser der künstlichen Bewitterung sind bei allen Varianten vergleichbar hoch. Analysen des Leitungswassers haben ergeben, dass diese hohen Werte der Konzentration im Leitungswasser (3.3 mg/l) entsprechen. Die Si-Werte können somit für die weiteren Diskussionen nicht verwendet werden.

Betrachtet man den ersten Bewitterungszyklus, so kann man den in Abbildung 95 dargestellten Konzentrationsverlauf beobachten. Am Anfang der Berechnung sind die höchsten Konzentrationen an Silber im Ablaufwasser zu verzeichnen. Diese nehmen im Verlauf der 30-minütigen Berechnungszeit kontinuierlich ab. Bei der Bewitterung mit Lichtstrahlung (KB-A) sind generell höhere Emissionswerte gemessen worden, als bei der Bewitterung ohne Lichtstrahlung (KB-B) (vgl. auch Tabelle 24 und Tabelle 25). Die Konzentrationen sind aufgrund der grösseren Wassermengen erwartungsgemäss geringer als bei der Freibewitterung (vgl. Kap. 6.5.1.1).

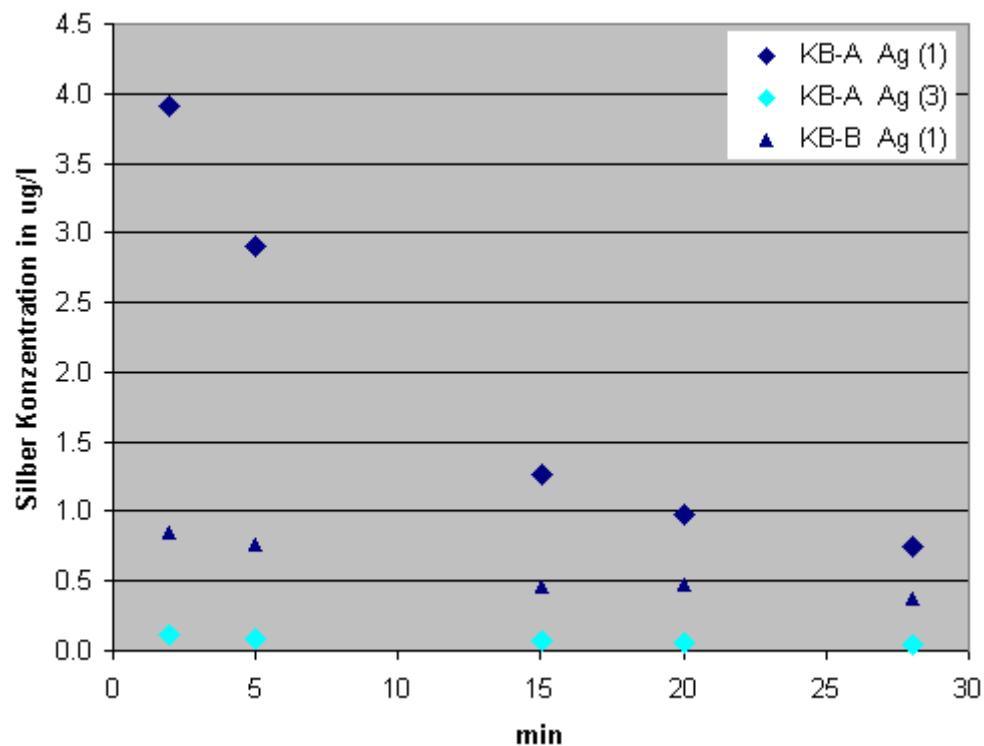


Abbildung 95 Verlauf der Silberkonzentration im Ablaufwasser des 1. Bewitterungszyklus

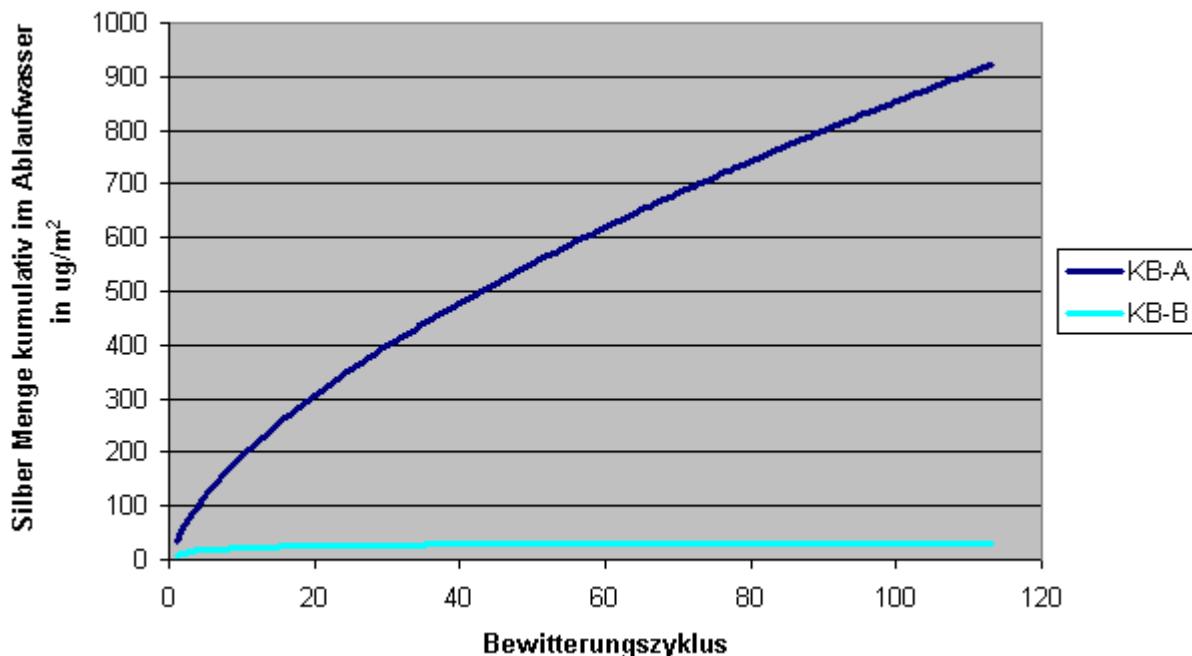


Abbildung 96 Gesamtmengen Silber im Ablaufwasser der künstlichen Bewitterung in $\mu\text{g pro m}^2$ Fassadenfläche; Hydrophobierung mit Silber (1)
Trend errechnet aus Messwerten Tabelle 24 und Tabelle 25

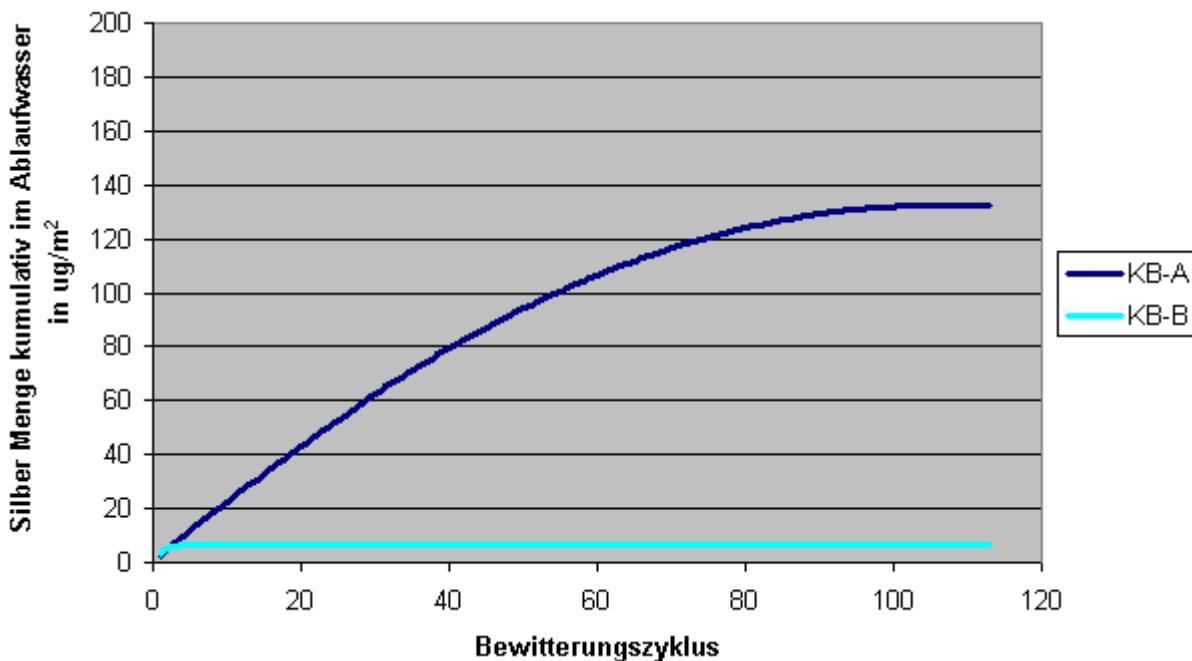


Abbildung 97 Gesamtmengen Silber im Ablaufwasser der künstlichen Bewitterung in $\mu\text{g pro m}^2$ Fassadenfläche; Öliges Alkydharz mit Silber (3)
Trend errechnet aus Messwerten Tabelle 24 und Tabelle 25

Auch über die gesamten 113 Bewitterungszyklen gesehen, wurde in den Ablaufwassern der Bewitterung mit Lichtstrahlung (KB-A) wesentlich mehr Silber gefunden, als während der Bewitterung ohne Lichtstrahlung (KB-B). Vergleiche Abbildung 96 und Abbildung 97.

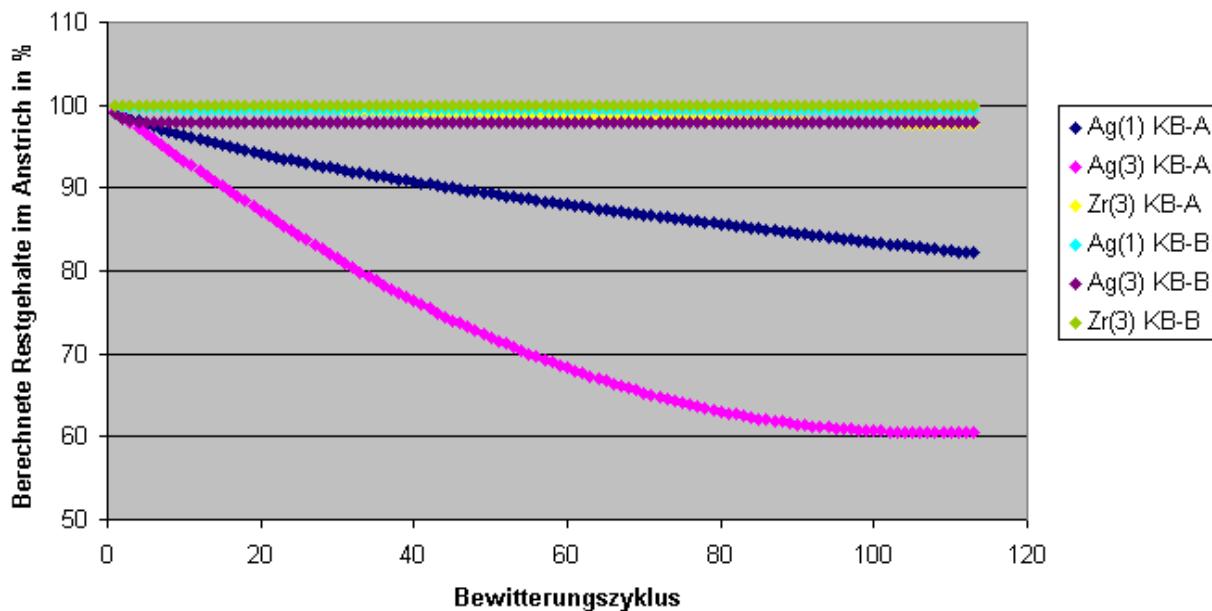


Abbildung 98 Theoretische Restgehalte im Anstrich; berechnet anhand der Mengen im Ablaufwasser

Tabelle 26 Aufgebrachte Mengen und Mengen im Ablaufwasser kumulativ nach der künstlichen Bewitterung KB-A und KB-B

	(1) Hydrophobierung mit Silber		(3) Öliges Alkydharz mit Silber		
	Ag in µg/m²	Si in mg/m²	Ag in µg/m²	Co in mg/m²	Zr in mg/m²
Beschichtung*	5158.03	46.37	335.65	26.57	38.03
KB-A					
Kumulativ im Ablaufwasser	921.21	377.55**	132.44	17.71	0.90
Verluste	17.9 %	>100 %	39.5 %	66.7 %	2.4 %
KB-B					
Kumulativ im Ablaufwasser	30.86		6.71	0.65	0.0
Verluste	0.6 %	>100 %	2.0 %	2.4 %	0 %

* Berechnung aus Auftragsmengen (Kap. 4.2) und elementaren Mengen im Anstrich (Tabelle 12)

** Verschmutzung inklusive

Für beide Beschichtungen (1 und 3) wurden in den Ablaufwassern der künstlichen Bewitterung mit Lichtstrahlung (KB-A) wesentlich höhere Silbermengen analysiert als nach der künstlichen Bewitterung ohne Lichtstrahlung (KB-B) (vgl. Tabelle 26).

Die ermittelten Verluste an Silber (Beschichtung 3) von knapp 40% nach der einmonatigen künstlichen Bewitterung mit Lichtstrahlung (KB-A) deckt sich NICHT mit den restlichen Ergebnissen. Die Schichtdickenuntersuchungen des Anstrichs vor und nach der Bewitterung deuten eher darauf hin, dass die Beschichtung kaum abgewittert wurde. Auch die Restgehaltbestimmung an Silber in der Beschichtung vor und nach der Bewitterung geben keinen Hinweis auf einen massiven Verlust an Silber aus der Beschichtung (Abbildung 99).

Für die Hydrophobierung (1) wurde aufgrund der aufgefangenen Ablaufwasser ein Silber Verlust von 18% für die Bewitterung mit Lichtstrahlung (KB-A) ermittelt. In den Ablaufwassern der Bewitterung ohne Lichtstrahlung wurde praktisch kein Silber gefunden. Die Restgehaltbestimmungen deuten eher auf höhere Verluste hin. Nach der Bewitterung KB-A waren nur noch 29%, nach der Bewitterung KB-B noch 37% der in der Referenzprobe ermittelten Silbermengen vorhanden (Abbildung 99).

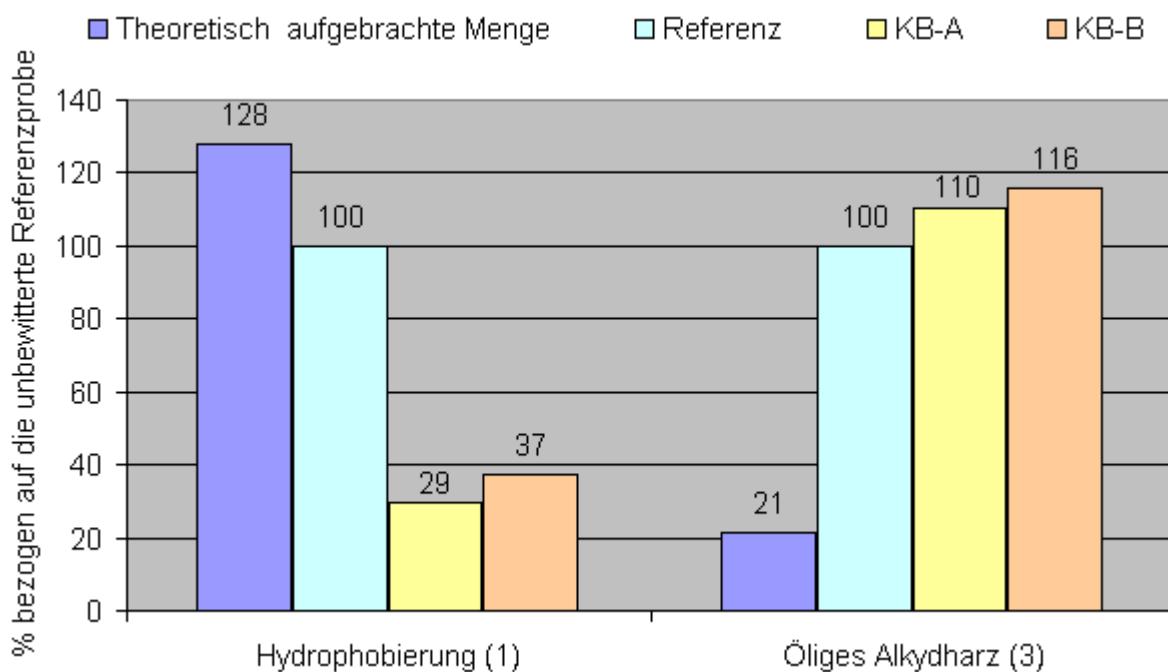


Abbildung 99 Gehalte an Silber in Referenzproben, sowie in Proben nach 1 Monat künstlicher Bewitterung mit (KB-A) und ohne (KB-B) Lichtstrahlung

Die mikroskopischen Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde JOEL zeigen (Abbildung 100), dass die Hydrophobierung (1) nach der 1-monatigen künstlichen Bewitterung an einigen Stellen leicht abgewittert ist. Dieses Ergebnis deckt sich relativ gut mit der aus den Ablaufwassern ermittelten Verluste an Silber in der Größenordnung von 18%.

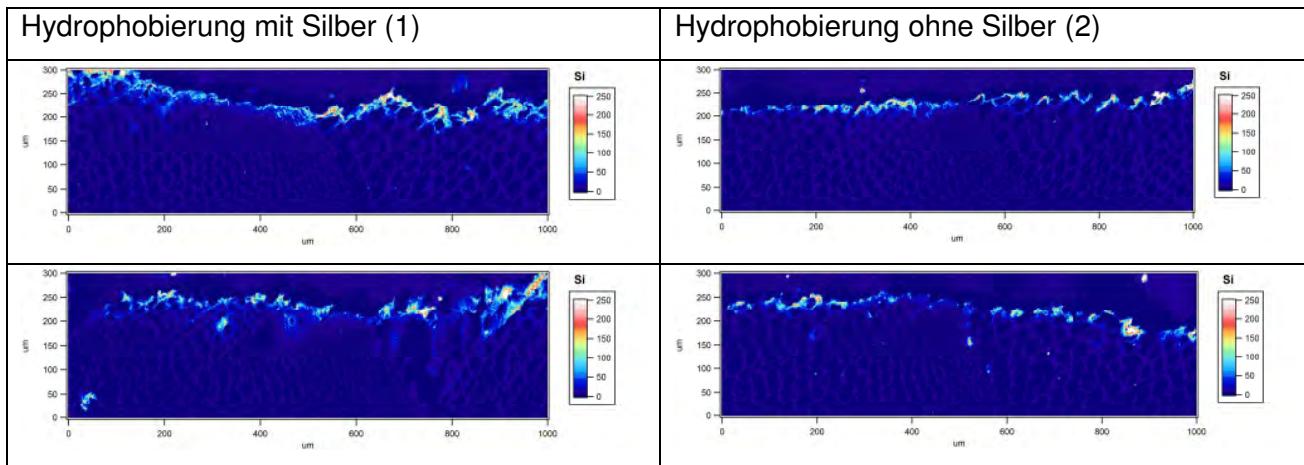


Abbildung 100 Elementmapping (Silizium) an unbewitterten (oben) und KB-A bewitterten (unten) Proben

Das Ergebnis zeigt deutlich, dass der quantitative Nachweis von Ag-NP sowohl im Ablaufwasser als auch in der Beschichtung sehr schwierig ist und die ermittelten Daten teilweise NICHT zusammenpassen. Vor allem bei den Ablaufwassern scheinen die grössten Fehler aufzutreten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass aufgrund der Restgehaltbestimmungen als auch der Schichtdickenmessung, aus dem ölichen Alkydharz (3) während der einmonatigen künstlichen Bewitterung kaum mit einem Verlust an Silber zu rechnen ist. Die bei der Hydrophobierung (1) durch die Restgehaltbestimmungen ermittelten Verluste zwischen 63% und 71% erscheinen eher hoch und konnten durch die mikroskopischen Untersuchungen der Schichtdicke nicht bestätigt werden. Bei diesem Anstrich muss jedoch mit einem Abwittern der Beschichtung und somit auch mit einem Eintrag von Silber in die Umgebung gerechnet werden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Erkenntnissen aus der Freibewitterung.

6.5.2.2 Organische Biozide

Während einem Monat (113 Zyklen) wurden die biozidhaltige Alkyd/Acrylharzbeschichtung (4) und die biozidhaltige Alkydharzbeschichtung (5) künstlich bewittert und die Mengen an IPBC und Propiconazol im aufgefangenen Ablaufwasser quantifiziert.

Die Ergebnisse für die Bewitterung des Alkyd/Acrylharzes mit Licht-Strahlung (KB-A) sind in Tabelle 27, die ohne Licht-Strahlung (KB-B) in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 27 Mengen an Biozid im Ablaufwasser der Alkyd/Acrylharzbeschichtung (4) während der künstlichen Bewitterung mit Licht-Strahlung in mg/l

KB-A Probenahme	Alkyd/Acrylharz mit Biozid Biozid in mg/l		Ablaufwassermenge in ml*
	IPBC	Propiconazol	
Z1_1	0.316	0.278	2374.1
Z1_2	0.374	0.245	285.5
Z1_3	0.341	0.315	299.5
Z1_4	0.124	0.128	281.9
Z1_5	0.245	0.297	295.6
Z1_S	0.321	0.245	37310.0
Z5_1	0.363	0.342	2684.5
Z5_S	0.246	0.182	43810.0
Z17_1	0.431	0.512	2701.6
Z17_S	0.154	0.187	34710.0
Z29_1	0.103	0.150	2556.9
Z29_S	0.087	0.170	40810.0
Z57_1	0.047	0.254	2562.8
Z57_S	0.046	0.143	30710.0
Z85_1	0.077	0.290	2883.7
Z85_S	0.010	0.068	37810.0
Z113_1	0.019	0.190	2793.0
Z113_S	0.005	0.044	46110.0

Bemerkung: * bezogen auf ein Fassadenelement mit einer Fläche von 1.33 m²

Tabelle 28 Mengen an Biozid im Ablaufwasser der Alkyd/Acrylharzbeschichtung (4) während der künstlichen Bewitterung ohne Licht-Strahlung in mg/l

KB-B Probenahme	Alkyd/Acrylharz mit Biozid Biozid in mg/l		Ablaufwassermenge in ml*
	IPBC	Propiconazol	
Z1_1	0.205	0.706	2300.9
Z1_2	0.242	0.488	200.0
Z1_3	0.071	0.230	200.0
Z1_4	0.024	0.180	200.0
Z1_5	0.003	0.180	200.0
Z1_S	0.000	0.253	43300.0
Z5_1	0.027	0.590	2192.9
Z5_S	0.079	0.169	36500.0
Z17_1	0.051	0.465	2248.1
Z17_S	0.006	0.132	45100.0
Z29_1	0.109	0.428	2296.4
Z29_S	0.010	0.128	44700.0
Z57_1	0.000	0.312	2336.5
Z57_S	0.000	0.083	43300.0
Z85_1	0.000	0.232	2258.9
Z85_S	0.001	0.072	40000.0**
Z113_1	0.000	0.181	2366.9
Z113_S	0.000	0.044	40000.0**

Bemerkung: * bezogen auf ein Fassadenelement mit einer Fläche von 1.33 m²

** konnte nicht gemessen werden und wird daher mit 40 l angenommen

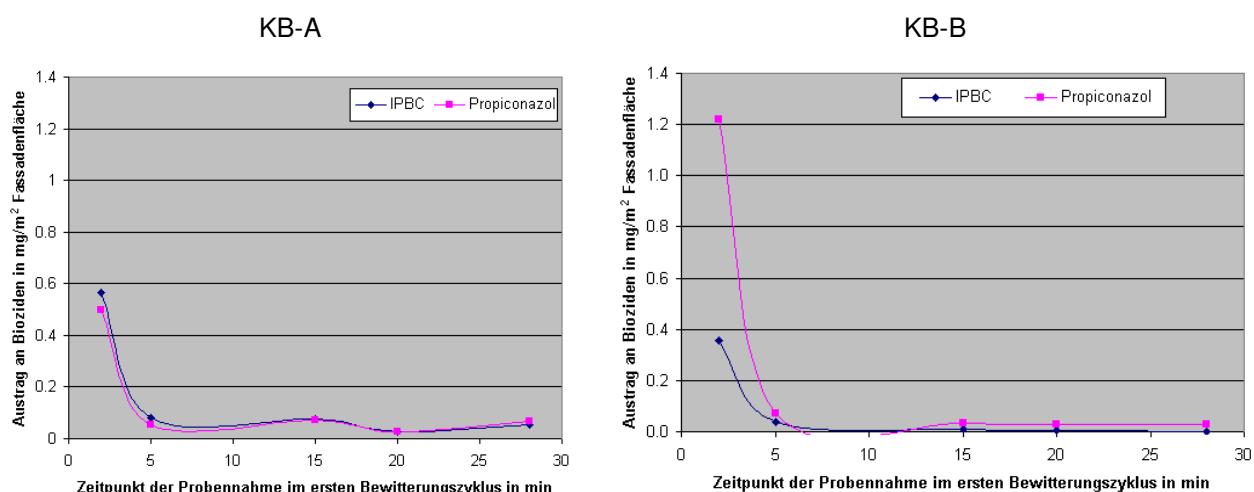


Abbildung 101 Biozide im Ablaufwasser des ersten Beregnungszyklus (Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)) in mg/m² Fassadenfläche (Basisdaten siehe Tabelle 27 und Tabelle 28)

In Abbildung 101 ist der Verlauf der gemessenen Biozidkonzentrationen des Alkyd/Acrylharzes im Ablaufwasser im ersten Beregnungszyklus (Z1) der künstlichen Bewitterung dargestellt. Es wird deutlich, dass der grösste Teil der Emissionen bereits in den ersten zwei aufgefangenen Litern Ablaufwasser zu finden ist. Bei der Bewitterung ohne Licht-Strahlung scheint aus der La-

sur eher etwas weniger IPBC, aus der Grundierung eher mehr Propiconazol ausgewaschen zu werden.

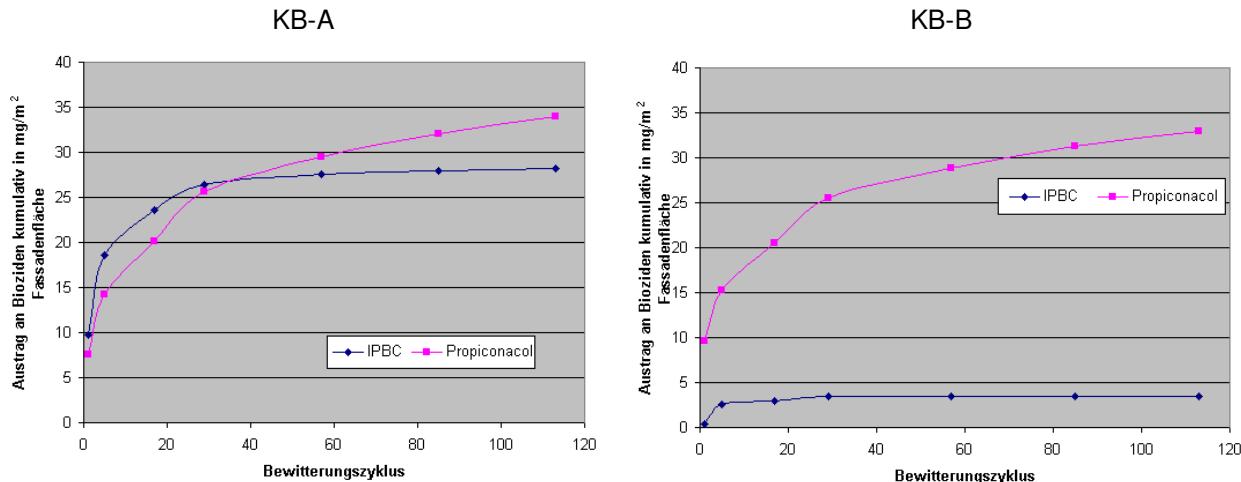


Abbildung 102 Gesamtmengen an Biocid im Ablaufwasser der künstlichen Bewitterung in mg pro m² Fassadenfläche, Alkyd/Acrylharz mit Biocid (4)

Schaut man auf die nach 113 Zyklen gesamthaft gefundenen Mengen an Biocid im Ablaufwasser (Abbildung 102), sind beim Propiconazol keine Unterschiede festzustellen, ob mit oder ohne Licht-Strahlung bewittert wurde. Anders beim IPBC. Hier scheint durch die Licht-Strahlung tatsächlich mehr IPBC aus der Lasur ausgewaschen worden zu sein.

Tabelle 29 Aufgebrachte Mengen an Biocid und Mengen an Biocid im Ablaufwasser kumulativ nach einem Monat künstlicher Bewitterung, Alkyd/Acrylharz mit Biocid (4)

	IPBC in mg/m ²	Propiconazol in mg/m ²
Grundierung	0.00	3272.26
Lasur	726.80	52.49
Kumulativ im Ablaufwasser		
KB-A	28.22	33.96
KB-B	3.46	32.97
Verluste		
KB-A	3.88%	1.02%
KB-B	0.48%	0.99%

Wie schon bei den Ablaufwassern der Freibewitterung wurden auch bei den Ablaufwassern der künstlichen Bewitterung generell nur sehr geringe Mengen an Biociden im Wasser gefunden. Bezogen auf die theoretisch aufgetragenen Mengen wurden bis 4% IPBC und ca. 1% Propiconazol gefunden (Tabelle 29).

Der Vergleich mit den analysierten Restgehalten im Holz zeigt auch hier, dass wesentlich mehr Biozid aus der Beschichtung entwichen ist (Abbildung 103), als später im Ablaufwasser gefunden wurde.

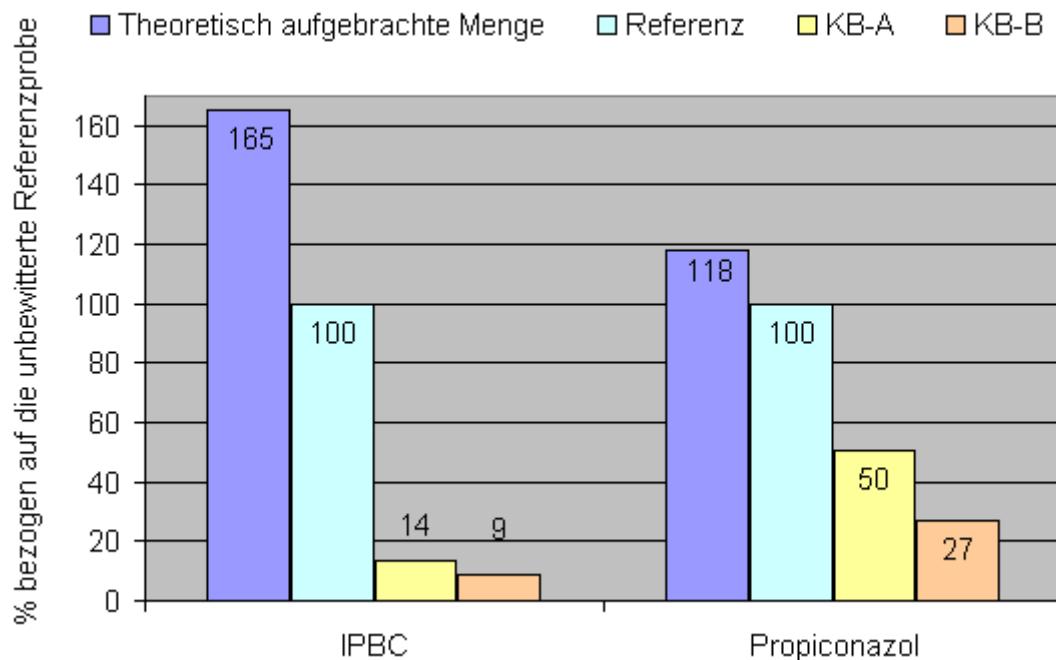


Abbildung 103 Gehalte an IPBC und Propiconazol an unbewitterten und künstlich bewitterten Proben, Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)

Obwohl bei der künstlichen Bewitterung wesentlich mehr Wasser über die Fassadenoberflächen gelaufen ist als nach einem Jahr Freibewitterung, scheint in der Lasur noch IPBC vorhanden zu sein. Dies deutet darauf hin, dass in oberflächennahen Schichten hohe Wassermengen nicht automatisch zu mehr Emissionen führen. Das Biozid benötigt eine gewisse Zeit, um an die Oberfläche zu diffundieren. Dort angekommen, wird es auch mit relativ geringen Wassermengen abgewaschen. Läuft dann weiter Wasser über die Oberfläche, werden kaum noch Biozide im Ablaufwasser gefunden (vergleiche Abbildung 101).

Bei Bioziden, die aus tiefen Schichten (Grundierung) an die Oberfläche diffundieren müssen, scheint eine starke Durchfeuchtung der Beschichtung, wie sie in der künstlichen Bewitterung vorkommt, zu höheren Emissionen zu führen. Propiconazol scheint während der künstlichen Bewitterung stärker ausgewaschen worden zu sein. Während nach der Freibewitterung noch ca. $\frac{2}{3}$ des Propiconazol im Holz wiedergefunden werden konnten, war es nach der künstlichen Bewitterung nur noch etwa die Hälfte des ursprünglich aufgetragenen Biozides bei der Bewitterung mit Tageslichtbestrahlung und lediglich $\frac{1}{4}$ nach der künstlichen Bewitterung ohne Lichtstrahlung (Abbildung 103).

Wie schon bei den Freibewitterungsproben kann aber auch hier ein Diffundieren der Wirkstoffe in tiefere Holzschichten ($>400 \mu\text{m}$) weitgehend ausgeschlossen werden. Das Elementmapping

(Chlor) mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde JOEL zeigt auch deutlich, dass nach der künstlichen Bewitterung (KB-A und KB-B) das Signal für Chlor wesentlich geringer ist, dass heisst, nur noch wenig Wirkstoff Propiconazol im Holz vorhanden ist (Abbildung 104).

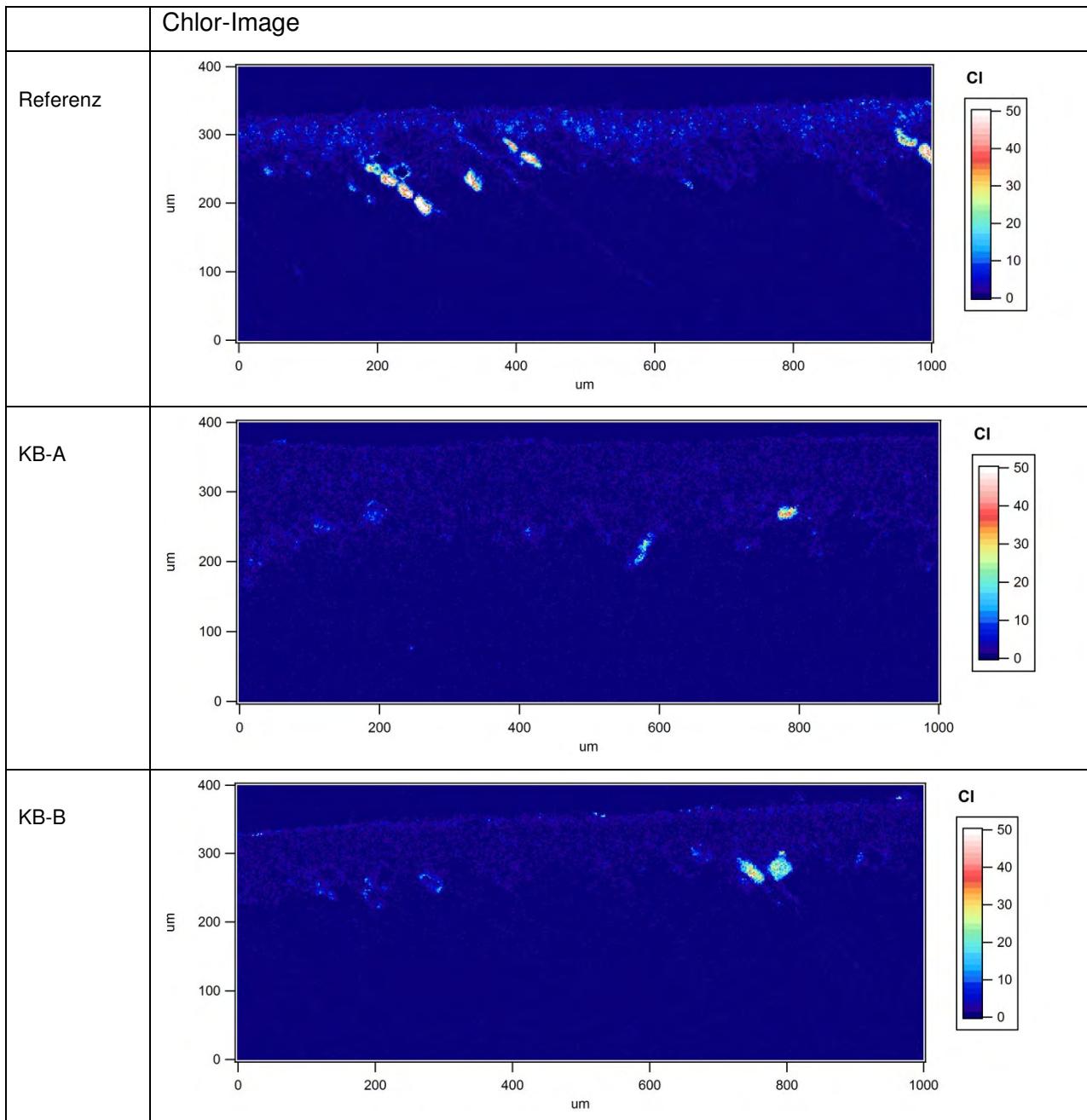


Abbildung 104 Elementmapping (Chlor) an unbewitterten und künstlich bewitterten Proben, Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)

Die Alkydharzbeschichtung (5) wurde nur künstlich bewittert. Es gibt daher keinen Vergleich zur Freibewitterung.

Die Ergebnisse für die künstliche Bewitterung mit Licht-Strahlung (KB-A) sind in Tabelle 30, die ohne Licht-Strahlung (KB-B) in Tabelle 31 dargestellt.

Tabelle 30 Mengen an IPBC im Ablaufwasser der Alkydharzbeschichtung (5) während der künstlichen Bewitterung mit Licht-Strahlung in mg/l

KB-A Probenahme	Alkydharz mit Biozid IPBC in mg/l	Ablaufwassermenge in ml*
Z1_1	2.009	2248.8
Z1_2	1.658	200.0
Z1_3	0.698	200.0
Z1_4	0.692	200.0
Z1_5	0.271	200.0
Z1_S	0.772	42300.0
Z5_1	1.235	2207.0
Z5_S	0.507	38300.0
Z17_1	0.275	2230.1
Z17_S	0.140	44300.0
Z29_1	0.087	2380.3
Z29_S	0.047	33300.0
Z57_1	0.012	2879.9
Z57_S	0.016	40000.0**
Z85_1	0.015	2651.8
Z85_S	0.008	49300.0
Z113_1	0.010	2620.1
Z113_S	0.004	52100.0

Bemerkung: * bezogen auf ein Fassadenelement mit einer Fläche von 1.33 m²

** konnte nicht gemessen werden und wird daher mit 40 l angenommen

Tabelle 31 Mengen an IPBC im Ablaufwasser der Alkydharzbeschichtung (5) während der künstlichen Bewitterung ohne Licht-Strahlung in mg/l

KB-B Probenahme	Alkydharz mit Biozid IPBC in mg/l	Ablaufwassermenge in ml*
Z1_1	2.161	2280.6
Z1_2	1.553	200.0
Z1_3	0.681	200.0
Z1_4	0.642	200.0
Z1_5	0.481	200.0
Z1_S	0.828	42400.0
Z5_1	1.600	2217.7
Z5_S	0.534	44900.0
Z17_1	0.468	2271.7
Z17_S	0.162	47500.0
Z29_1	0.122	2379.5
Z29_S	0.045	50500.0
Z57_1	0.022	2277.1
Z57_S	0.007	51900.0
Z85_1	0.010	2162.6
Z85_S	0.008	40000.0**
Z113_1	0.005	2369.7
Z113_S	0.006	40000.0**

Bemerkung: * bezogen auf ein Fassadenelement mit einer Fläche von 1.33 m²

** konnte nicht gemessen werden und wird daher mit 40 l angenommen

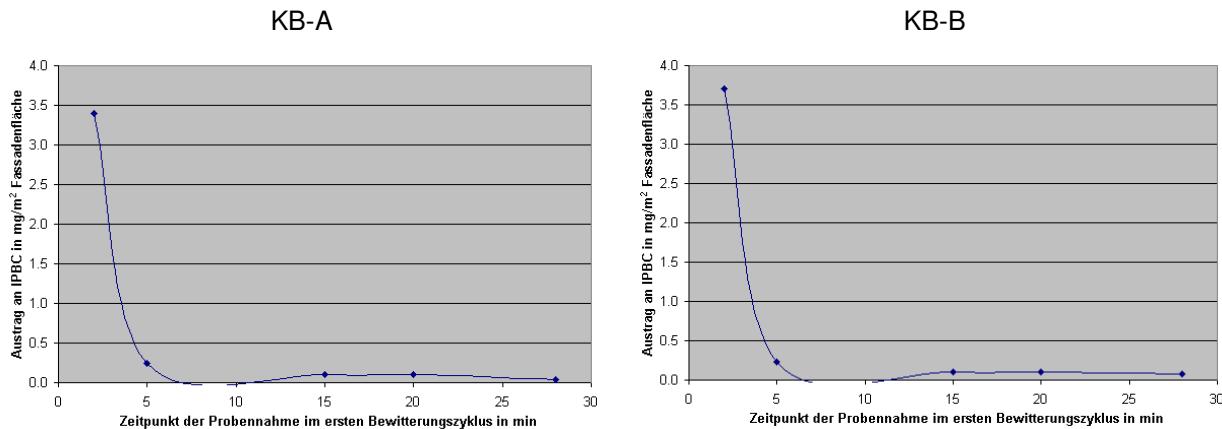


Abbildung 105 IPBC im Ablaufwasser des ersten Beregnungszyklus, Alkydharzbeschichtung (5) in mg/m² Fassadenfläche (Basisdaten siehe Tabelle 30 und Tabelle 31)

Im ersten Beregnungszyklus konnten bei Bewitterung mit bzw. ohne Licht-Strahlung keine Unterschiede der IPBC Konzentrationen im Ablaufwasser festgestellt werden (Abbildung 105).

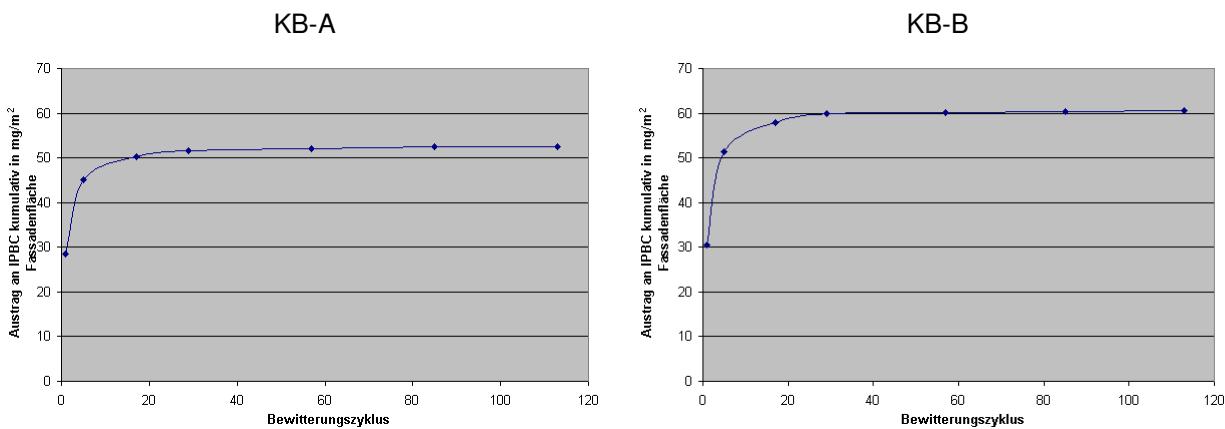


Abbildung 106 Gesamtmengen an IPBC im Ablaufwasser der künstlichen Bewitterung in mg pro m² Fassadenfläche, Alkydharzbeschichtung (5)

Während der einmonatigen Bewitterung mit Licht-Strahlung wurden gesamthaft etwas geringere Mengen IPBC im Ablaufwasser gefunden, als während der vergleichbaren Bewitterung ohne Lichtstrahlung (Abbildung 106). Dies kann mit dem schnelleren Abbau von IPBC unter Einfluss von Lichtstrahlung zusammenhängen.

Wie schon bei allen anderen Proben wurden auch hier gesamthaft mit 3 bis 4% nur sehr geringe Mengen an IPBC im Ablaufwasser gefunden. Der Vergleich mit den Restgehalten im Holz (Abbildung 107) macht klar, dass auch beim Alkydharz wesentlich mehr Biozid (>90%) während der künstlichen Bewitterung entwichen ist oder abgebaut wurde, als die Ablaufwasserdaten vermuten lassen.

Es stellt sich auch bei diesem Beispiel die Problematik, dass die Ablaufwasserdaten den realen Biozidverlust aus der Beschichtung nicht widerspiegeln.

Tabelle 32 Aufgebrachte Mengen an IPBC und Mengen an IPBC im Ablaufwasser kumulativ nach einem Monat künstlicher Bewitterung, Alkydharz mit Biozid (5)

	IPBC in mg/m ²
Alkydharzbeschichtung	1415.05
Kumulativ im Ablaufwasser	
KB-A	52.57
KB-B	60.61
Verluste	
KB-A	3.72%
KB-B	4.28%

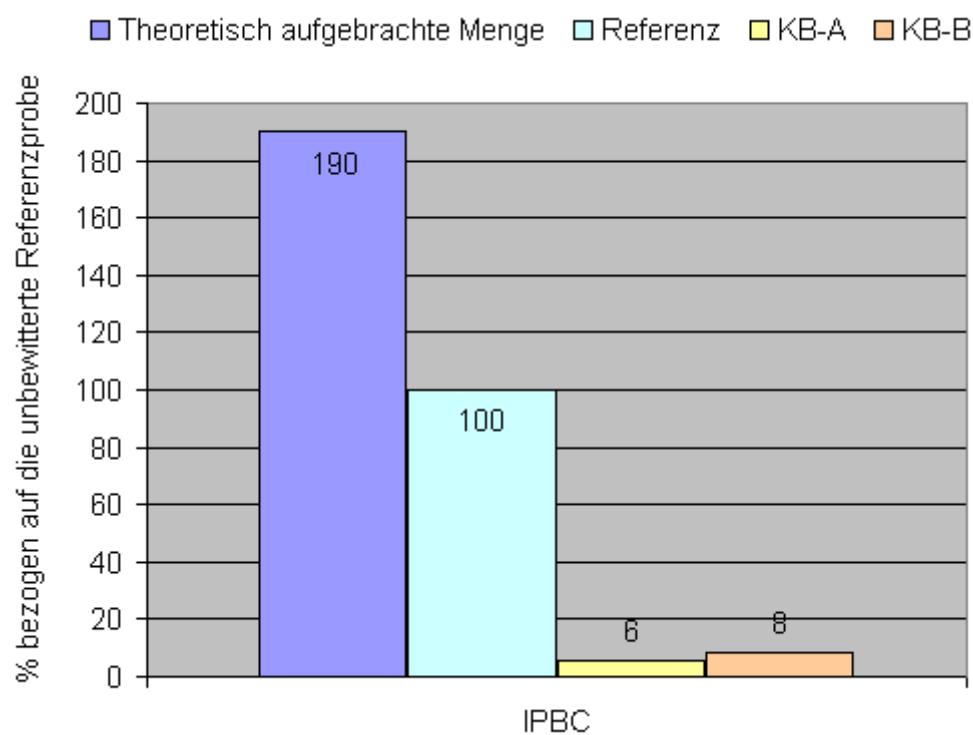


Abbildung 107 Gehalte an IPBC an unbewitterten und künstlich bewitterten Proben,
 Alkydharz mit Biozid (5)

Das Elementmapping (Jod) mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde JOEL zeigt, dass IPBC nicht tiefer als 400 µm tief ins Holz eindringt und somit bei der Restgehaltbestimmung der Grossteil des Wirkstoffes erfasst wurde (Abbildung 108).

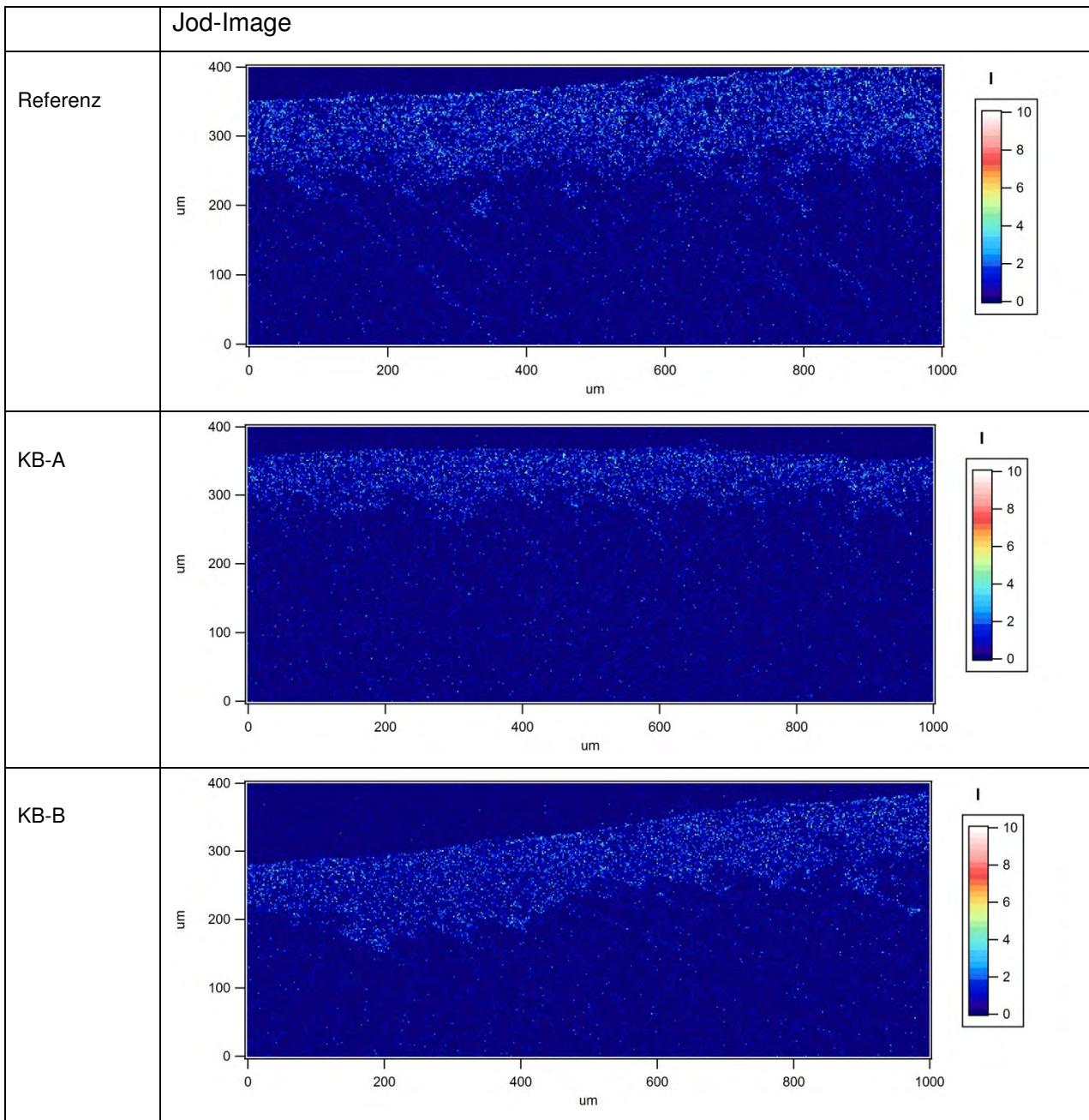


Abbildung 108 Elementmapping (Jod) an unbewitterten und künstlich bewitterten Proben,
Alkydharz mit Biozid (5)

Generell ist unklar, wie die grossen Massenunterschiede zwischen den Daten aus der Wasseranalytik und denen der Restgehaltbestimmung im Holz zustande kommen. Diese Fragestellung konnte im Rahmen dieses Projektes nicht geklärt werden.

6.6 Optische Untersuchungen der Ablaufwasser

Für die optischen Untersuchungen der Ablaufwasser wurden Proben mit möglichst hohen analysierten Silberwerten ausgewählt.

6.6.1 Ablaufwasser aus der Freibewitterung

Wie schon in der Beschichtung selbst, konnten auch in den Ablauwässern der ölichen Alkydharzbeschichtung keine Silberpartikel gefunden werden (Abbildung 109).

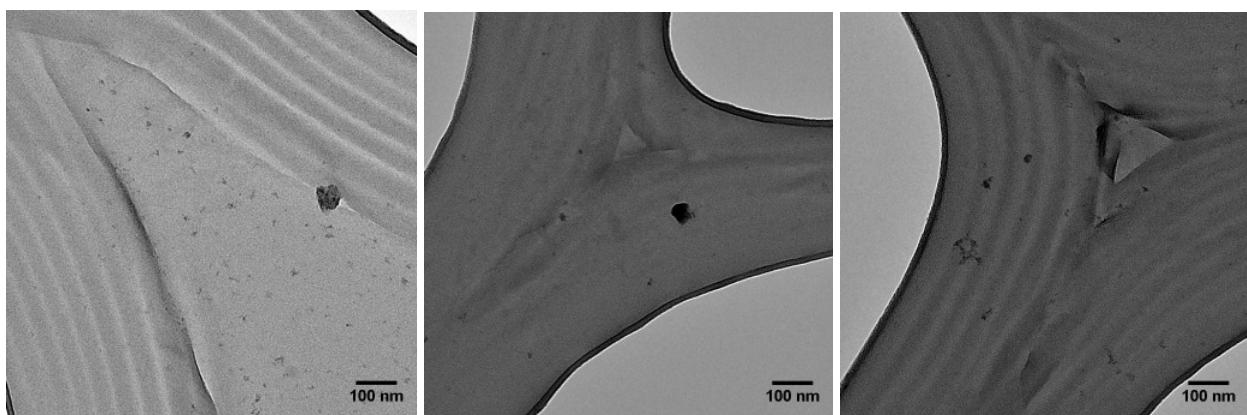


Abbildung 109 Ablauwässer aus der Freibewitterung, öliche Alkydharzbeschichtung (3)
(Probennahme 24.06.2009, unverdünnt)

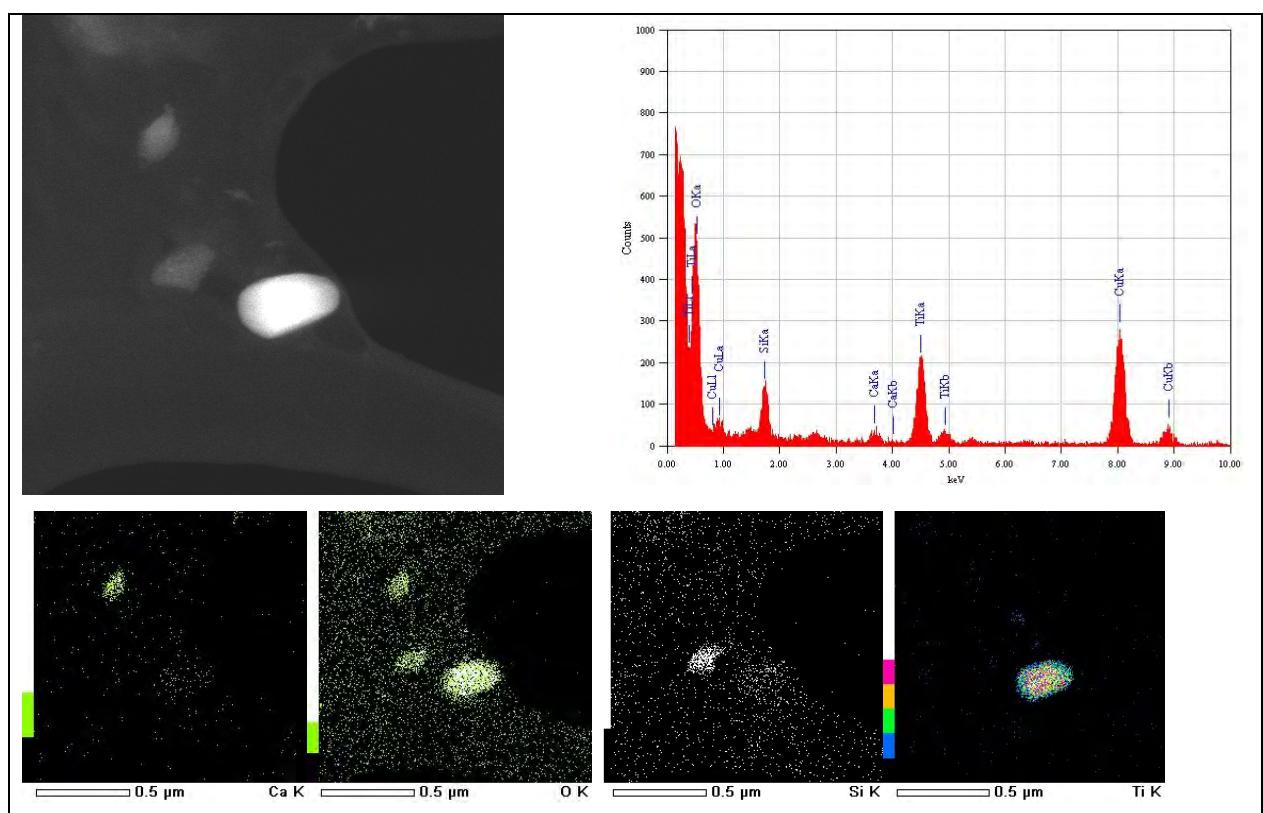


Abbildung 110 Elementenspektrum und Flächenmapping einiger Partikel im Ablauwässer der ölichen Alkydharzbeschichtung (3) (Probennahme 11.06.2009); Calcium, Sauerstoff, Silizium, Titan

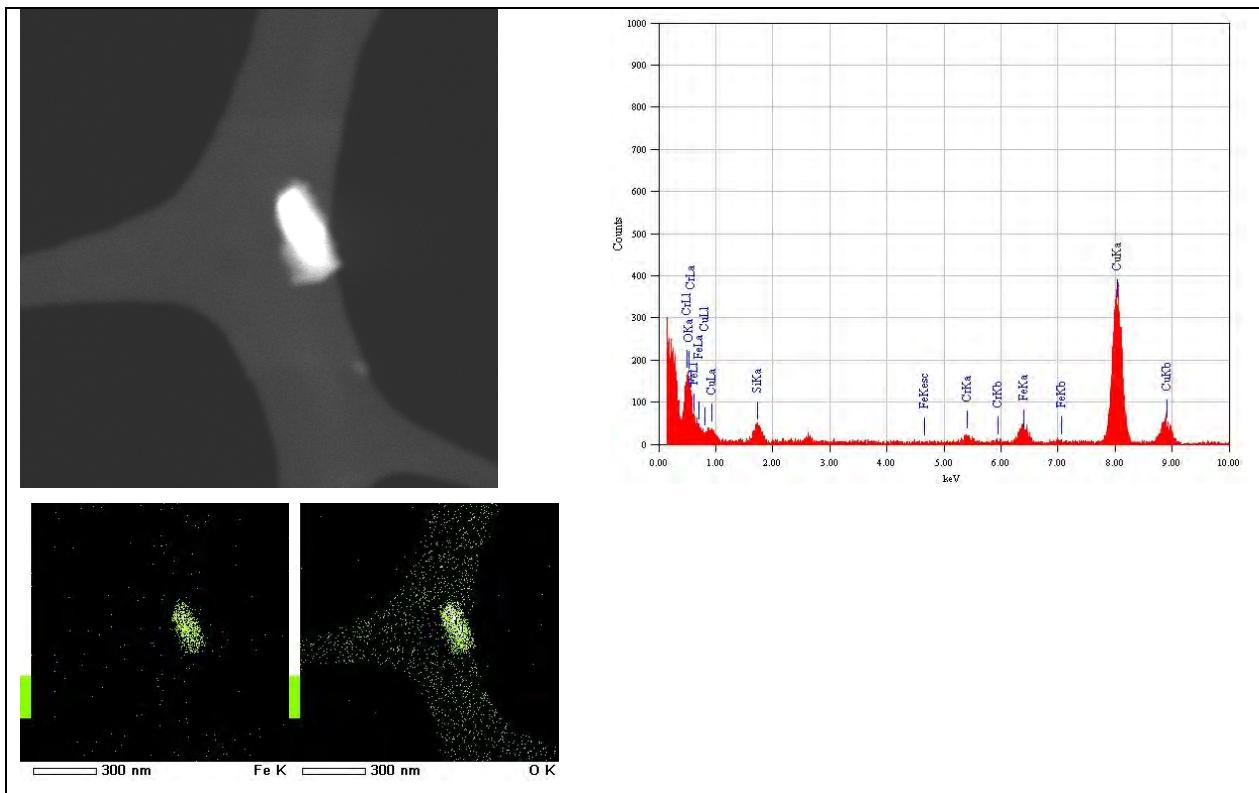


Abbildung 111 Elementenspektrum und Flächenmapping einiges Eisenpartikels im Ablaufwasser der ölichen Alkydharzbeschichtung (3) (Probennahme 11.06.2009); Eisen und Sauerstoffkomponente

Die wenigen Partikel im Ablaufwasser der ölichen Alkydharzbeschichtung (3) konnten vor allem den Elementen Silizium, Calcium, Eisen und Titan zugewiesen werden (Abbildung 110 und Abbildung 111). Alle Partikel hatten ausserdem eine Sauerstoffkomponente, was bedeutet, dass es sich jeweils um die Oxide der Elemente handelte. Ob es sich bei diesen Partikeln um Verschmutzungen aus der Umgebung oder um Bestandteile der Beschichtung handelt, kann nicht gesagt werden.

Auch in den Ablaufwässern der Hydrophobierung mit Silber (1) waren einige Partikel sichtbar. Es handelte ich hier vor allem um die Elemente Eisen, Silizium, Aluminium und Calcium sowie deren Sauerstoffkomponenten. Es wurden jedoch keine Silberpartikel gefunden.

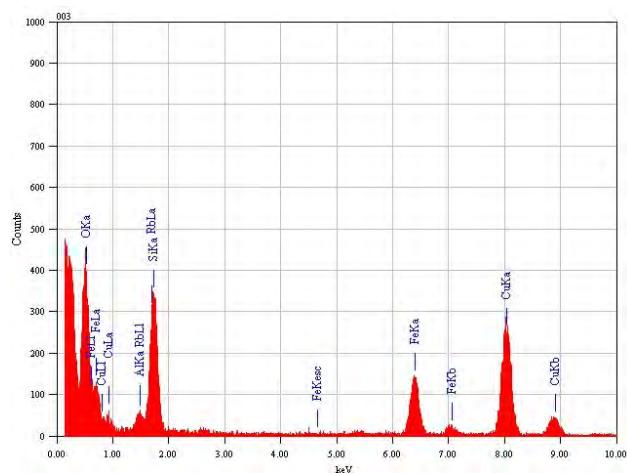
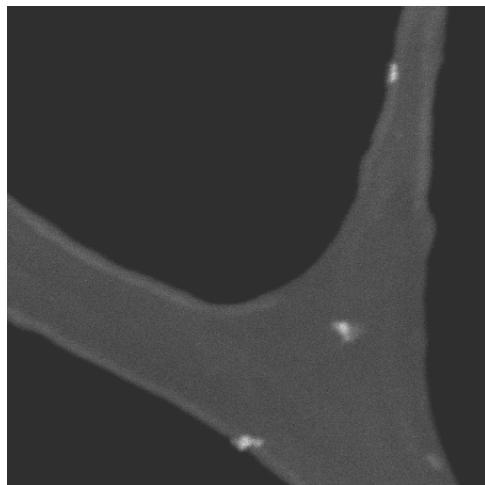


Abbildung 112 Elementspektrum von Eisenpartikeln im Ablaufwasser der Hydrophobierung mit Silber (1)
(Probennahme 11.06.2009)

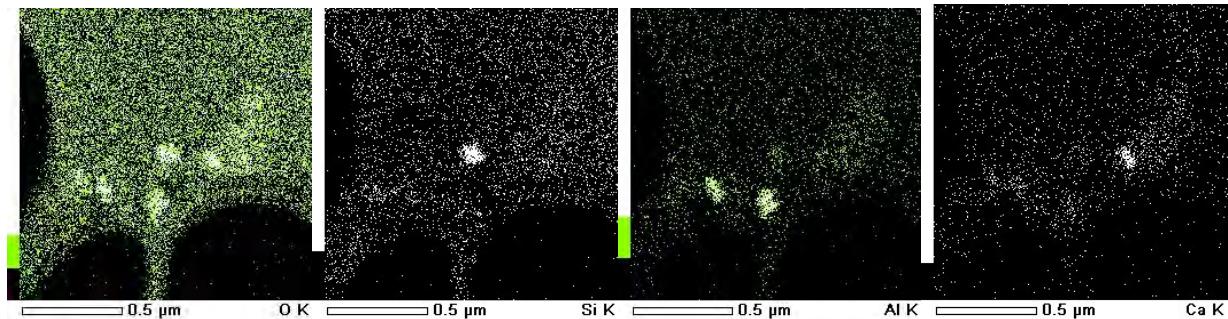
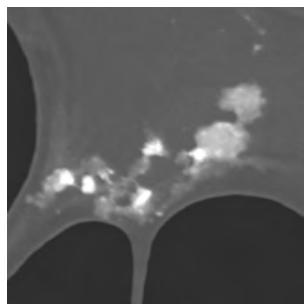


Abbildung 113 Flächenmapping einiger Partikel im Ablaufwasser der Hydrophobierung mit Silber (1)
(Probennahme 11.06.2009); Sauerstoffkomponente, Silizium, Aluminium und Calcium

Da optisch keine Silberpartikel im Ablaufwasser der Hydrophobierung gefunden werden konnten, wurden zur Verifizierung dieser Ergebnisse noch die DGT und die NTA Methode angewandt.

Bei der DGT-Methode wurde eine Mischprobe mit einer Silberkonzentration von 0.75 µg /l im Ablaufwasser verwendet. Die Untersuchung zeigte, dass nur ca. 1.2% des totalen Silbers in ionischer verfügbarer Form vorlag.

Für die NTA Methode wurde das Ablaufwasser mit einer Silberkonzentration von 21.08 µg / l (Probennahme 11.06.2009) verwendet. Wie schon bei der optischen Untersuchung im TEM konnten auch bei dieser Methode nur sehr wenige Partikel im Ablaufwasser gefunden werden. Alle Partikel waren wesentlich grösser als 100 nm (Abbildung 114). Es muss davon ausgegangen werden, dass es sich hier ebenfalls um die bereits weiter oben beschriebenen Elemente Eisen, Silizium und Aluminium bzw. deren Oxide handelt.

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung (TEM) sowie der beiden zusätzlichen Methoden DGT und NTA lassen den Schluss zu, dass das Silber im Ablaufwasser der Hydrophobierung weder in partikulärer noch in ionisch verfügbarer Form vorliegt. Das Silber muss also in gebundener Form vorliegen. Es ist wahrscheinlich, dass verfügbares Silber bereits auf der Fassadenoberfläche, oder später im Ablaufwasser mit Schwefelverbindungen aus der Umgebung zu Silbersulfid oxidierte. Es wäre auch möglich, dass sich das gebildete Silbersulfid zudem an metallischen Oberflächen, wie beispielsweise der Ablaufrinne unter den Fassadenelementen, angesiedelt hat und somit nicht bis in die Auffangbehälter für das Ablaufwasser gelangte. Dies wäre auch eine Erklärung für die sehr geringen Silberkonzentrationen im Ablaufwasser der Fassadenelemente.

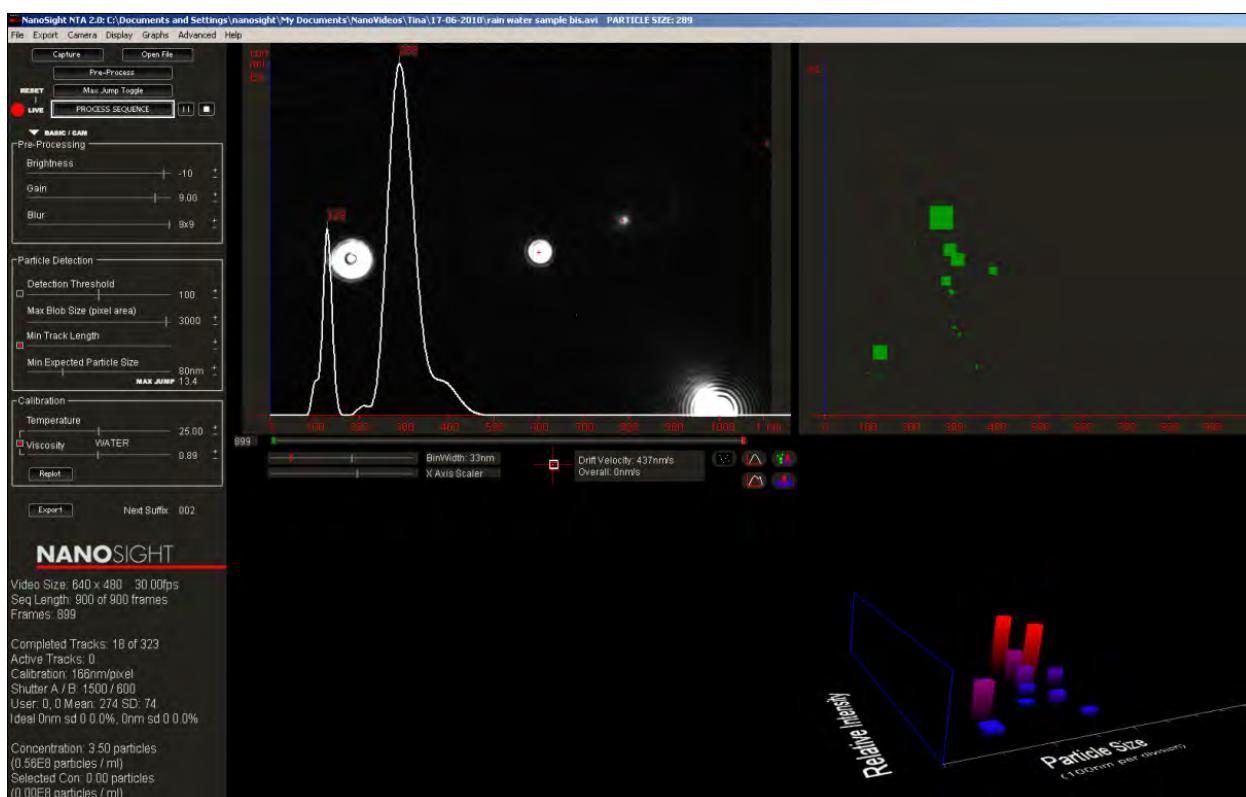


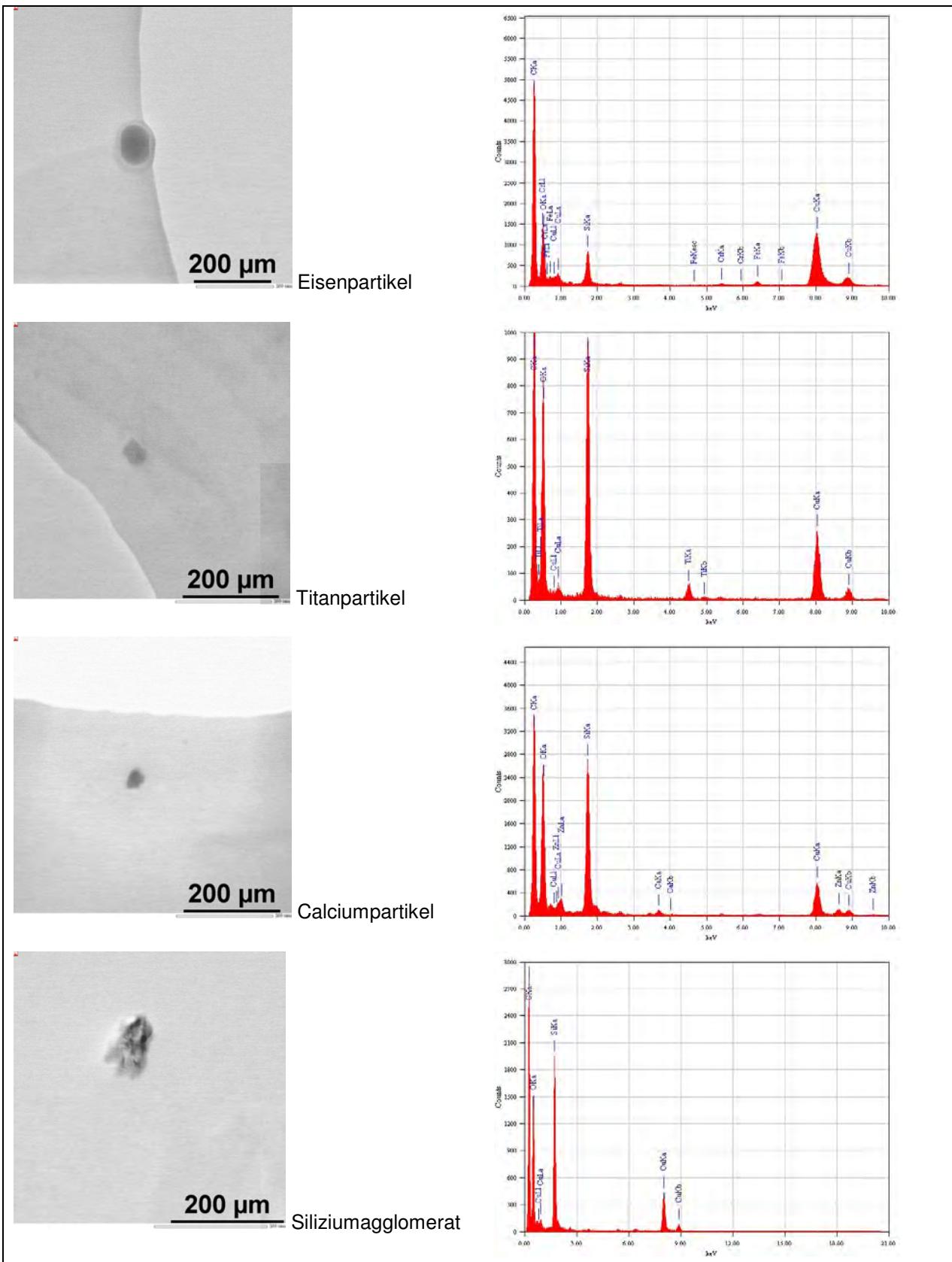
Abbildung 114 NTA Ergebnis für Ablaufwasser der Hydrophobierung mit Silber (1)
(Probennahme 11.06.2009)

6.6.2 Ablaufwasser aus der künstlichen Bewitterung

Wie schon in den Ablaufwässern der Freibewitterung wurden auch bei den Ablaufwässern aus der künstlichen Bewitterung keine Silber-Nanopartikel gefunden.

Es ist wahrscheinlich, dass auch hier das Silber in Ionenform aus der Beschichtung abgegeben wurde und später mit Chloriden aus dem Leitungswasser zu Silberchlorid reagierte.

In den Ablaufwässern der öligen Alkydharzbeschichtung (3) wurden, wie schon bei den Proben aus der Freibewitterung, einige Partikel gefunden. Auch hier handelt es sich vor allem um die Elemente Eisen, Titan, Calcium und Silizium inklusive ihrer Sauerstoffkomponenten (Abbildung 115).



In den Ablaufwässern der Hydrophobierung wurden vor allem Eisenpartikel eingebettet in einer Siliziummatrix gefunden (Abbildung 116).

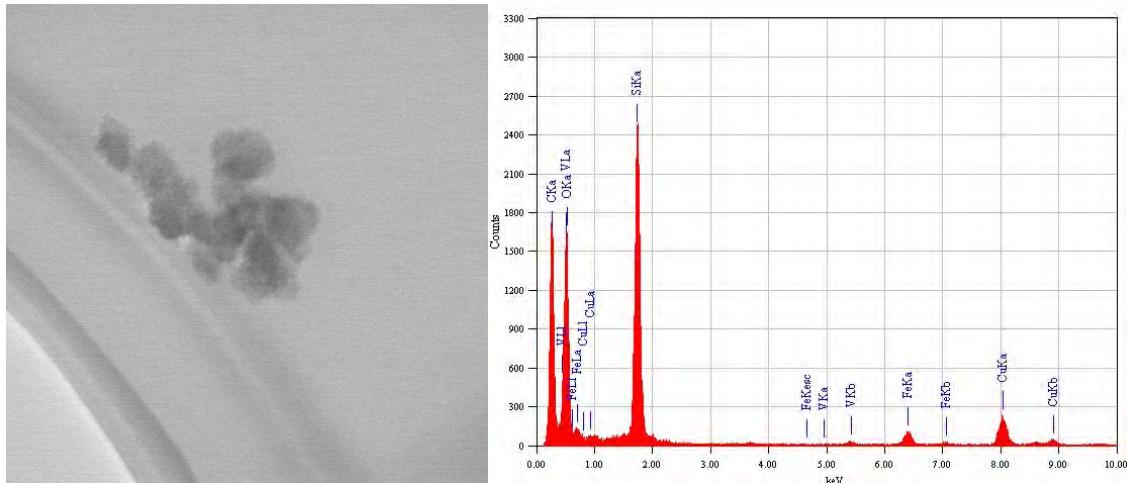


Abbildung 116 Elementspektrum einiger Eisenpartikel in Siliziummatrix im Ablaufwasser der Hydrophobierung (1) (Probennahme KB-A 1. Zyklus, erste zwei Liter)

6.7 Toxizitätstests

Um die toxische Wirkung der Ablaufwasser auf verschiedene Wasserorganismen zu testen, wurden ausgewählte Einzelproben untersucht. Zudem wurden auch jeweils Leitungswasserproben mitgetestet, um eine entsprechende Beeinflussung der Ergebnisse durch Leitungswasser ausschliessen zu können. Alle getesteten Leitungswasserproben zeigten keine toxische Wirkung, weder auf die Bakterien noch auf die Algen oder Daphnien.

Es muss eingangs erwähnt werden, dass die eingesetzten herkömmlichen Biozide als unterschiedlich stark toxisch eingestuft werden müssen, wie beispielsweise die LC50 (tödliche Dosis für 50% der Testlebewesen) und EC50 (Dosis, welche bei 50% der Testlebewesen einen Effekt auslöst) Daten aus der GESTIS Datenbank zeigen:

	Propiconazol	IPBC	OIT
Toxizität geringer			höher
LC50 Fische (96h)	4.38 mg/l	0.183 mg/l	0.154 mg/l
EC50 Krustentiere (48h)	4.80 mg/l	0.55 mg/l	0.25 mg/l

Alle getesteten Ablaufwasser der beiden Hydrophobierungen (1+2) sowie der öligen Alkydharzbeschichtung mit Silber (3) waren unter den gewählten Testbedingungen nicht toxisch auf Bakterien, Algen und Daphnien, da das Silber nicht in seiner freien toxischen Form vorlag.

Toxisch auf die getesteten Wasserorganismen wirkten Ablaufwasser der beiden biozidhaltigen Beschichtungen (4+5).

Beim Alkyd/Acrylharz mit IPBC und Propiconazol (4) müssen die Ablaufwasser der ersten drei bis vier Regenereignisse aus der Freibewitterung sowie die Ablaufwasser der ersten drei Tage in der künstlichen Bewitterung als kritisch angesehen werden.

Beim Alkydharz mit IPBC und OIT/ DOIT (5) sind die Ablaufwasser der ersten Woche der künstlichen Bewitterung als kritisch zu bewerten. (Freibewitterung wurde nicht durchgeführt.)

Die einzelnen Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln aufgeführt.

6.7.1 Leuchtbakterientest

An diversen Ablaufwasserproben wurden Toxizitätstests mit den gramnegativen, marinen Bakterien *Vibrio fischeri* durchgeführt, um die Proben auf einen generelle, nichtspezifische Toxizität gegenüber Bakterien zu untersuchen.

Erläuterung zu den folgenden Abbildungen:

Der ‚Relative enrichment factor‘ (x-Achse) gibt die Verdünnung der Ablaufwasser an.

Eine minimale Verdünnung von 1:4 entspricht einem Wert von 0.25 auf der x-Achse.

- 3,5-dichlorphenole standard
- Blank

Mit diesen Standards wurde eine molare Verdünnungsreihen als Referenz getestet.

Die Ablaufwasser stammen aus der künstlichen Bewitterung (Abbildung 117 bis Abbildung 121).

Die Proben wurden zu folgenden Zeitpunkten gezogen:

- Erste zwei Liter nach Start der Beregnung (Zyklus 1)
- Beregnung nach 24 Stunden (Zyklus 5)
- Beregnung nach 1 Woche (Zyklus 29)
- Beregnung nach 1 Monat (Zyklus 113)
- Leitungswasser als Referenz

In den Abbildungen ist jeweils die Hemmung des Ablaufwassers auf die Biolumineszenz der Bakterien nach 30 min Einwirkzeit dargestellt.

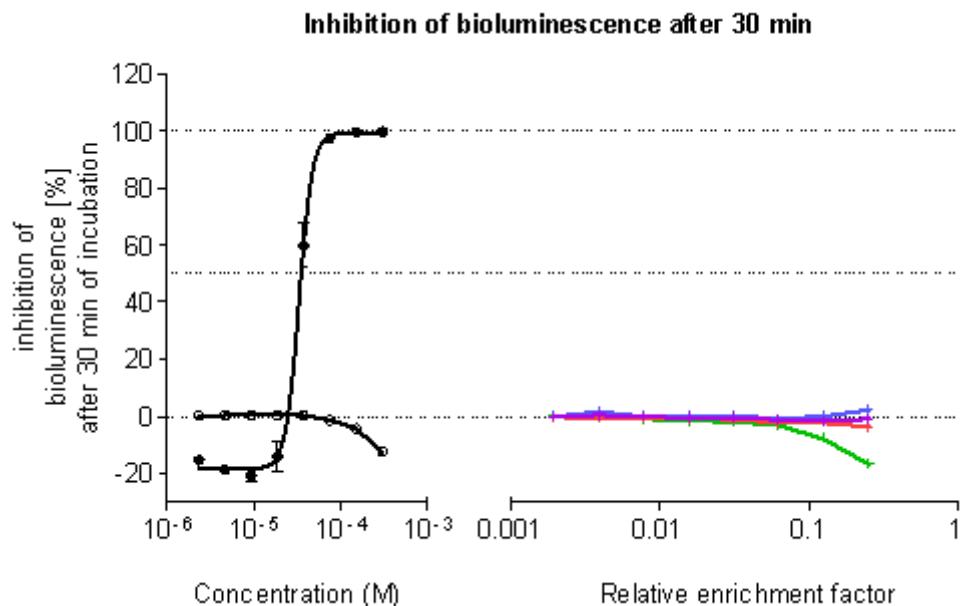


Abbildung 117 Hemmung der Biolumineszenz von *Vibrio fischeri* nach 30 min Inkubationszeit mit den Ablaufwässern der Hydrophobierung mit Silber (1) aus der künstlichen Bewitterung (KB-A)

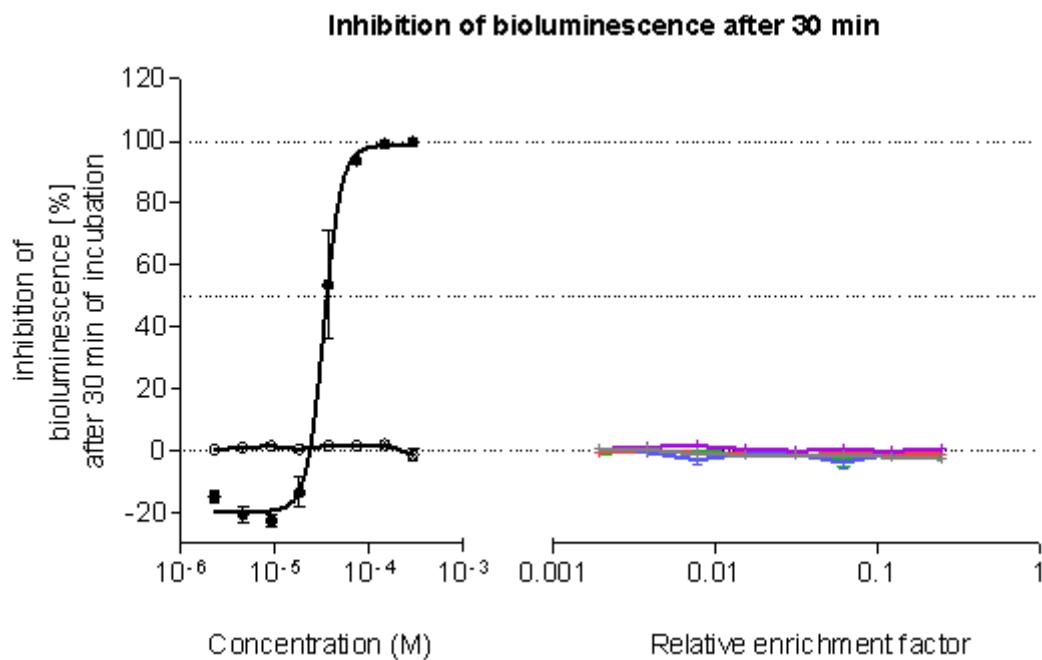


Abbildung 118 Hemmung der Biolumineszenz von *Vibrio fischeri* nach 30 min Inkubationszeit mit den Ablaufwässern der Hydrophobierung ohne Silber (2) aus der künstlichen Bewitterung (KB-A)

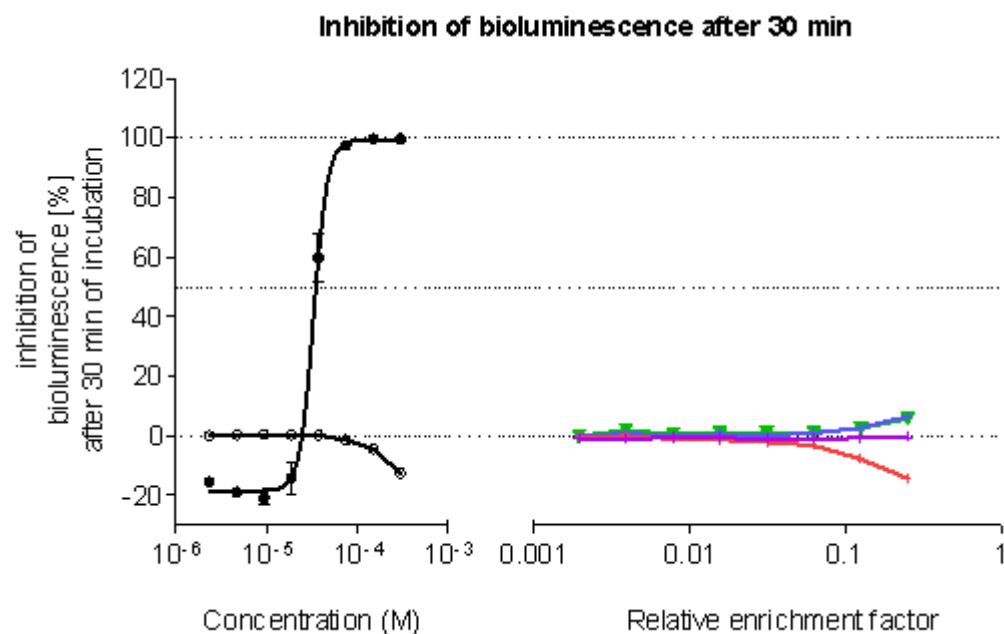


Abbildung 119 Hemmung der Biolumineszenz von *Vibrio fischeri* nach 30 min Inkubationszeit mit den Ablaufwässern der Öligen Alkydharzbeschichtung mit Silber (3) aus der künstlichen Bewitterung (KB-A)

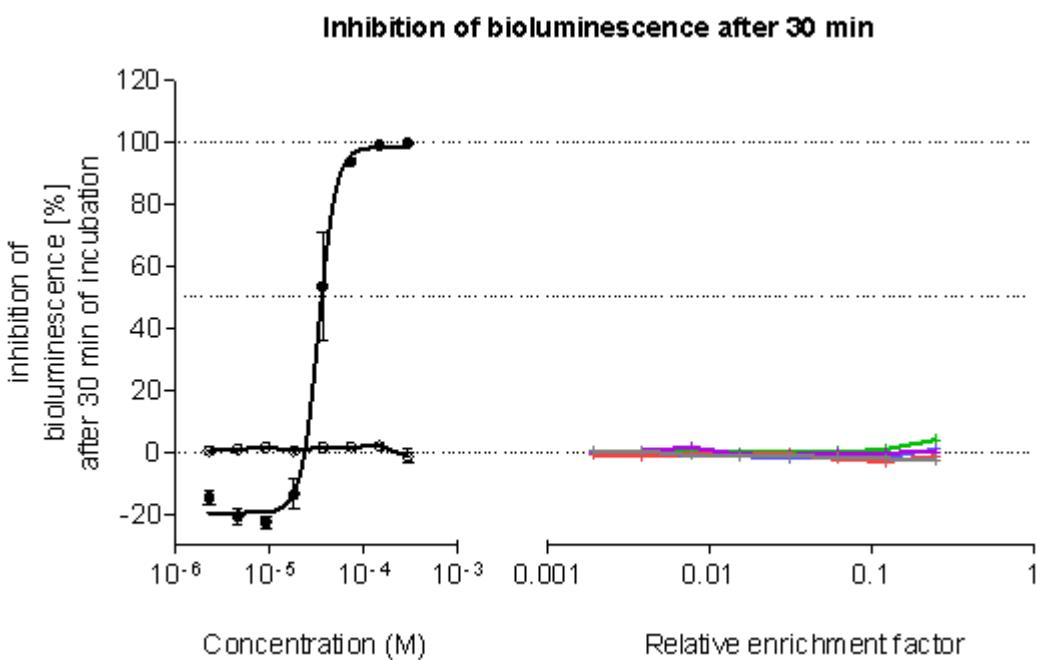


Abbildung 120 Hemmung der Biolumineszenz von *Vibrio fischeri* nach 30 min Inkubationszeit mit den Ablaufwässern der Alkyd/Acrylharzbeschichtung mit Biozid (4) aus der künstlichen Bewitterung (KB-A)

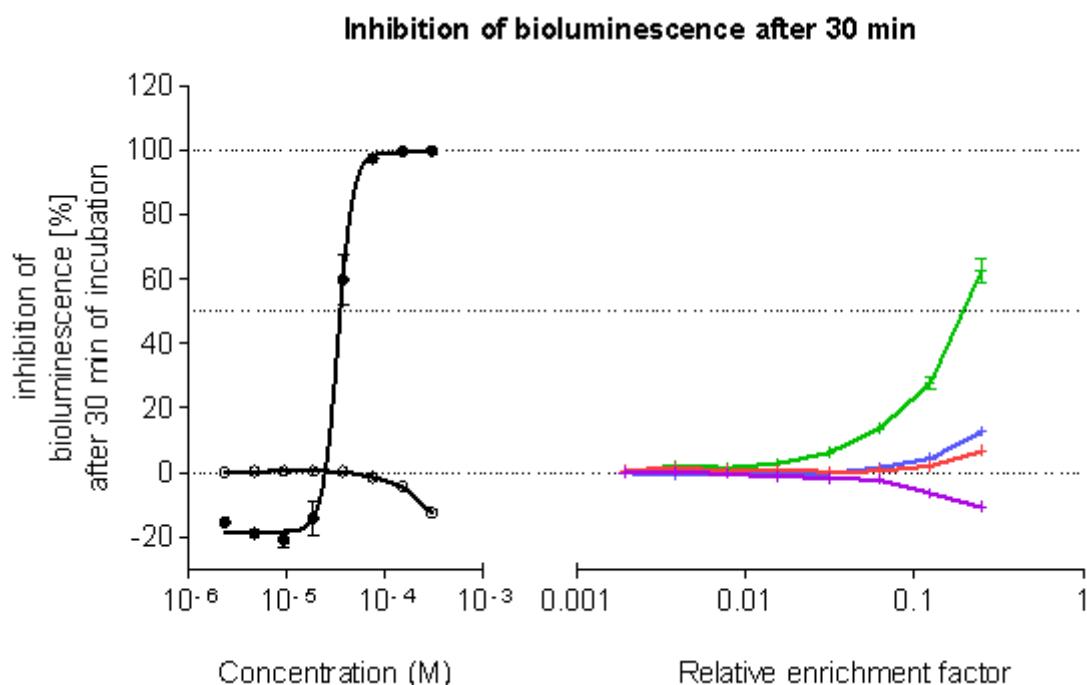


Abbildung 121 Hemmung der Biolumineszenz von *Vibrio fischeri* nach 30 min Inkubationszeit mit den Ablaufwässern der Alkydharzbeschichtung mit Biozid (5) aus der künstlichen Bewitterung (KB-A)

Die Ablaufwasser der beiden Hydrophobierungen (Abbildung 117 und Abbildung 118) als auch der ölichen Alkydharzbeschichtung mit Silber (Abbildung 119) zeigten bei der 1:4 Verdünnung keine signifikante Hemmung der Biolumineszenz der getesteten Bakterien.

Die Ablaufwasser der Alkyd/Acrylharzbeschichtung mit IPBC und Propiconazol (4) zeigten bei der getesteten 1:4 Verdünnung ebenfalls keine signifikante Hemmung (Abbildung 120).

Eine hohe Hemmung der Biolumineszenz der Bakterien wurde durch die Ablaufwasser der Alkydharzbeschichtung mit IPBC und OIT/DOIT als Biozid (5) verursacht. Bei der 1:4 Verdünnung trat beim Ablaufwasser des ersten Beregnungszyklus eine Hemmung von 62% ein. Man kann also vermuten, dass unverdünntes Ablaufwasser zu einer vollständigen Hemmung führen würde. Es kann im Rahmen dieser Untersuchung nicht genau gesagt werden, welches der Biozide welchen Anteil an der toxischen Wirkung verursacht. Es ist aber zu vermuten, dass ein grosser Teil der toxischen Wirkung durch OIT/DOIT verursacht wurde, da diese Biozide beispielsweise toxischer auf Wasserorganismen wie Fische und Krustentiere wirken (vgl. Kap. 6.7) und beständiger als IPBC sind.

Tabelle 33 Hemmwirkung der Ablaufwasser aus der künstlichen Bewitterung gegenüber *Vibrio fischeri*

	Zyklus	Konzentration Wirkstoff im Ablaufwasser unverdünnt Ag in µg/l Biozide in mg/l	Hemmwirkung auf die Biolumineszenz in % (Verdünnung 1:4)
Hydrophobierung mit Silber (1) (Abbildung 117)	Z1	Ag 3.91	KEINE
	Z5	Ag 0.41	2.2 ± 0.88
	Z29	Ag 0.21	KEINE
	Z113	Ag 0.20	KEINE
Hydrophobierung ohne Silber (2) (Abbildung 118)	Z1	KEINE	KEINE
	Z5	KEINE	KEINE
	Z29	KEINE	KEINE
	Z113	KEINE	KEINE
Öliges Alkydharz mit Silber (3) (Abbildung 119)	Z1	Ag 0.11	5.8 ± 1.21
	Z5	Ag 0.06	6.5 ± 1.47
	Z29	Ag 0.06	KEINE
	Z113	Ag 0.05	KEINE
Alkyd/Acrylharz (4) (Abbildung 120)	Z1	IPBC 0.316 Prop. 0.278	4.0 ± 2.05
	Z5	IPBC 0.363 Prop. 0.342	0.8 ± 1.22
	Z29	IPBC 0.103 Prop. 0.150	KEINE
	Z113	IPBC 0.019 Prop. 0.190	KEINE
Alkydharz (5) (Abbildung 121)	Z1	IPBC 2.009	62.5 ± 6.74
	Z5	IPBC 1.235	12.5 ± 0.74
	Z29	IPBC 0.087	6.6 ± 1.58
	Z113	IPBC 0.010	KEINE

Erläuterung zur Abbildung 122

Der ‚Relative enrichment factor‘ (x-Achse) gibt die Verdünnung der Ablaufwasser an.

Eine minimale Verdünnung von 1:4 entspricht einem Wert von 0.25 auf der x-Achse.

- 3,5-dichlorphenole standard
- Blank

Die Ablaufwasser stammen aus der Freibewitterung (siehe Tabelle 34).

- Hydrophobierung mit Silber (1)
- Öliges Aklydharz mit Silber (3)
- Hydrophobierung ohne Silber (2)
- Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)
- Leitungswasser als Referenz

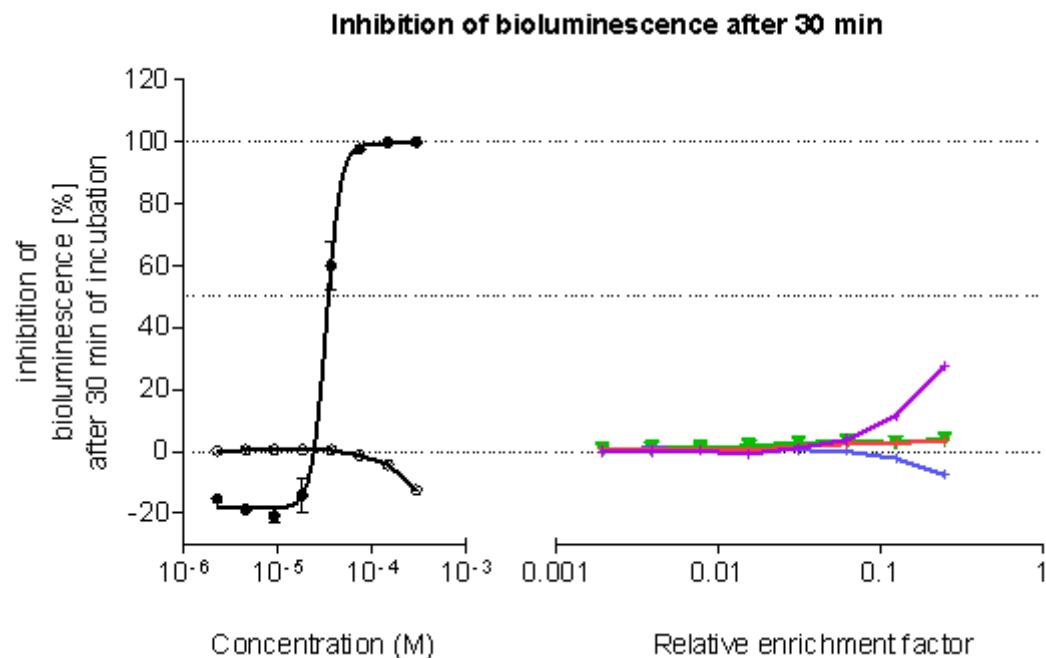


Abbildung 122 Hemmung der Biolumineszenz von *Vibrio fischeri* nach 30 min Inkubationszeit mit Ablaufwässern aus der Freibewitterung

Die 1:4 Verdünnungen der Ablaufwasser der beiden Hydrophobierungen (1 und 2) als auch des ölichen Alkydharzes (3) zeigen keine signifikante Hemmwirkung gegenüber den getesteten Bakterien.

Die Ablaufwasser des Alkyd/Acrylharzes (4) mit der höchsten Konzentration an Biozid hemmten die Biolumineszenz der Bakterien zu ca. 27% (Tabelle 34).

Tabelle 34 Hemmwirkung der Ablaufwasser aus der Freibewitterung gegenüber *Vibrio fischeri*

	Regenerationszeit	Konzentration Wirkstoff im Ablaufwasser unverdünnt Ag in µg/l Biozide in mg/l	Hemmung auf die Biolumineszenz in % (Verdünnung 1:4)
Hydrophobierung mit Silber (1)	12	Ag 7.17	3.9 ± 0.06
Hydrophobierung ohne Silber (2)	22	KEINE	3.4 ± 1.44
Öliges Alkydharz (3)	23	Ag 0.37	KEINE
Alkyd/Acrylharz (4)	1	IPBC 3.267 Prop. 4.731	27.2 ± 1.93

6.7.2 Kombinierter Algenteat

An diversen Ablaufwasserproben wurden Toxizitätstests an der Alge *Pseudokirchneriella subcapitata* durchgeführt. Einerseits kann durch Messen des Algenwachstums die nichtspezifische Toxizität gegenüber einem wichtigen Primärproduzenten ermittelt werden, sowie auch durch das Erfassen der Photosynthese Hemmung einen für Herbicide spezifischen Effekt.

Erläuterung zu den folgenden Abbildungen:

- Diuron standard
- Buffer-control

Die Ablaufwasser stammen aus der künstlichen Bewitterung (Abbildung 123 bis Abbildung 127).

Die Proben wurden zu folgenden Zeitpunkten gezogen:

- Erste zwei Liter nach Start der Beregnung (Zyklus 1)
- Beregnung nach 24 Stunden (Zyklus 5)
- Beregnung nach 1 Woche (Zyklus 29)
- Beregnung nach 1 Monat (Zyklus 113)
- Leitungswasser als Referenz

Pro Abbildung sind jeweils oben die Hemmung des Ablaufwassers auf das Photosystems der Algen (nach 24 h) und unten die Hemmung auf das Wachstum der Algen (nach 24 h) dargestellt.

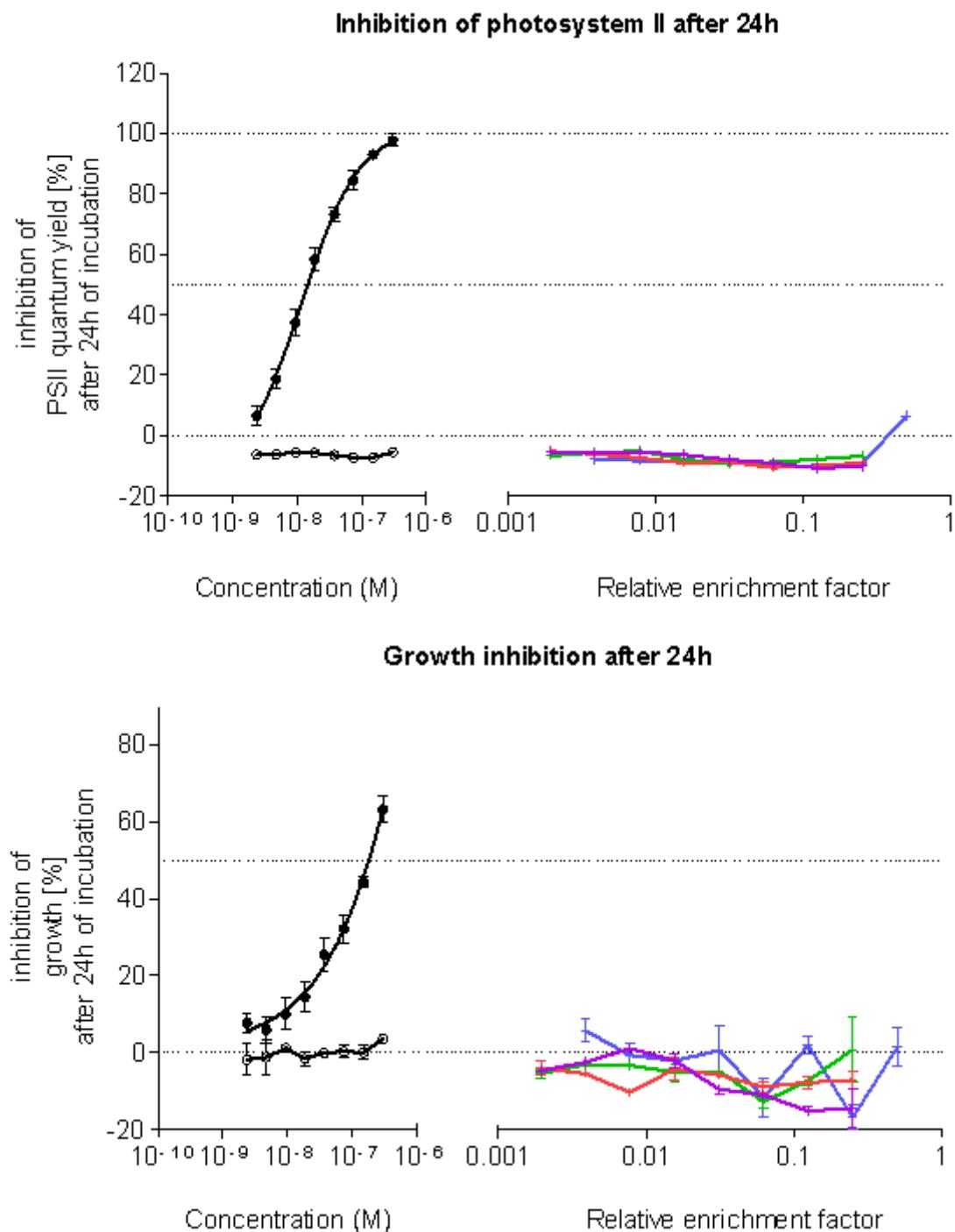


Abbildung 123 Ablaufwasser der Hydrophobierung mit Silber (1) aus der künstlichen Bewitterung
(Silber total im unverdünnten Ablaufwasser: 3.91 µg/l)

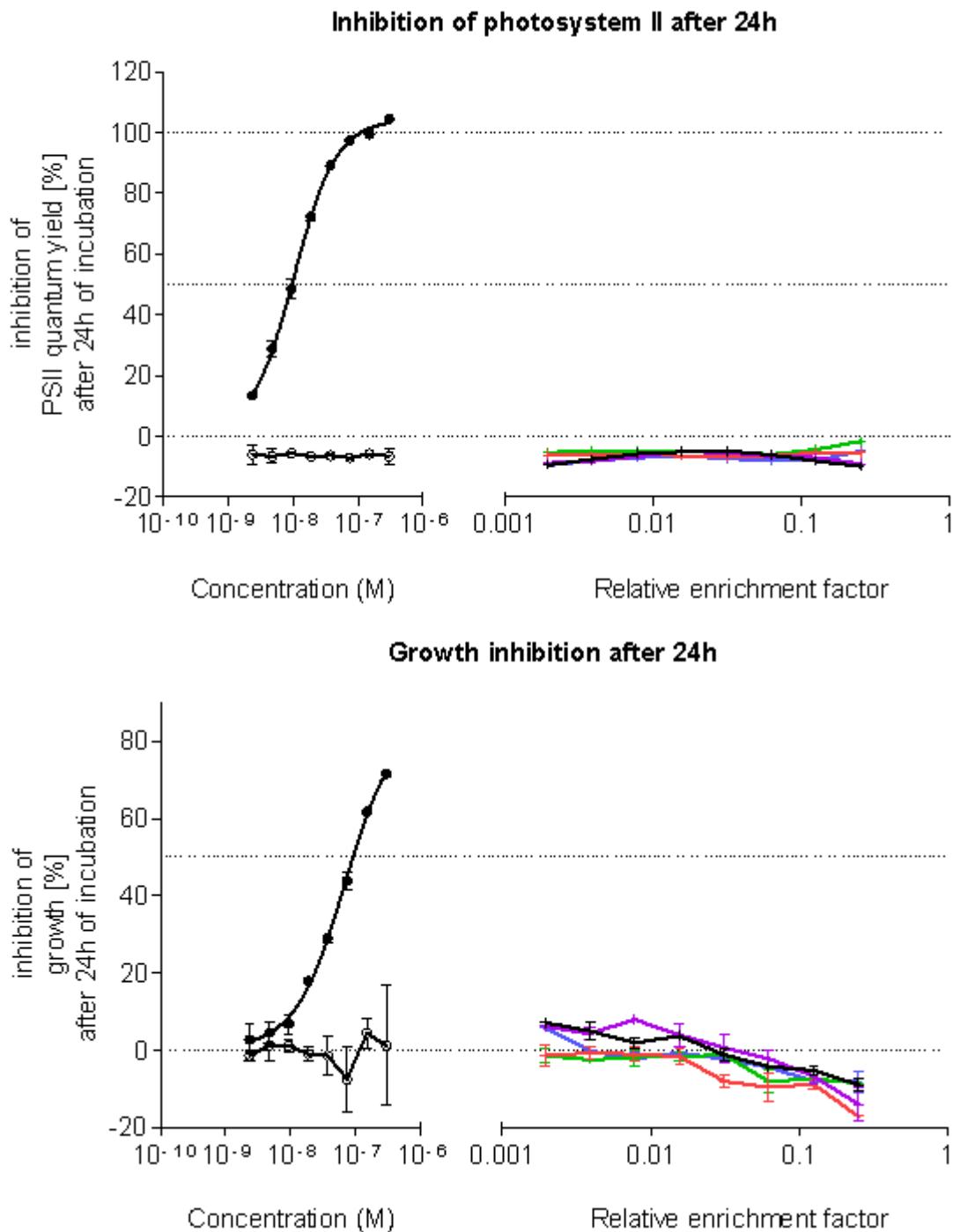


Abbildung 124 Ablaufwasser der Hydrophobierung ohne Silber (2) aus der künstlichen Bewitterung

Bei einer Verdünnung von 1:4 wirkten alle getesteten Ablaufwasser der Hydrophobierung mit Silber (1) nicht toxisch gegenüber den getesteten Algen (Abbildung 123). Die ersten zwei Liter nach Start der Beregnung zeigten bei einer geringeren Verdünnung von 1:2 eine leichte Hemmung des Photosystems II ($6.3\% \pm 0.37$) der Algen, hatten jedoch keinen Einfluss auf das Wachstum der Algen. Es ist wahrscheinlich, dass die beobachtete Wirkung nicht durch den gemessenen Anteil Silber hervorgerufen wurde. Die Annahme begründet sich darauf, dass we-

sentlich höhere Konzentrationen an Silber (siehe Abbildung 128) zu keiner toxischen Wirkung auf die Algen führten.

Die Ablaufwasser der Hydrophobierung ohne Silber (2) waren generell nicht wirksam gegenüber den getesteten Algen (Abbildung 124).

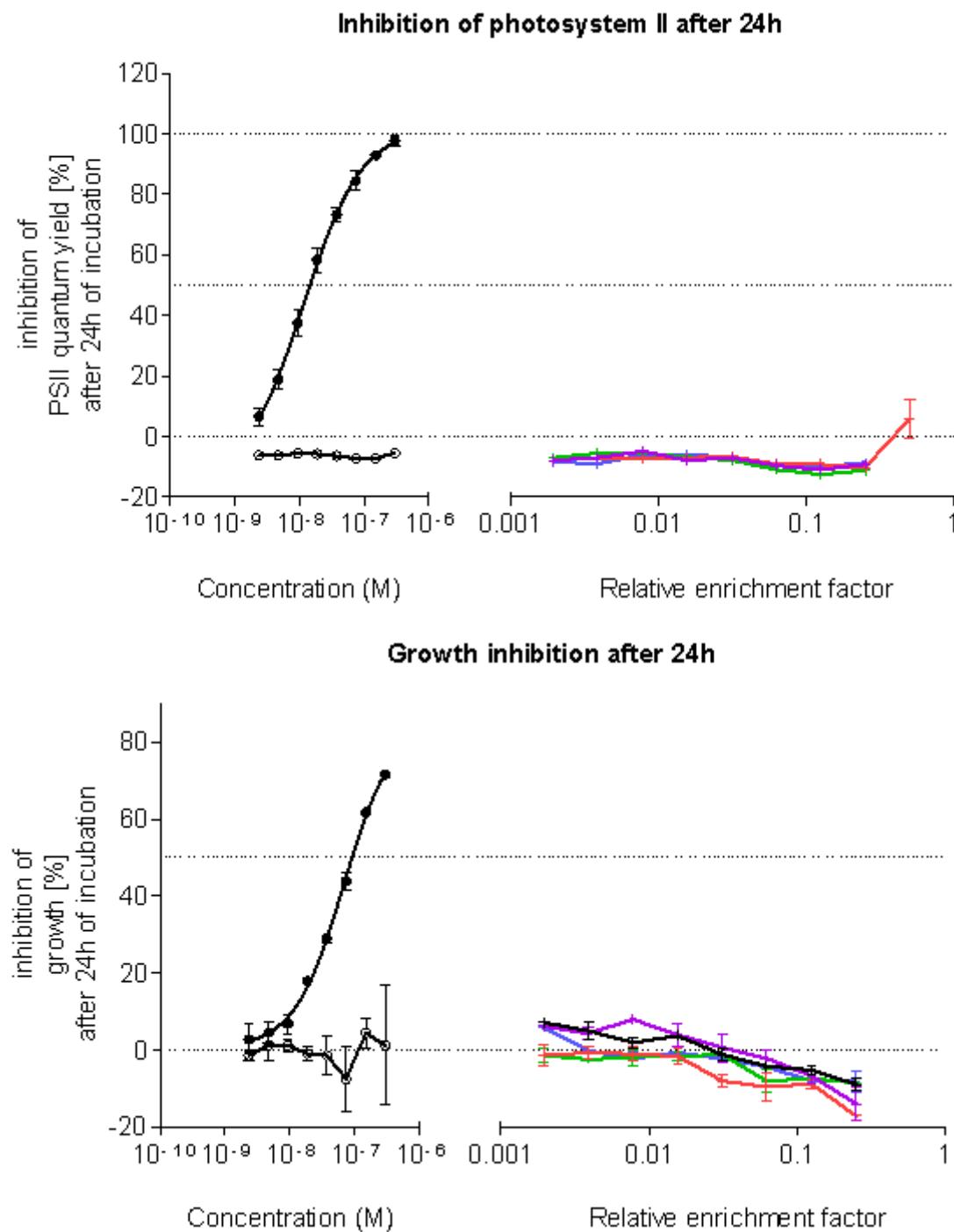


Abbildung 125 Ablaufwasser der ölichen Alkydharzbeschichtung mit Silber (3) aus der künstlichen Bewitterung (Silber total im unverdünnten Ablaufwasser: 0.06 µg/l)

Auch die Ablaufwasser der ölichen Alkydharzbeschichtung mit Silber (3) waren in der 1:4 Verdünnung nicht wirksam gegenüber den getesteten Algen (Abbildung 125). Eine detektierte geringe Wirkung auf das Photosystem II bei einer Verdünnung von 1:2 wurde vermutlich durch sonstige Wasserbestandteile hervorgerufen, da die Konzentration an Silber mit 0.06 µg/l sehr gering war.

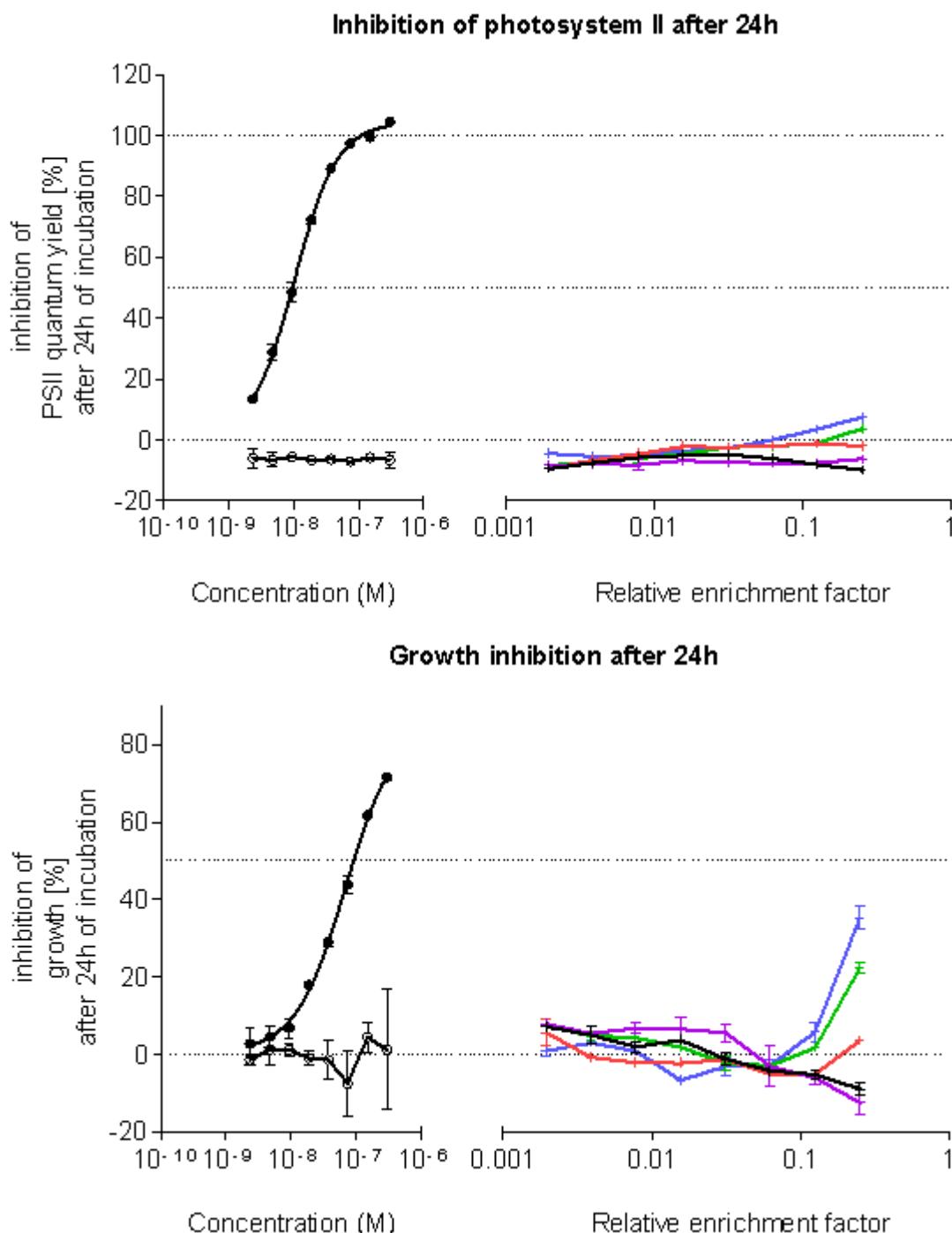


Abbildung 126 Ablaufwasser der Alkyd/Acrylharzbeschichtung mit Biozid (4) aus der künstlichen Bewitterung

Wie erwartet zeigten die Ablaufwasser der biozidhaltigen Beschichtungen bei der 1:4 Verdünnung eine hemmende Wirkung auf die Testalgen *Pseudokirchneriella subcapitata*. Die Algen reagierten wesentlich sensibler beim Wachstum verglichen mit der Hemmung des Photosystems II. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 35 dargestellt.

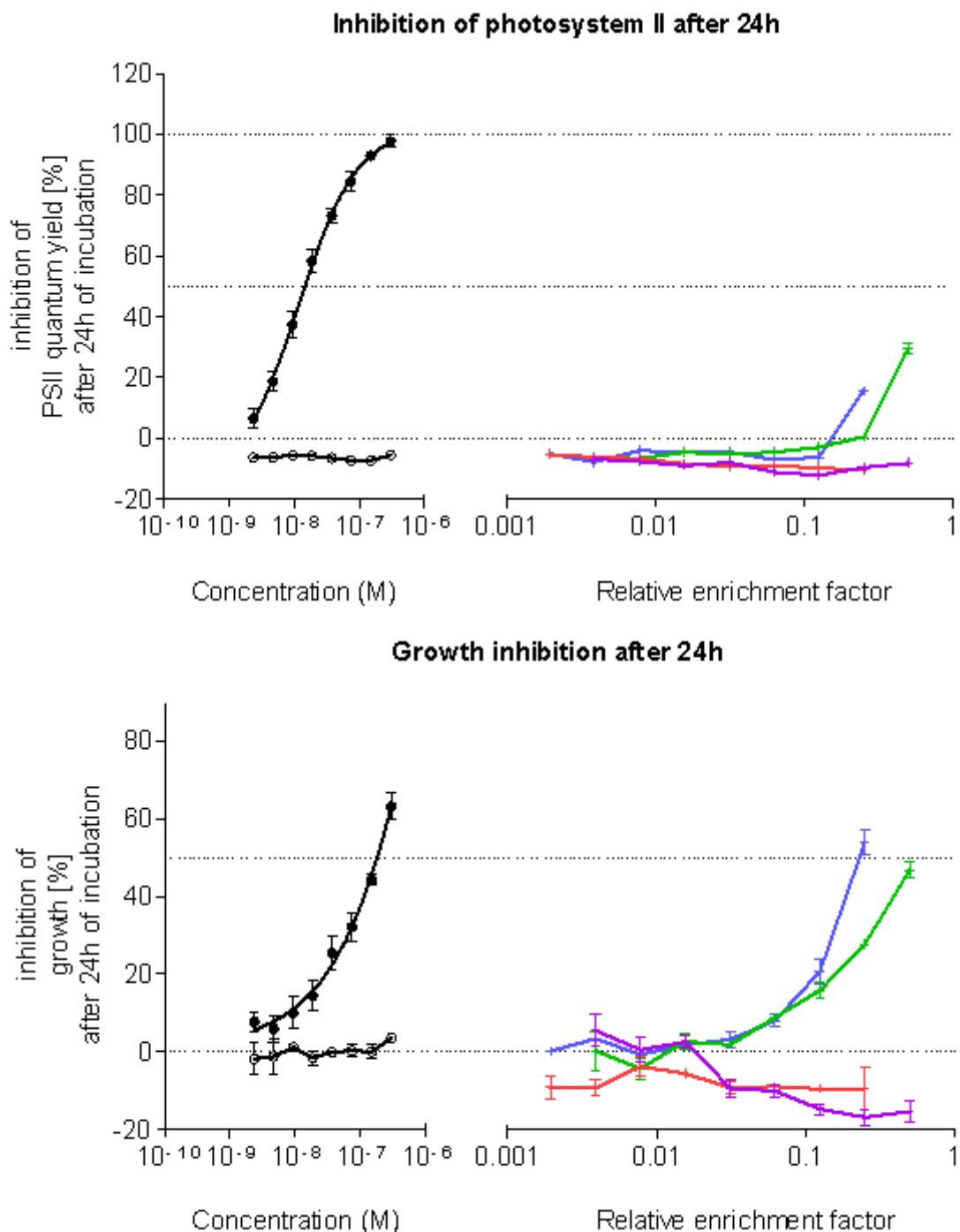


Abbildung 127 Ablaufwasser der Alkydharzbeschichtung mit Biozid (5) aus der künstlichen Bewitterung

Tabelle 35 Hemmwirkung der Ablaufwasser aus der künstlichen Bewitterung gegenüber *Pseudokirchneriella subcapitata*

	Zyklus	Konzentration Wirkstoff im Ablaufwasser unverdünnt Ag in µg/l Biozide in mg/l	Hemmwirkung auf das Photosystem II in % (Verdünnung 1:4)	Hemmwirkung auf das Wachstum in % (Verdünnung 1:4)
Hydrophobierung mit Silber (1) (Abbildung 123)	Z1	Ag 3.91	KEINE 6.3 ± 0.37 (Verdünnung 1:2)	KEINE
	Z5	Ag 0.41	KEINE	KEINE
	Z29	Ag 0.21	KEINE	KEINE
	Z113	Ag 0.20	KEINE	KEINE
Hydrophobierung ohne Silber (2) (Abbildung 124)	Z1	KEINE	KEINE	KEINE
	Z5	KEINE	KEINE	KEINE
	Z29	KEINE	KEINE	KEINE
	Z113	KEINE	KEINE	KEINE
Öliges Alkydharz mit Silber (3) (Abbildung 125)	Z1	Ag 0.11	KEINE	KEINE
	Z5	Ag 0.06	KEINE	KEINE
	Z29	Ag 0.06	KEINE 5.9 ± 10.96 (Verdünnung 1:2)	KEINE
	Z113	Ag 0.05	KEINE	KEINE
Alkyd/Acrylharz (4) (Abbildung 126)	Z1	IPBC 0.316 Prop. 0.278	7.4 ± 1.44	35.3 ± 5.00
	Z5	IPBC 0.363 Prop. 0.342	3.7 ± 1.89	22.3 ± 2.32
	Z29	IPBC 0.103 Prop. 0.150	KEINE	3.5 ± 0.89
	Z113	IPBC 0.019 Prop. 0.190	KEINE	KEINE
Alkydharz (5) (Abbildung 127)	Z1	IPBC 2.009	15.8 ± 1.22	53.9 ± 5.42
	Z5	IPBC 1.235	0.5 ± 0.73 29.6 ± 3.10 (Verdünnung 1:2)	27.6 ± 1.86 46.8 ± 3.42 (Verdünnung 1:2)
	Z29	IPBC 0.087	KEINE	KEINE
	Z113	IPBC 0.010	KEINE	KEINE

Tabelle 36 Hemmwirkung der Ablaufwasser aus der Freibewitterung gegenüber *Pseudokirchneriella subcapitata*

(vgl. Abbildung 128)	Regen-ereignis	Konzentration Wirkstoff im Ablaufwasser unverdünnt Ag in µg/l Biozide in mg/l	Hemmwirkung auf das Photosystem II in % (Verdünnung 1:4)	Hemmwirkung auf das Wachstum in % (Verdünnung 1:4)
Hydrophobierung mit Silber (1)	12	Ag 7.17	KEINE	KEINE
Hydrophobierung ohne Silber (2)	22	KEINE	KEINE	5.8 ± 2.70 13.7 ± 2.06 (Verdünnung 1:2)
Öliges Aklydharz (3)	23	Ag 0.37	KEINE	KEINE
Alkyd/Acrylharz (4)	1	IPBC 3.267 Prop. 4.731	25.9 ± 3.12 97.2 ± 2.41 (Verdünnung 1:2)	58.6 ± 1.46 83.4 ± 2.10 (Verdünnung 1:2)

Erläuterung zur Abbildung 128:

- Diuron standard
- Buffer-control

Die Ablaufwasser stammen aus der Freibewitterung (siehe Tabelle 36).

- Hydrophobierung mit Silber (1)
- Öliges Aklydharz mit Silber (3)
- Hydrophobierung ohne Silber (2)
- Alkyd/Acrylharz mit Biozid (4)
- Leitungswasser als Referenz

Es ist oben die Hemmung des Ablaufwassers auf das Photosystems der Algen (nach 24 h) und unten die Hemmung auf das Wachstum der Algen (nach 24 h) dargestellt.

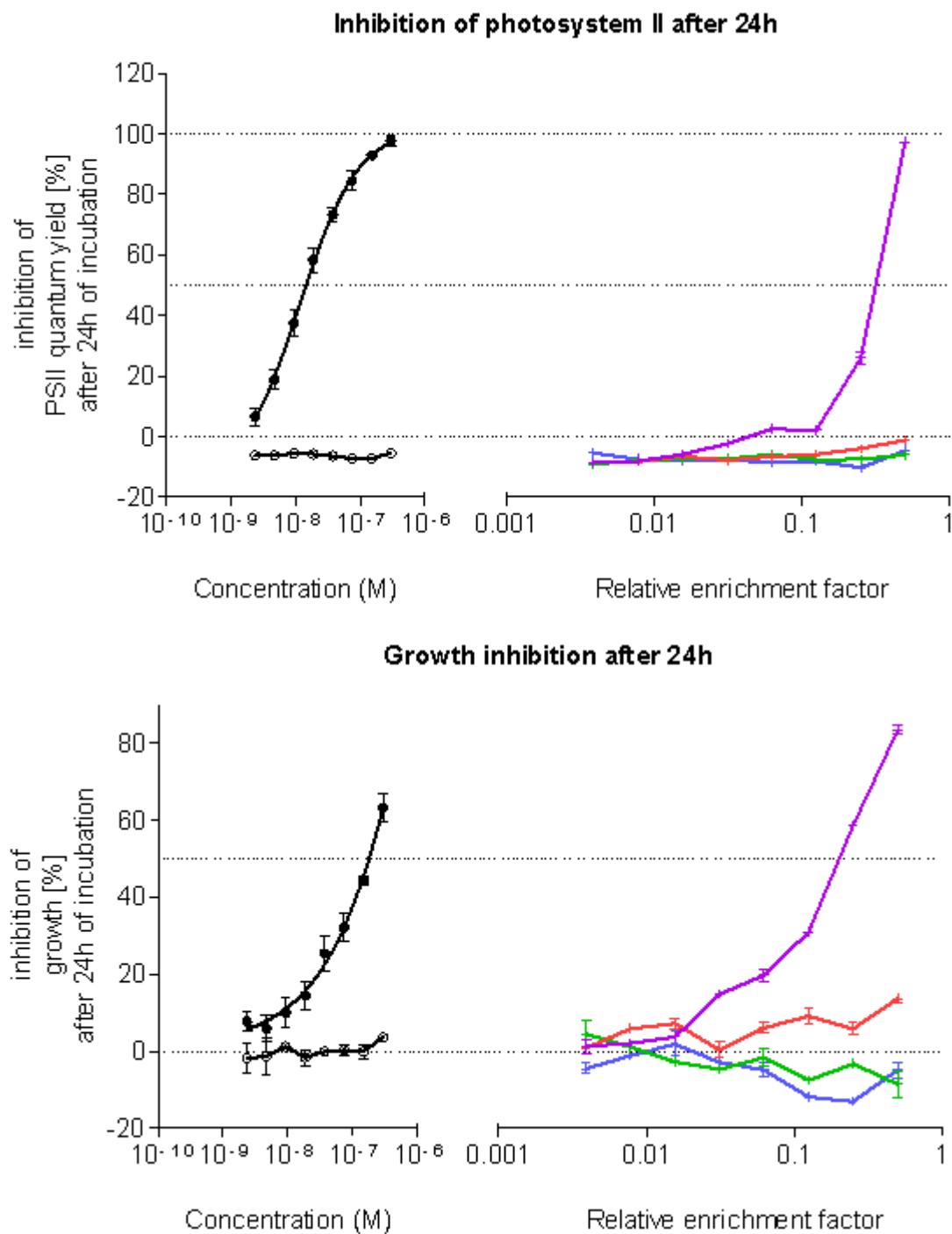


Abbildung 128 Ablaufwasser aus der Freibewitterung

Die höchsten Konzentrationen an Wirkstoffen im Ablaufwasser traten in der Freibewitterung auf. Eine der höchsten gemessenen Konzentration von Silber von 7.17 µg/l im Ablaufwasser führte bei der 1:4 Verdünnung zu keiner Hemmwirkung bei den getesteten Algen.

Die Biozide IPBC und Propiconazol im Ablaufwasser des Anstrichs (4) verursachten bei einer Verdünnung von 1:2 eine fast vollständige Hemmung der Photosystems II (97%) und des

Wachstums (83%) der Algen. Es ist wahrscheinlich, dass die entsprechend unverdünnten Ablaufwasser zu einer vollständigen Hemmung der Algen führen würden.

6.7.3 Daphnien, akute Immobilisation (OECD 202)

An diversen Ablaufwasserproben wurden akute Immobilisationstests an Süßwasserflöhen *Daphnia magna* durchgeführt. Auf diese Weise kann die akute Toxizität der Proben auf einen wichtigen Organismus der Süßwasser-Nahrungskette ermittelt werden, da sie Bakterien und Phytoplankton wie Algen in tierisches Fett umwandeln, welches dann als Nahrungsgrundlage für beispielweise Fische dient.

Alle getesteten Ablaufwasser der beiden Hydrophobierungen (1 und 2) als auch der ölichen Alkydharzbeschichtung mit Silber (3) zeigten keine toxische Wirkung auf die Daphnien.

Die beiden Anstriche mit herkömmlichen Bioziden (4 und 5) wirkten toxisch auf die getesteten Daphnien.

Die Ergebnisse sind für das Alkyd/Acrylharz mit IPBC und Propiconazol (4) in Abbildung 129 und für das Alkydharz mit IPBC (5) in Abbildung 130 dargestellt.

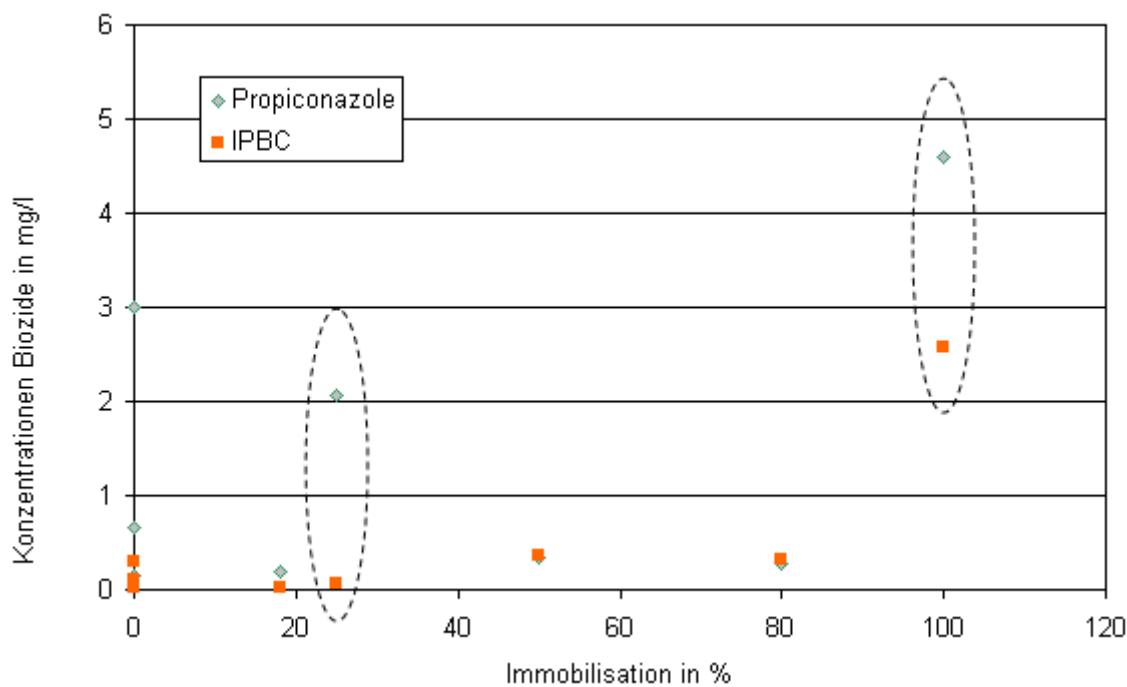


Abbildung 129 Immobilisation der Daphnien nach 48 Stunden im Ablaufwasser des Alkyd/Acrylharzes (4)

Abbildung 129 zeigt, dass die Konzentration des IPBC's im Ablaufwasser den Grad der Immobilisation der Daphnien dominiert. Dies ist nachvollziehbar, wenn man Toxizitätsdaten beider Biozide für *Daphnia magna* (Juveniles < 24 h alt) vergleicht:

IPBC:

- 24 h LC₅₀ = 1.419 mg/l (Szenasy 1999)
48 h EC₅₀ = 0.160 mg/l (EC 2008)
48 h EC₅₀ = 0.956 mg/l (EPA 1997)

PBC:

- 48 h EC₅₀ = 60.0 mg/l (EC 2008)

Propiconazol:

- 48 h LC₅₀ = 5 mg/l (Kast-Hucheson et al. 2001)
48 h LC₅₀ = 10.2 mg/l (EC 2007)

Die höchsten Konzentrationen an IPBC im Ablaufwasser des Alkyd/Acrylharzes (4) wurden in den ersten drei Regenereignissen gemessen (vgl. Tabelle 21). Die IPBC Konzentrationen lagen mit 3.267 mg/l (1. Regenereignis) bis 2.565 mg/l (3. Regenereignis) weit über den in der Literatur genannten EC₅₀ Werten. Das getestete Ablaufwasser des dritten Regenereignisses führte erwartungsgemäss zu einer vollständigen Immobilisation der Daphnien (Tabelle 37).

Tabelle 37 Hemmwirkung der Ablaufwasser aus der Freibewitterung gegenüber *Daphnia magna*

	Regen- ereignis	Konzentration Wirkstoff im Abla- wasser unverdünnt Ag in µg/l Biozide in mg/l	Immobilisation der Daphnien in % (unverdünnt) *
Hydrophobierung mit Silber (1)	1	Ag 21.08	< 10
Hydrophobierung ohne Silber (2)	1	KEINE	< 10
Öliges Alkydharz (3)	11	Ag 0.34	< 10
Alkyd/Acrylharz (4)	3	IPBC 2.565 Prop. 4.601	100
	18	IPBC 0.295 Prop. 3.004	< 10
	22	IPBC 0.060 Prop. 2.074	25
	24	IPBC 0.001 Prop. 2.596	< 10

Tabelle 38 Hemmwirkung der Ablaufwasser aus der künstlichen Bewitterung gegenüber *Daphnia magna*

	Zyklus	Konzentration Wirkstoff im Ablaufwasser unverdünnt		Immobilisation der Daphnien in % (unverdünnt) *
		Ag in µg/l	Biozide in mg/l	
Hydrophobierung mit Silber (1)	Z1	Ag	3.91	< 10
	Z5	Ag	0.41	< 10
Hydrophobierung ohne Silber (2)	Z1	KEINE		< 10
	Z5	KEINE		< 10
Öliges Alkydharz mit Silber (3)	Z1	Ag	0.11	< 10
	Z5	Ag	0.06	< 10
Alkyd/Acrylharz (4) (Abbildung 129)	Z1	IPBC	0.316	80
		Prop.	0.278	
	Z5	IPBC	0.363	50
		Prop.	0.342	
	Z29	IPBC	0.103	< 10
		Prop.	0.150	
Alkydharz (5) (Abbildung 130)	Z1	IPBC	2.009	100
	Z5	IPBC	1.235	100
	Z29	IPBC	0.087	75
	Z113	IPBC	0.010	< 10

* Proben, bei denen eine Hemmwirkung <10 beobachtet wurde, können lt. Prüfbericht der BMG als nicht toxisch angesehen werden.

Auch bei den Ablaufwassern der künstlichen Bewitterung führten IPBC Konzentrationen > 1 mg/l zu einer vollständigen Immobilisation der Daphnien (Tabelle 38).

Beim Ablaufwasser des Alkydharzes (5) trat bereits bei einer IPBC Konzentration von 0.087 mg/l eine 75% Hemmwirkung auf, während beispielsweise eine 0.103 mg/l Konzentration im Ablaufwasser des Alkyd/Acrylharzes (4) keine Wirkung zeigt. Dies weist wieder darauf hin, dass im Ablaufwasser der Beschichtung (5) zusätzlich zum gemessenen IPBC auch die nicht quantifizierten Mengen an OIT und DOIT starke Wirkung zeigten. Gegenüber Krustentieren und Fischen sind diese Wirkstoffe dominant im Vergleich zu IPBC (vgl. Kap. 6.7).

Es scheint Unterschiede zwischen den Ablaufwässern der Freibewitterung und denen der künstlichen Bewitterung des Alkyd/Acrylharzes (4) zu geben. Bei den Proben aus der künstlichen Bewitterung führten IPBC Konzentrationen von 0.3 mg/l bis 0.4 mg/l zu einer 50% bis 80%igen Immobilisation der Daphnien. Bei den Regenwasserproben verursachte die Probe mit

knapp 0.3 mg/l IPBC bei den Daphnien dagegen keine toxische Reaktion. Eventuell ist die Zusammensetzung des Leitungswassers im Vergleich zum Regenwasser ein zusätzlicher Stressfaktor für die Daphnien, auch wenn sich bei den Referenzwasserproben (Leitungswasser) selbst keine akut toxische Wirkung auf die Daphnien beobachten liess.

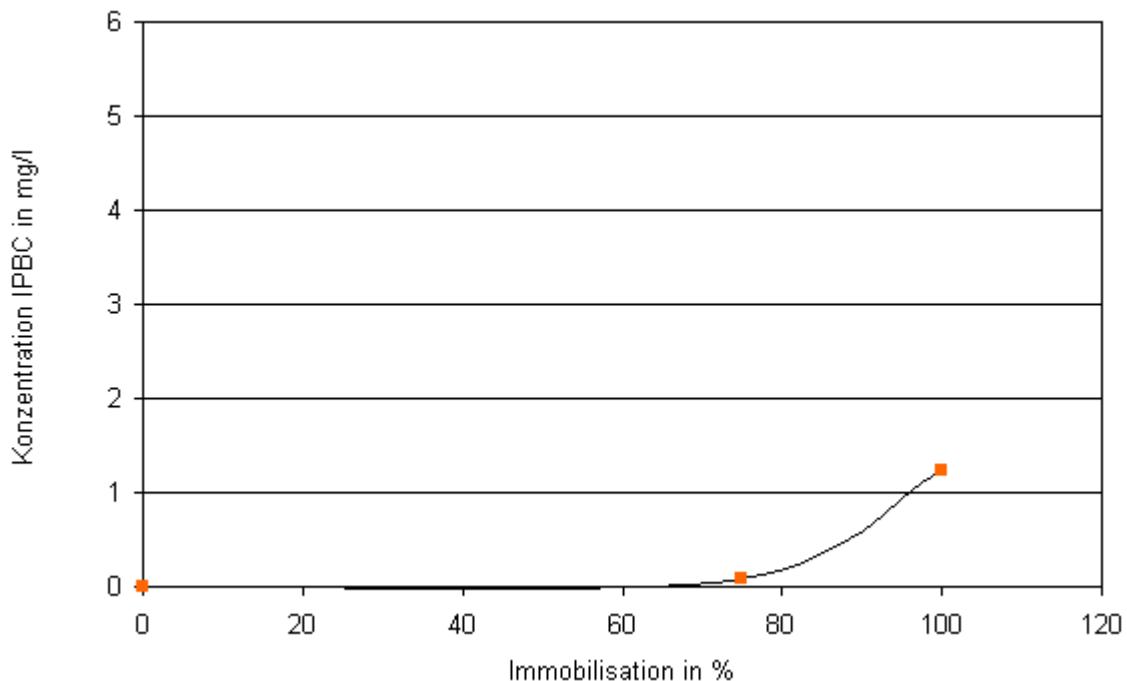


Abbildung 130 Immobilisation der Daphnien nach 48 Stunden im Ablaufwasser des Alkydharzes
(schwarze Trendlinie: Werte aus KB-A)

Abbildung 130 zeigt die Immobilisation der Daphnien im Ablaufwasser der künstlich bewitterten Alkydharzbeschichtung mit IPBC. Auch hier liess sich ein sehr ähnlicher Trend wie bei den Proben der Alkyd/Acrylharzbeschichtung beobachten.

Eine 75%ige Immobilisation der Daphnien trat bereits bei einer IPBC Konzentration von weniger als 0.1 mg/l auf, was unter den in der Literatur genannten EC₅₀ Werten von 0.16 mg/l bis 0.96 mg/l liegt.

7 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- Alle Beschichtungen waren im Ausgangszustand hydrophob eingestellt, das heisst stark wasserabweisend. Das Abperlverhalten aller Beschichtungen änderte sich nur unwesentlich während der einjährigen Freibewitterung bzw. der einmonatigen künstlichen Bewitterung.
- Die Hydrophobierungsmittel auf Silanbasis waren nicht filmbildend. Die Eindringung der getesteten Produkte war sehr gering und betrug lediglich ein bis zwei Zellreihen tief ins Holz.
- Die Hydrophobierungsmittel auf Silanbasis reduzierten die Wasserdampfaufnahme des Holzes nicht. Auch die Wasseraufnahme nach 72 h Wasserlagerung war im Neuzustand nur ca. 15% geringer als bei unbehandelter Fichte; und bei bewitterten Proben vergleichbar mit unbehandelter Fichte.

Die filmbildenden Anstriche dagegen boten einen gewissen Schutz vor Flüssigwasser als auch vor Wasserdampf.

- Die Wirkstoffgehalte an herkömmlichen organischen Bioziden in den entsprechenden Anstrichen entsprachen den Angaben auf den Sicherheitsdatenblättern.

Nanosilber wurde mengenmässig nicht im Sicherheitsdatenblatt bzw. Technischem Merkblatt ausgewiesen. Die analysierten Mengen in den Anstrichen waren mit <50 ppm Silber gering und lagen damit weit unter dem in der Literatur oft genannten Wert von ca. 100 ppm.

- Die Ergebnisse der Wirksamkeitstests an den Anstrichoberflächen mit Nanosilber decken sich mit den Ergebnissen anderer Studien (Plaschkies et al. 2010). Die verwendeten Konzentrationen von Nanosilber in Anstrichen von < 50 ppm zeigten keine ausreichend schützende Wirkung gegen einen Befall durch Schimmelpilze, Bläue oder Algen. Selbst im Neuzustand wurden in den Labortests die Oberflächen mit Nanosilber von den getesteten Mikroorganismen besiedelt.

An den Proben in der Freibewitterung konnte spätestens nach einem Jahr ein Befall festgestellt werden.

Nach zwei Jahren Freibewitterung waren die Hydrophobierung mit Silber und diejenige ohne Silber in gleichem Masse durch Mikroorganismen befallen und optisch vergleichbar mit einer unbehandelten Fichtenfassade.

- Der stark hydrophobe Charakter der Anstriche scheint an vertikalen Flächen den Befall durch Mikroorganismen zeitlich zu verzögern. Bei den in diesem Projekt getesteten Anstrichen (1) und (2) um etwa ein Jahr. Der Befall wird jedoch längerfristig nicht verhindert, und erscheint dann bei Auftreten sehr fleckig.

- Die Schutzwirkung der herkömmlichen Biozide gegen die getesteten Mikroorganismen war erwartungsgemäß gut, sowohl in der Freibewitterung als auch bei den Labortests. Obwohl nach einem Jahr Freibewitterung bereits sämtliches IPBC aus der Lasur, als auch reichlich 1/3 Propiconazol aus der Grundierung entwichen war, war die Beschichtung immer noch befallsfrei.
- In der Freibewitterung folgten die aufgefangenen Ablaufwassermengen tendenziell der Regenmenge. Bei einer jährlichen Regenmenge von knapp 1000 mm sind nur maximal 2.5% der pro m² gefallenen Regenmenge über 1 m² der vertikalen Fassade abgelaufen. Je hydrophober der Charakter einer Oberfläche, desto weniger Regenwasser lief über die Fassade ab.
- Die Beregnung während einer einmonatigen künstlichen Bewitterung stellt eine extreme Beanspruchung dar, die selbst bei langen Standdauern einer Fassade nicht annähernd erreicht wird. Die Wassermengen sind sehr hoch, verglichen mit der Freibewitterung. Die Ruhezeiten, in denen die Fassade nass ist und Biozide an die Oberfläche diffundieren können, sind dagegen sehr kurz. Es ist daher fraglich, ob diese Methodik für die Beurteilung des ‚Auslaugverhaltens‘ von Bioziden geeignet ist.
- Partikuläres Nanosilber scheint in der getesteten Silan-Matrix sehr gut fixiert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Silber in der gleichen Größenordnung abgewittert wird, wie der Rest der Beschichtung. Während nach einem Jahr Freibewitterung nahezu die gesamte Schicht abgewittert war, waren nach der künstlichen Bewitterung nur geringe Schichtdickenverluste zu verzeichnen.
- Die Restgehaltbestimmungen an Silber im Holz und der Beschichtung ergaben, bis auf eine Ausnahme, wesentlich höhere Verluste, als die entsprechenden Untersuchungen der Ablaufwasser.
- Das analysierte Silber im Ablaufwasser der Freibewitterung lag weder in partikulärer noch in ionisch verfügbarer Form vor. Es ist wahrscheinlich, dass die Silber-Nanopartikel Ionen abgeben, die bereits auf der Fassadenoberfläche, oder später im Ablaufwasser mit Schwefelverbindungen aus der Umgebung zu Silbersulfid oxidieren. Während der künstlichen Bewitterung können verfügbare Silberionen mit Chloriden im Leitungswasser reagieren und somit ebenfalls gebunden werden.
- IPBC, welches in der Lasur als Filmschutz eingesetzt wird, konnte nach einem Jahr Freibewitterung in der Beschichtung nicht mehr nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass im Ablaufwasser gesamthaft nur bis 2% des ursprünglich vorhandenen Biozids wiedergefunden

wurden, deutet darauf hin, dass IPBC bereits in der Beschichtung bzw. auf der Fassadenoberfläche zu wesentlich weniger toxischem PBC abgebaut wird.

- IPBC, sowohl als Filmschutz als auch als Holzschutz in der Lasur, wurde durch die einmonatige künstliche Bewitterung zu 85% bis 95% aus der Beschichtung ausgewaschen. Im Ablaufwasser konnten wieder, wie schon in der Freibewitterung, nur sehr geringe Mengen des Biozides nachgewiesen werden.
- Propiconazol, als Holzschutzmittel in der Grundierung eingesetzt, diffundierte relativ konstant während der Freibewitterung an die Oberfläche. Nach einem Jahr Freibewitterung konnten noch ca. $\frac{2}{3}$ der ursprünglichen Menge an Biozid in der Beschichtung nachgewiesen werden.

Während der künstlichen Bewitterung diffundierten grössere Mengen an Biozid an die Oberfläche. Ein Hauptgrund hierfür könnte die permanente Durchfeuchtung des Holzes sein. Vor allem bei der Bewitterung ohne Lichtstrahlung, bei der die Abtrocknung des Holzes zwischen den Beregnungsphasen am geringsten ist, konnten am Ende der einmonatigen Bewitterung nur noch ca. $\frac{1}{4}$ der Ausgangsmenge an Biozid im Anstrich wiedergefunden werden.

Im den Ablaufwassern konnte gesamthaft nur ca. 1% der Ausgangsmenge an Biozid nachgewiesen werden. Da sich Propiconazol laut Fachliteratur nicht so schnell abbaut, war dieses Ergebnis überraschend.

- Die Bewitterungsversuche haben gezeigt, dass grössere Wassermengen nicht zwingend zu entsprechend höheren Auswaschverlusten der Biozide führen. Obwohl bei der künstlichen Bewitterung im Vergleich zur Freibewitterung mehr als die 1000-fache Wassermenge über die Fassaden lief, wurde aus der Lasur weniger IPBC ausgewaschen. Beim Propiconazol (Grundierung) führten die wesentlich höheren Wassermassen maximal zu einer Verdopplung der Auswaschung.

Eine ständige Durchfeuchtung der Beschichtung und ausreichende Diffusionszeiten führen auch bei geringeren Regenmengen zu entsprechend hohen Auswaschungen.

- Es war jeweils eine grosse Diskrepanz zwischen den Biozidgehalten im Ablaufwasser und den Restgehaltbestimmungen an Biozid im Anstrich/Holz zu verzeichnen. Die Verluste aufgrund der Restgehaltbestimmungen waren wesentlich höher als die Verluste basierend auf den Ablaufwasserdaten.
- Restgehaltbestimmungen im Holz geben generell ein genaueres Bild darüber, wie viel Wirkstoffe während der Nutzung/Bewitterung in die Umwelt gelangt sind. Analysen der Ablaufwasser zeigen dagegen, in welcher Form die Wirkstoffe in die Umwelt gelangen. Für eine Abschätzung der möglichen Umweltwirkungen sollten beiden Parameter erhoben werden.

- Ablaufwasser der silberhaltigen Beschichtungen zeigten keine hemmende Wirkung gegenüber *Daphnia Magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata* und *Vibrio fischeri*. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen, dass Silber im Ablaufwasser nicht als frei verfügbare Ionen vorliegt, sondern wahrscheinlich in Form von Silbersulfid oder Silberchlorid. *Daphnia magna* beispielsweise reagiert sehr sensitiv auf Silberionen, zeigt jedoch kaum eine Wirkung gegenüber Silbersulfid im Wasser (Hund-Rinke et al. 2008). Ein gleiches Verhalten ist auch von Algen bekannt, die sehr sensitiv auf Silberionen reagieren, jedoch nicht auf gebundenes Silber (Navarro et al. 2008).
- Ablaufwasser der biozidhaltigen Beschichtungen zeigten, abhängig von der Konzentration an Biozid, unterschiedlich stark hemmende Wirkung gegenüber *Daphnia Magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata* und *Vibrio fischeri*. Gegenüber den Algen war jeweils eine stärkere Hemmung des Wachstums im Vergleich zur Hemmung des Photosystems II zu beobachten. Beim Alkyd/Acrylharz mit IPBC und Propiconazol (4) müssen die Ablaufwasser der ersten drei bis vier Regenereignisse aus der Freibewitterung sowie die Ablaufwasser der ersten drei Tage in der künstlichen Bewitterung als kritisch angesehen werden.
Beim Alkydharz mit IPBC und OIT/ DOIT (5) sind die Ablaufwasser der ersten Woche der künstlichen Bewitterung als kritisch zu bewerten. (Freibewitterung wurde nicht durchgeführt)
- Der Einsatz von Ag-NP als Biozidersatz (Konz. <50 ppm) in Fassadenbeschichtungen zeigte unter den untersuchten Bedingungen nicht die gewünschte Schutzwirkung. Andererseits konnten keine negativen Einflüsse auf die aquatische Umwelt festgestellt werden, da das Silber nicht in seiner freien, toxischen Form im Ablaufwasser verfügbar war, sondern vermutlich als ungiftiges Silbersulfid bzw. -chlorid. Ein Einsatz für den untersuchten Anwendungszweck scheint nur dann sinnvoll, wenn zukünftig eine relevante Schutzwirkung erzielt werden kann.
- Die in den untersuchten Beschichtungen eingesetzten herkömmlichen organischen Biozide IPBC und Propiconazol zeigten eine gute Schutzwirkung gegenüber typischen Mikroorganismen. Da beide Biozide im Ablaufwasser nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten und nur die Ablaufwasser der ersten drei bis vier Regenereignisse als toxisch einzustufen sind, scheint der Einsatz in Beschichtungen für exponierte Holzfassaden aus umweltrelevanter Sicht vertretbar.
Verbesserungswürdig scheint hier jedoch eine noch bessere Fixierung der Biozide und somit eine langsamere, kontrollierte Freisetzung der Biozide aus der Beschichtung.

8 Literatur

- Andexlinger, J. (2006). "Materialpräferenzen im Bauprozess." *Schweizer Holz-Zeitung* **2006**(24): 7-8.
- Anonymous (1994). Second data evaluation on IPBC (2) use in wood preservation post approval data requirements. York, Department for Environment, Food and Rural Affairs - Pesticide Safety Directorate.
- Balbus, J.M., K. Florini, et al. (2007). "Protecting workers and the environment: An environmental NGO's perspective on nanotechnology." *Journal of Nanoparticle Research* **9**(1): 11-22.
- BAM (2011). INS Abschlussbericht 2010 Auswaschung prEN 16105, NA 002 Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen.
- Behra, R. and H. Krug (2008). "Nanoeotoxicology: Nanoparticles at large." *Nat Nano* **3**(5): 253-254.
- Bhakdi, S. (1986). "Schädigung von Zellmembranen durch Proteine: Ein neues Konzept in der Biologie." *Spiegel der Forschung* **03** (1986) H. 3: 36-39.
- Bjurman, J. (1995). Leaching of components from water-borne paints and fungitoxic effects. IRG/WP 95-20062, 95-05-11/16 Helsingør; Denmark.
- Boxall, A.B.A., K. Tiede, et al. (2007). "Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health?" *Nanomedicine* **2**: 919-927.
- Burkhardt, M. (2006). "Einsatz von Bioziden in Fassaden." *Applica* **2006**(12): 8-14.
- Burkhardt, M. (2009). Nanosilber in Fassadenbeschichtungen. Duebendorf (CH), Eawag/Empa
- Burkhardt, M., T. Kupper, et al. (2005). "Biozide in Fassadenbeschichtungen - Auswaschung mit Folgen." *COVISS*(7): 6-9.
- Duran, N., P.D. Marcato, et al. (2009). "Ecosystem protection by effluent bioremediation: silver nanoparticles impregnation in a textile fabrics process." *Journal of Nanoparticle Research* **online 04 March 2009**.
- EC (2007). Propiconazole (PT 8) - Assessemment Report, Standing Committee on Biocidal Products.
- EC (2008). IPBC (PT 8) - Assessment Report, Standing Committee on Biocidal Products.
- EPA (1997). IPBC - Reregistration Eligibility Decision, EPA 738-R-97_003.
- Fabrega, J., S.N. Luoma, et al. (2011). "Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment." *Environment International* **37**(2): 517-531.
- Gaiser, B.K., A. Biswas, et al. (2011). "Effects of silver and cerium dioxide micro- and nano-sized particles on Daphnia magna." *JEM Journal of Environmental Monitoring* **13**(5): 1227-1235.
- Hermann, A., P. Küppers, et al. (2009). Sichere Verwendung von Nanomaterialien in der Lack- und Farbenbranche - Ein Betriebsleitfaden. Wiesbaden, Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung: 48.
- Hund-Rinke, K., F. Marscheider-Weidemann, et al. (2008). Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau (D): 100.
- Jiang, J., G. Oberdörster, et al. (2009). "Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies." *Journal of Nanoparticle Research* **11**(1): 77-89.
- Kaegi, R., B. Sinnet, et al. (2010). "Release of silver nanoparticles from outdoor facades." *Environmental Pollution* **158**(9): 2900-2905.
- Kaegi, R., A. Ulrich, et al. (2008). "Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment." *Environmental Pollution* **156**(2): 233-239.
- Kast-Hucheson, K., C.V. Rider, et al. (2001). "The fungicide propiconazole interferes with embryonic development of the crustacean Daphnia magna." *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**(3): 502-509.
- Kemper, M. (2008). Umweltexposition von biozidem Silber aus Produkten. *Institut für Wasser und Gewässerentwicklung*, Universität Karlsruhe: 108.
- Köhler, S. (2002). Bestimmung der Bioverfügbarkeit von Kupfer und Zink in Böden mit der Methode DGT, Institut für terrestrische Ökologie der ETH Zürich. **Diplomarbeit**.
- Kvitek, L., A. Panacek, et al. (2008). "Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs)." *Journal of Physical Chemistry C* **112**(15): 5825-5834.
- Lindner, W. (1998). Filmkonservierungsmittel - Verhalten in Aussenbewitterung und im Laborexperiment. 24. FATIPEC Kongress, Interlaken
- Marambio-Jones, C. and E.M.V. Hoek (2010). "A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment." *Journal of Nanoparticle Research* **12**(5): 1531-1551.
- Morones, J.R., J.L. Elechiguerra, et al. (2005). "The bactericidal effect of silver nanoparticles." *Nanotechnology* **16**(10): 2346-2353.

- Mueller, N.C. and B. Nowack (2008). "Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment." *Environmental Science & Technology* **42**(12): 4447-4453.
- Müller, C. (2006). Ermittlung- und Berechnung des Eintrages von Schwermetallen in Fließgewässer - Probennahme mittels DGT-Methode und automatischem Probenahmesystem, Diplomarbeit HEVs Sion.
- Musee, N., M. Thwala, et al. (2011). "The antibacterial effects of engineered nanomaterials: implications for wastewater treatment plants." *Journal of Environmental Monitoring* **13**(5): 1164-1183.
- Navarro, E., F. Piccapietra, et al. (2008). "Toxicity of Silver Nanoparticles to Chlamydomonas reinhardtii." *Environmental Science & Technology* **42**(23): 8959-8964.
- Nowack, B. (2010). "Nanosilver Revisited Downstream." *Science* **330**(6007): 1054-1055.
- Oberdörster, G., E. Oberdörster, et al. (2005). "Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles." *Environmental Health Perspectives* **113**(7): 823-839.
- Park, J., B.K. Kwak, et al. (2009). "Characterization of exposure to silver nanoparticles in a manufacturing facility." *Journal of Nanoparticle Research* **11**(7): 1705-1712.
- Plaschkies, K., K. Jacobs, et al. (2010). "Alternative Wirkstoffe für Holzschutzmittel." *Holz-Zentralblatt* **2010**(15): 376-377.
- Raffi, M., F. Hussain, et al. (2008). "Antibacterial characterization of silver nanoparticles against E. coli ATCC-15224." *Journal of Materials Science & Technology* **24**(2): 192-196.
- Samberg, M.E., P.E. Orndorff, et al. (2011). "Antibacterial efficacy of silver nanoparticles of different sizes, surface conditions and synthesis methods." *Nanotoxicology* **5**(2): 244-253.
- Schoknecht, U., W. Horn, et al. (2002). Biozidemissionen aus Materialien. Berlin, BAM: 256.
- Sepeur, S. (2008). *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*. Hannover, Vincentz Network.
- Som, C., P. Wick, et al. (2011). "Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings." *Environ Int* (2011), doi:10.1016/j.envint.2011.02.013.
- Szenasy, E. (1999). Assessing the potential impact of the antisapstain chemicals, DDAC and IPBC, in the Fraser River. Vancouver, Environmental Conservation Branch - Aquatic and Atmospheric Sciences Division.
- Vasiliev, A.N., E.A. Gulliver, et al. (2009). "Highly dispersible polymer-coated silver Nanoparticles." *Surface & Coatings Technology* **2009**(203): 2841-2844.
- Vertelov, G.K., Y.A. Krutyakov, et al. (2008). "A versatile synthesis of highly bactericidal Myramistin (R) stabilized silver nanoparticles." *Nanotechnology* **19**(35).
- Volkmer, T. and F.M.R. Schwarze (2008). "Diffusion behavior of IPBC in water based coatings on wooden facades." *Holz Als Roh-Und Werkstoff* **66**(3): 181-189.
- Wiesner, M.R., G.V. Lowry, et al. (2006). "Assessing the risks of manufactured nanomaterials." *Environmental Science & Technology* **40**(14): 4336-4345.
- Wijnhoven, S.W.P., W.J.G.M. Peijnenburg, et al. (2009). "Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment." *Nanotoxicology* **3**(2): 109-138.
- Zhang, Y., H. Peng, et al. (2008). "Facile preparation and characterization of highly antimicrobial colloid Ag or Au nanoparticles." *Journal of Colloid and Interface Science* **325**: 371–376.
- Zuleeg, S., M. Burkhardt, et al. (2010). Charakterisierung und Bilanzierung von Silberpartikeln in Abwasserreinigungsanlagen. Report Eawag Dübendorf (CH), BAFU, AWEL. **PEAK V30/10**.